

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department für Lebensmittel und Ernährung
Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie

Quantifizierung von kurz- und mittelkettigen Chlorparaffinrückständen in ausgesuchten fetthaltigen Lebensmitteln

Majlinda Lahaniatis

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. K.-H. Engel

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. Parlar
2. apl.-Prof. Dr. A. Görg
3. apl.-Prof. Dr. S. Nitz

Die Dissertation wurde am 27.02.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung
und Umwelt am 26.04.2001 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis September 2000 am Institut für Lebensmitteltechnologie und Analytische Chemie der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie in Freising-Weihenstephan unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. H. PARLAR angefertigt. Bei ihm möchte ich mich für die interessante Themenstellung und die stete wissenschaftliche Betreuung ganz herzlich bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. A. GÖRG und Prof. Dr. S. NITZ für das Interesse und die Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau Dr. D. ANGERHÖFER, Frau Dr. G. PESTLIN, Frau Dr. U. DÖRFLER, Herrn P. REITMEIR und Frau S. GOECKE für viele fachliche Diskussionen, Ratschläge und für die Ermutigung zu dieser Arbeit.

Desgleichen gilt mein Dank Herrn Dr. M. COELHAN für die ständige Diskussionsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit. Außerdem bin ich Herrn Dr. E. RACHOR und Herrn Dr. KARL für die Überlassung der biologischen Proben zu Dank verpflichtet. Ferner möchte ich den Angehörigen der MS-Abteilung für die angenehme Zusammenarbeit und Herrn K. SCHOLZ für die Anfertigung spezieller Glasgeräte für die Säulenchromatographie danken.

Herrn W. BERGHEIM danke ich sehr herzlich dafür, daß er sich immer um die schnelle Lösung technischer Probleme bemüht hat. Ohne seine Unterstützung hätte diese Arbeit kaum in der vorliegenden Form fertiggestellt werden können.

Bei meinen Laborkollegen Herrn Dr. F. OTTO, Frau Dr. M. JÜRGENS, Herrn Dr. M. KLEIN, Herrn Dr. F. BEHRE und Herrn K. RECHTENBACH, sowie allen Angehörigen des Lehrstuhls für Chemisch-Technische Analyse und Chemische Lebensmitteltechnologie bedanke ich mich für die stets freundlichen Hilfestellungen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Mann, Dr. E. LAHANIATIS, für seine seelische Unterstützung, für seine Hilfe und für seine Geduld.

Nicht zuletzt danke ich allen, die darüber hinaus in vielfältiger Weise zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Ne kujtim te nenes sime te dashur
In Erinnerung an meine liebe Mutter

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE	IV
1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2 THEORETISCHER TEIL	5
2.1 Herstellung und Zusammensetzung von polychlorierten <i>n</i>-Alkanen (PCA)	6
2.1.1 Charakterisierung und Nomenklatur der technischen Produkte	11
2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften	14
2.1.3 Reinheit bzw. thermische Stabilität von handelsüblichen PCA-Formulierungen	17
2.1.4 Anwendungsprofile und Produktionshöhe	18
2.2 Vorkommen und Verhalten von PCA in der Umwelt	20
2.2.1 Eintragsquellen und Ausbreitungswege	20
2.2.2 Eintrag und Transportvorgänge	21
2.2.3 Umwandlungs- bzw. Abbaureaktionen unter Umweltbedingungen	23
2.2.3.1 Abiotische Umwandlungsreaktionen	23
2.2.3.2 Biotische Prozesse	24
2.2.4 Anreicherungsphänomene und Bioakkumulation	27
2.2.5 PCA-Rückstände in der Umwelt	30
2.2.5.1 PCA-Rückstände in der Atmosphäre	30
2.2.5.2 PCA-Konzentrationen in der Hydrosphäre	31
2.2.5.3 PCA-Rückstände in aquatischen Organismen	34
2.2.5.4 PCA-Rückstände in Vögeln, terrestrischen Säugetieren und Nahrungsmitteln	37
2.2.6 Toxikologische Aspekte	39

2.3	Angewandte analytische Methoden	42
2.3.1	Probenahme und Aufbewahrung	42
2.3.2	Aufbereitungs- und Extraktionsmethoden	42
2.3.3	Clean-up-Verfahren	44
2.3.3.1	Fettentfernung bei biologischen Extrakten	44
2.3.3.2	Trennung der PCA von interferierenden Organochlorverbindungen	45
2.3.4	Bestimmungsmethoden	48
2.3.4.1	PCA-Bestimmung mittels Gaschromatographie	48
2.3.4.2	PCA-Bestimmung mittels Massenspektrometrie	51
3	EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE	58
3.1	Materialien, Geräte und untersuchte Proben	58
3.1.1	Chemikalien	58
3.1.2	Organische Lösungs- bzw. Extraktionsmittel	58
3.1.3	Geräte und Arbeitsbedingungen	59
3.1.4	Standards	62
3.1.5	Untersuchte Proben	63
3.2	Entwicklung des Aufarbeitungsverfahrens (Clean-up)	67
3.2.1	Auswahl der Extraktionsmethode	68
3.2.2	Auswahl des Fettabtrennungsverfahrens	71
3.2.3	Simultane PCA-Extraktion und Fettentfernung	73
3.2.3.1	Wiederfindungsraten	74
3.2.4	Trennung der PCA von Organochlorinterferenzen	77
3.2.4.1	Photochemische Dechlorierung	77
3.2.4.2	Adsorptionschromatographie	82
3.2.4.2.1	Vorbereitung der Adsorbentien	82
3.2.4.2.2	PCA-Abtrennung von interferierenden COV	83
3.2.4.3	Wiederfindungsraten	87

3.2.5	Gelpermeationschromatographie und Wiederfindungsraten	89
3.2.6	Zusammenfassung des Aufarbeitungsverfahrens	92
3.2.6.1	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen	95
3.3	Bestimmung von PCA in ausgewählten fetthaltigen Umweltproben	97
3.3.1	Identifizierung und Quantifizierung mittels HRGC/ECD	97
3.3.1.1	Standards, Linearitätsbereiche und Nachweisgrenzen	97
3.3.1.2	Response- und Korrekturfaktoren	100
3.3.1.3	Analyse der Realproben und Ergebnisse	105
3.3.2	Identifizierung und Quantifizierung mittels GC/MS	110
3.3.2.1	Bestimmung mittels HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus mit Zeitfenstern	110
3.3.2.2	Analyse der Realproben und Ergebnisse	118
3.3.3	Bestimmung mittels SCGC/LRMS-ECNI	125
3.3.3.1	Analyse der Realproben und Ergebnisse	129
4	DISKUSSION	136
4.1	Zur Trennung der PCA von Organochlorinterferenzen	136
4.2	Zur Bestimmung von PCA-Rückständen in Realprobenextrakten	138
4.3	PCA-Rückstände in ausgesuchten, fetthaltigen Umweltproben	146
4.4	Ausblick	148
5	ZUSAMMENFASSUNG	150
6	LITERATURVERZEICHNIS	156
7	ANHANG	173

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

ACS	American Chemical Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
BCF	bioconcentration factor
COV	chlorierte organische Verbindungen
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
CEPA	Canadian Environmental Protection Act
CI	chemische Ionisation
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
EC	effective concentration
ECD	electron capture detector
ECNI	electron capture negative ionisation
EI	Electronenstoß-Ionisation
EPA	Environmental Protection Agency (US-Behörde)
FID	flame ionisation detector
GPC	Gelpermeationschromatographie
GC	Gaschromatographie
HPLC	high pressure liquid chromatography
HR	high resolution
i.D.	innerer Durchmesser
ISO	International Standardisation Organisation (US-Behörde)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KF	Korrekturfaktor
K_{oc}	Adsorptionskoeffizient
K_{ow}	<i>n</i>-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
KW	Kohlenwasserstoffe
LC	lethal concentration
LD	lethal dose
LOEC	lowest observed effect concentration

LLP	liquid-liquid p artitioning
LR	low r esolution
MG	M olekulargewicht
MITI	M inistry of I nternational T rade and I ndustry (Japan)
MS	M assenspektrometrie
m/z	Verhältnis der Masse zur Ladung
NCI	N egative C hemische I onisation
NOEL	n o o bserved e ffect l evel
n.n.	n icht n achgewiesen
n.u.	n icht u ntersucht
p.a.	p ro a nalysis
PAK	p olyaromatische K ohlenwasserstoffe
PCB	p olychlorierte B iphenyle
PCDD	p olychlorierte D ibenzo- <i>p</i> - d ioxine
PCDF	p olychlorierte D ibenzo- <i>p</i> - f urane
PCI	P ositive C hemische I onisation
PCP	P entachlorphenol
ppb	p arts p er b illion
ppm	p arts p er m illion
RF	R esponsefaktor
RT	r etention t ime
SD	s tandard d eviation
SC	S äulenchromatographie
SCGC	s hort c olumn g aschromatography
SIM	s electe <i>d</i> i on m onitoring
SPE	s olid p hase e xtraction
THF	T etrahydrofuran
UV	U ltraviolett

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Jede geschlossene Gesellschaft von Organismen, deren Leben von dem anderer abhängt, stellt ein Ökosystem dar (*oikos* = griechisch Haushalt). Der Planet Erde ist ein riesiges Ökosystem – gelegentlich auch Ökosphäre genannt –, von dessen inneren Beziehungen wir immer noch wenig wissen [1]. Gerade in den letzten zweihundert Jahren ist in diesem Ökosystem dank der zahlreichen technischen Erfindungen die Zahl der Menschen stetig gewachsen; 1850 erreichte sie ihre erste Milliarde, 110 Jahre später die dritte und 1999 wurde schon die Grenze von sechs Milliarden Erdenbürgern überschritten.

Der Mensch aber ist nur eine von Millionen Arten in diesem Ökosystem, und seine Existenz hängt von der anderer Arten ab, von denen er sich ernährt, und diese sind wiederum auf viele andere Lebewesen angewiesen. Ebenso wichtig sind abiotische Faktoren, wie die Zusammensetzung der Luft, des Wassers oder des Bodens. Die Vernichtung einer beliebigen Art kann daher dem Menschen auch dann indirekt schaden, wenn er nicht unmittelbar davon betroffen ist. Desgleichen kann sich die Abnahme essentieller Stoffe oder die Ansammlung unerwünschter Substanzen in der Ökosphäre nachteilig auswirken.

Die noch immer exponentiell wachsende Weltbevölkerung benötigt zur Verbesserung ihrer Lebensqualität und zur Bekämpfung von Krankheiten oder Schädlingen immer mehr neue Rohstoffe und Industriegüter. Die damit verbundene Produktionssteigerung von chemischen Substanzen und anderen Verbrauchsgütern, deren Lagerung und Transport sowie deren Ge- bzw. Verbrauch verursachen Emissionen und Abfälle, die in die Umwelt gelangen und die Ökosphäre mit unerwünschten Chemikalien belasten. Die mangelhafte Kenntnis der Wirkungen, die Xenobiotika in lebenden Organismen entfalten, der Ausbreitungswege und der Stabilität chemischer Verbindungen in der Umwelt hat dabei im Lauf der Jahre vielfach zu erheblichen Schäden für Mensch und Natur geführt.

In der zweiten Hälfte zwanzigsten Jahrhunderts drang allmählich in das öffentliche Bewußtsein, dass dringend Maßnahmen für die Erkennung, Überwachung und Reduzierung dieser Kontaminationsquellen ergriffen werden müssen. Gegenwärtig werden weltweit umfangreiche Anstrengungen auf nationaler und internationaler Ebene für eine Verbesserung der Qua-

lität unserer Umwelt unternommen. Ein Beispiel für diese Anstrengungen sind die Bemühungen, chlororganische Verbindungen, deren nachteilige Eigenschaften seit langem bekannt sind, durch weniger schädliche Produkte zu ersetzen.

Polychlor-*n*-alkane (PCA) sind chlororganische Verbindungen, die Ende des neunzehnten Jahrhunderts entwickelt wurden. Je nach Kettenlänge und Chlorgehalt zeigen sie unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften. Bei normaler Temperatur sind sie reaktionsträge und lagerstabil. Der erste kommerzielle und zugleich bedeutende Einsatz von PCA-Gemischen war die Zubereitung von antiseptischen Lösungen des Chlorcosans während des 1. Weltkrieges [2]. Später, insbesondere während des 2. Weltkrieges, stieg die Bedeutung der PCA aufgrund der Verwendung als Brandschutzmittel erheblich an [3-5]. Genau in diesem Zeitraum entwickelten sich die Produktionszahlen in der Chlorindustrie im Allgemeinen ähnlich rasant wie die Zahlen der Weltbevölkerung. Die Produktion und der Verbrauch von Organochlorverbindungen wuchsen wegen deren hervorragenden Eigenschaften nicht nur als Pflanzenschutzmittel, sondern auch als Weichmacher und Zusatzstoffe in der Kunststoffindustrie [6].

Die großtechnische Produktion von PCA gewann jedoch erst in den letzten vierzig Jahren an Bedeutung, nachdem es auch in diesem Maßstab möglich geworden war, die geradkettigen Paraffine von den verzweigten abzutrennen und so unter normalen Bedingungen stabile Formulierungen zu erhalten [7]. Handelsübliche Produkte bestehen aus einem Gemisch von Tausenden von PCA-Komponenten mit unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Chlorierungsgrad [3,8]. Sie werden in kurz-kettige (C_{10} - C_{13}), mittellange (C_{14} - C_{17}) und lang-kettige ($C_{>17}$) PCA unterteilt. Heute stellen die PCA wegen ihrer Verwendung als primäre bzw. sekundäre Weichmacher in Kunststoffen, als Weichmacher bzw. Bindemittel in Lacken, Beschichtungen, Dichtungstoffen und Klebmassen, als Brandschutzmittel sowie als Hochdruckzusatzstoffe bei der Metallbearbeitung weltweit die größte Gruppe an chlorierten Kohlenwasserstoffen (CKW) dar, die in Westeuropa und Nordamerika produziert bzw. verwendet werden [9-11]. Sie gehören zu den letzten industriell hergestellten chlorierten organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht [12]. Es wird angenommen, dass die aktuelle Weltproduktion ca. 400 kt beträgt mit einer jährlichen Zuwachsrate von 1-2 % [13].

Aufgrund der hohen Produktionszahlen und des breiten Anwendungsmusters der PCA sowie deren Stabilität bzw. Persistenz unter Umweltbedingungen ist mit einer globalen Verteilung dieser Verbindungen in der Ökosphäre zu rechnen [14].

Die Erfahrung hat gezeigt, dass Chlororganika wie DDT, Lindan, PCP, PCBs, Toxaphen u. a. toxisch, schwer abbaubar und leicht anreicherbar sind. Inzwischen wurde eine Vielzahl dieser Stoffe verboten, aber noch immer werden zahlreiche chlorierte organische Verbindungen (COV) hergestellt und angewendet. Auch PCA sind schwer abbaubar, können sich in Lebewesen anreichern und sind für eine Anzahl von Wasserorganismen bei Konzentrationen oberhalb der Wasserlöslichkeit giftig. Vor allem die kurzkettigen PCA sind unter Testbedingungen toxisch für Fische und andere Lebewesen [12,15-22]. Deswegen laufen internationale Bemühungen, zumindest kurzkettige PCA zu verbieten; viele Länder haben einem Verbot schon zugestimmt und in einigen sind sie bereits verboten bzw. wurden in die nationalen Gefahrstoffliste aufgenommen (Niederlande, USA, Kanada) [23-25]. Diese Entwicklungen haben dazu beigetragen, dass der Schwerpunkt bei Produktion und Anwendung von PCA gegenwärtig auf den mittelkettigen Verbindungen liegt. Allerdings ist absehbar, dass auch die mittelkettigen bzw. langkettige PCA irgendwann in Produktion bzw. Anwendung beschränkt werden; entsprechende Vorschläge werden in der EU bereits diskutiert. Außerdem laufen auch von Seiten der Industrie Untersuchungen bezüglich der Entwicklung von chlorfreien Ersatzstoffen [25].

Bedingt durch die komplexe Zusammensetzung der PCA sowie durch die Schwierigkeiten, die bei ihrer Aufarbeitung bzw. Identifizierung und Quantifizierung bestehen, gibt es weltweit im Vergleich zu anderen anthropogenen Stoffen relativ wenig brauchbare Daten über PCA-Konzentrationen in der Ökosphäre.

Die Untersuchung von PCA-Konzentrationen in Umweltproben, und zwar insbesondere in fetthaltigen Lebensmitteln, erfordert wegen der komplexen Matrix und den zahlreichen möglichen Interferenzen eine umfassende Probenaufarbeitung (clean-up). Viele Autoren berichten [12,19], dass die vorhandenen Clean-up-Verfahren allgemein unspezifisch sind und dass eine Vielzahl von COV-Interferenzen, vor allem von Toxaphen, sowohl die qualitative als auch die quantitative PCA-Bestimmung verfälschen.

Andererseits gibt es weltweit noch immer keine chromatographische Methode, die zugleich einfach und spezifisch alle PCA-Komponenten nach Kettenlänge und Chlorierungsgrad abtrennt. Außerdem liefert die gaschromatographische Fraktionierung der PCA-Gemische wegen des hohen Grades an Koelutionen keine Informationen über Zahl und Zusammensetzung der Komponenten. Darüber hinaus werden in der PCA-Analytik noch immer handelsübliche PCA-Gemische als externe Standards benutzt. Da diese aber wegen der Koelution vieler Homologe und Isomere nicht quantitativ getrennt werden können, ist die Identifizierung und Quantifizierung mit diesen Gemischen, in der Regel fehlerhaft und deshalb nur in wenigen Fällen sinnvoll. Nicht zuletzt wurden die bis jetzt publizierten Konzentrationen mit unterschiedlichen analytischen Meßverfahren ermittelt und sind wegen ihrer fehlenden Vergleichbarkeit zur Abschätzung der PCA-Kontamination in der Umwelt kaum verwendbar [12].

Das oben Gesagte führt die Dringlichkeit der Verbesserung der vorhandenen Meßverfahren zur Abtrennung, Identifizierung und Quantifizierung der PCA in Umweltproben für eine objektive Bewertung der akuten Belastung der Umwelt durch diese Verbindungsgruppe vor Augen.

Die Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit ergab sich demnach wie folgt:

- Entwicklung eines selektiven und spezifischen Clean-up-Verfahrens zur Trennung der PCA von störenden Lipiden und Organochlorinterferenzen, besonders Toxaphen, in ausgewählten Proben (Fisch, Muschel, Tiefseegarnele, Fischöl, Lebertran sowie Fischfutter).
- Bestimmung von Chlorparaffinrückständen in gereinigten Realprobenextrakten mit Hilfe unterschiedlicher, unabhängiger Detektionsmethoden und verschiedener externer Standards.
- Darüber hinaus sollten die mit unterschiedlichen Bestimmungsmethoden erzielten Ergebnisse miteinander verglichen und bezüglich ihrer Umwelrelevanz bewertet werden.

2 THEORETISCHER TEIL

Die von J. B. A. DUMAS im Jahr 1840 beschriebene Chlorierung der Paraffine stellt die älteste Substitutionsreaktion der Alkane dar [26]. Die Beobachtung, dass sich Paraffine beim Behandeln mit Chlor in chlorhaltige Produkte überführen lassen, und die Erkenntnis, dass dabei pro Chloratom, das in das Molekül eintritt, ein Mol Chlorwasserstoff gebildet wird, veranlaßte DUMAS zur Aufstellung seiner Substitutionstheorie.

Nach A. W. v. HOFMANN verdankt er die Entstehung seiner Theorie einem Zufall, der im Zusammenhang mit einem abendlichen Ereignis in den Tuileries stand [26]. In den Sälen der Tuileries waren heftig reizende Dämpfe aufgetreten, die offenbar von den rußenden Flammen der brennenden Kerzen herrührten. R. BRONGNIART, der Direktor der Porzellanfabrik von Sèvres, Chemiker des königlichen Hauses Karls X, übertrug die Aufklärung dieses Vorfalls seinem Schwiegersohn DUMAS, der feststellte, dass es sich bei diesen Dämpfen um Chlorwasserstoff handelte. Dieser war entstanden, weil die in die Tuileries gelieferten Wachskerzen mit Chlor gebleicht worden waren.

Die Beobachtung, dass eine mit Chlor behandelte organische Substanz die Fähigkeit besitzt, dieses Element zu fixieren, sowie die Hinweise anderer Forscher, dass die Menge des aufgenommenen Chlors äquivalent zu der Menge des entwickelten Chlorwasserstoffs ist, half DUMAS, eine für die damalige Zeit revolutionäre Lehre zu formulieren. Sie besagte, dass Chlor in organischen Stoffen den Wasserstoff Atom für Atom ersetzen kann. Er war auch der erste Forscher, der die entscheidende Rolle des Lichtes bei der Chlorierung erkannte [26].

Systematische Studien zur Synthese von polychlorierten langkettigen Alkanen wurden erst sechzehn Jahre später von P. BOLLEY durchgeführt [27]. Bis dahin wurde von den Chemikern noch immer die Ansicht vertreten, dass höhere Paraffine sich nicht von Chlor angreifen lassen. Dagegen schrieb BOLLEY damals: „Ich glaube jetzt, dass zuerst umfassende Vorarbeiten über die Natur der Körper, die wir Paraffin zu nennen gewöhnt sind, gemacht werden müssen, ehe eine klare Einsicht in die durch Chlor hervorgebrachten Zersetzungen gewonnen werden kann“.

BOLLEY konnte zeigen, dass sich die Paraffine bei normaler Temperatur indifferent gegenüber Chlor verhalten, dass sie aber durchaus nicht beständig sind, wenn man sie durch Erwärmen in den flüssigen Zustand überführt und Chlor durchleitet. Er erhielt bei seinen Umsetzungen dickflüssige, bei Zimmertemperatur nicht mehr erstarrende Öle. Bei fortlaufendem Einleiten von Chlor konnte er ein Paraffin mit etwa 62 % Chlor gewinnen. Es handelte sich um einen wasserhellen, amorphen Körper, der im Wasser untersank. Er nannte ihn „Chloraffin“. Den synthetisierten Verbindungen gab er die empirische Formel $C_xH_{n-x}Cl_x$. Wegen des Anstiegs der Viskosität mit zunehmendem Chlorgehalt war es ihm damals nicht möglich, chlorierte Paraffine mit mehr als 62 % Chlor herzustellen. Er nahm aber bereits an, dass die Produkte fest sein würden, wenn diese Grenze überschritten werden könnte [26].

In den nächsten Jahrzehnten wuchsen die Kenntnisse über die chlorierten Paraffine und den Einfluss der Syntheseparameter auf die Eigenschaften dieser Verbindungen [28-31]. Die großtechnische Produktion chlorierter langkettiger Paraffine gewann jedoch erst in den letzten vierzig Jahren an Bedeutung, nachdem es auch in diesem Maßstab möglich geworden war, die geradkettigen Paraffine von den verzweigten abzutrennen [7].

2.1 Herstellung und Zusammensetzung von polychlorierten *n*-Alkanen (PCA)

Die Chlorierung von Paraffinen kann im allgemeinen photochemisch, thermisch oder katalytisch durchgeführt werden. Großtechnisch wird heute weltweit die thermische Chlorierung bevorzugt [32]. Die hierfür eingesetzten langkettigen *n*-Alkane werden fast ausschließlich aus Erdölfraktionen gewonnen. Die Chlorierung erfolgt in chlorresistenten Gefäßen bei erhöhter Temperatur (80-100 °C) nach der allgemeinen Reaktion:

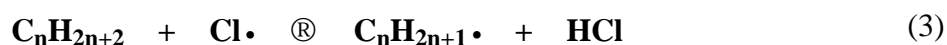


Der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor ist noch immer die präparativ wichtigste radikalische Substitutionsreaktion, die als typische Kettenreaktion abläuft [9]. Die einzelnen Schritte sind folgende:

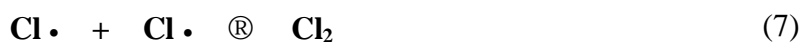
Startreaktion: Die Bildung von Chlorradikalen erfolgt durch Einwirken von thermischer Energie bzw. UV-Licht.



Kettenfortpflanzungsreaktionen: Die durch thermische Dissoziation bzw. UV-Licht erzeugten Chloratome besitzen genügend Energie, um eine Reaktion mit den normalerweise unreaktiven *n*-Alkanen auszulösen. Dabei greifen die elektronenarmen Chlorradikale bevorzugt Stellen hoher Elektronendichte an, so dass die Chlorierung geradkettiger Alkane bevorzugt an den Methylengruppen erfolgt. Das Verhältnis der relativen Reaktivitäten der CH-Bindungen gegenüber Chloratomen bei 25 °C (Flüssigphase) beträgt 1:3,35:4,43 (primär:sekundär:tertiär) [26]. Der Reaktionsverlauf lässt sich durch eine Kette von Reaktionen beschreiben und verläuft folgendermaßen:



Abbruchreaktionen: Die wichtigsten Kettenabbruchreaktionen sind Rekombinationen und Disproportionierungen der Radikalträger ($\text{R} \cdot$, $\text{Cl} \cdot$) [33].



Zur Herstellung flüssiger PCA wird Chlorgas bei 80-100 °C in das flüssige, langkettige *n*-Paraffin geleitet und dieses bis zum gewünschten Chlorgehalt umgesetzt. Bei festen PCA

(Kettenlänge > 17, Chlorgehalt ca. 70 %) werden die langkettigen *n*-Paraffine geschmolzen oder in CCl₄ gelöst. Die Reaktion wird dann durch Einleiten von Chlor in Gegenwart von UV-Licht oder durch zugesetztes Peroxid gestartet [34]. UV-Licht ist besonders wirksam und gestattet die Durchführung der Reaktion bei relativ niedrigen Temperaturen [5,32,35].

Eine andere einfache Methode der Chlorierung von Paraffinen ist die Umsetzung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Ketteninitiatoren [28]. Die Chlorierung mit Sulfurylchlorid ist selektiver als die mit elementarem Chlor und wurde bevorzugt zur Herstellung von ¹⁴C-markierten PCA höherer spezifischer Aktivität verwendet [36]. Hierbei wurden als Ausgangsmaterialien (1-¹⁴C)-Laurinsäure, (1-¹⁴C)-Hexadecan und (U-¹⁴C)-Palmitinsäure benutzt.

Die oben aufgeführten Substitutionsreaktionen sind exotherm und können daher durch Kühlung bzw. durch Änderung der Einleitungsgeschwindigkeit des Chlors gesteuert werden; die Temperatur wird in der Regel bei 90-120 °C gehalten [7,34]. Höhere Temperaturen beeinflussen die Produktqualität (Farbe, Stabilität) und müssen deswegen vermieden werden. Das Fortschreiten der Umsetzung bzw. das Erreichen des gewünschten Chlorierungsgrades wird anhand von Dichte, Viskosität oder Brechungsindex kontrolliert [26]. Bei einem Chlorgehalt von 72 % sind im Durchschnitt alle Kohlenstoffatome einfach chloriert. Danach kommt die Reaktion langsam zum Stillstand, da der Eintritt eines zweiten Chloratoms am gleichen Kohlenstoffatom induktiv gehemmt wird [8].

Allgemein wird bei der Herstellung von PCA das nicht umgesetzte Chlor in eine weitere Charge von *n*-Paraffin überführt. Technisch läßt sich durch Kaskadenschaltung mehrerer Chargen eine kontinuierliche Produktion von PCA erreichen. Das Restgas wird in Natronlauge aufgefangen und als Natriumhypochloritlösung verwendet. Als Nebenprodukt entsteht Chlorwasserstoffgas, das in Wasser aufgefangen und als Salzsäure benutzt wird. Anschließend werden die PCA mit Luft von Chlor- bzw. Chlorwasserstoffgas befreit, mit Stabilisatoren, z. B. epoxidierten Fettsäureestern, versetzt und konfektioniert. Feste PCA werden vor der Konfektionierung gemahlen bzw. granuliert [9,32,34].

Handelsübliche Produkte bestehen aus einem Gemisch von sehr vielen PCA-Komponenten mit unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichem Chlorierungsgrad. Die Chloratome

sind statistisch über die ganze Kette verteilt [8]. Beispielsweise treten nach Berechnungen bei einem C_{17-n} -Alkan nach Monochlorierung 9 Isomere auf, bei der Dichlorierung sind es schon 72 und bei Octachlorierung bereits 12190 Stellungsisomere [12].

Der prozentuale Anteil der einzelnen Stellungsisomere variiert, da Faktoren wie Temperatur, induktive Effekte und Molverhältnis der reagierenden Komponenten die Zusammensetzung stark beeinflussen [8]. So zeigen z. B. die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Wasserstoffatome die Tendenz, sich bei Temperaturerhöhung über $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Gasphase oder über $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der flüssigen Phase den Werten 1:1:1 anzugleichen (Abb. 1) [26,37]. Andererseits erleichtert der Eintritt eines Chloratoms in das Molekül den weiteren Chlorangriff, so dass die Reaktion meist ein Gemisch von polychlorierten Paraffinen liefert.

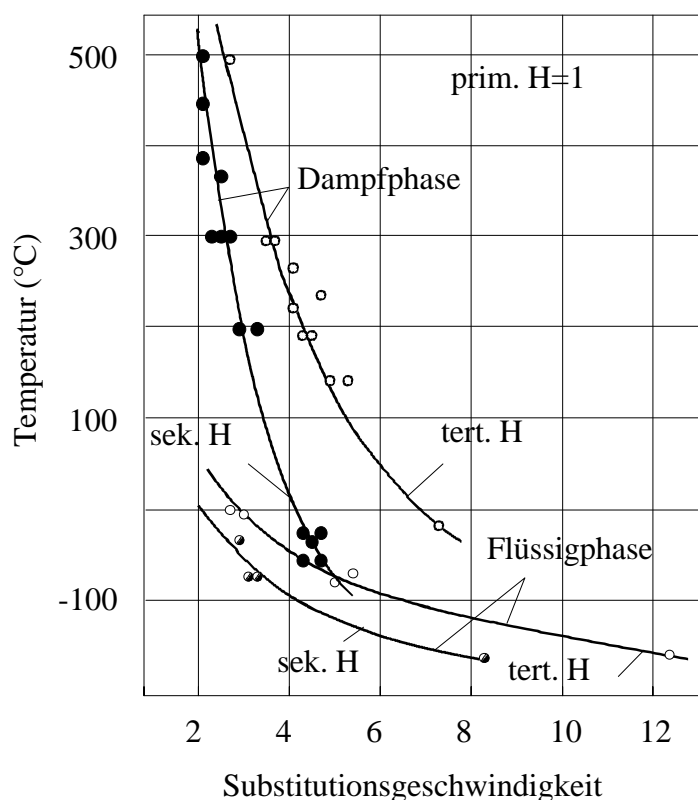


Abb. 1: Verhältniszahl der Substitutionsgeschwindigkeit von sekundären und tertiären H-Atomen (bezogen auf primäres $H=1$) [26]

Die Menge eines Polysubstitutionsproduktes, das bei der Einführung von x Mol Chlor in ein Mol eines hinreichend langen n -Alkans entsteht, wird allgemein durch die folgende mathematische Beziehung angegeben [26,30]:

$$m \cdot p = \frac{x^p}{p!} \cdot e^{-x} \quad (10)$$

p	Anzahl der Chloratome in der betrachteten Verbindung
$m \cdot p$	molare Menge des untersuchten Polysubstitutionsproduktes im Gemisch mit den anderen Substitutionsprodukten und dem unsubstituierten Paraffin
e^{-x}	Mol von unsubstituiertem Paraffin
$x \cdot e^{-x}$	Mol von Monosubstitutionsprodukten
$\frac{x^2}{2} \cdot e^{-x}$	Mol von Disubstitutionsprodukten usw. (Abb. 2).

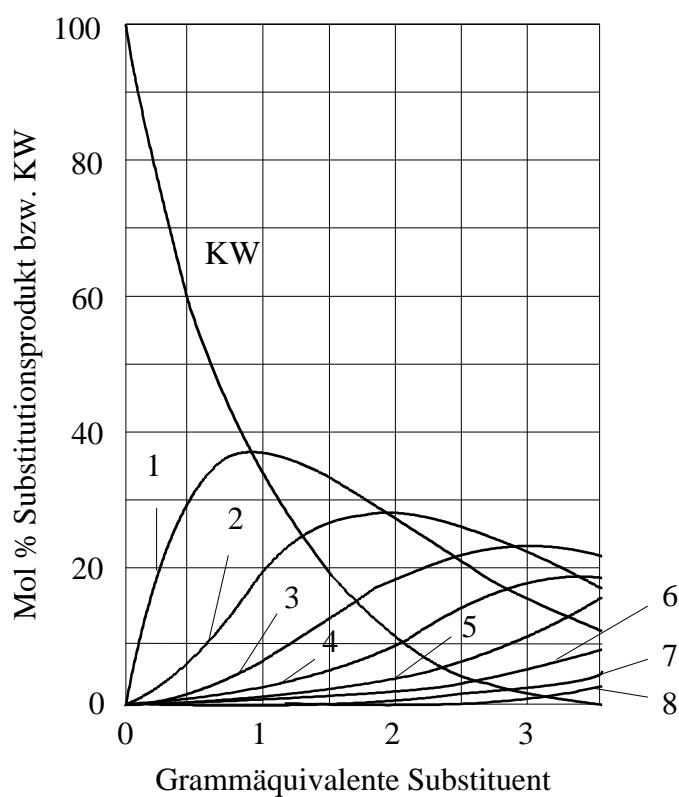


Abb. 2: Molare Verteilung von Kohlenwasserstoffen (KW), 1: Mono-, 2: Di-, 3: Tri-, 4: Tetra-, 5: Penta-, 6: Hexa-, 7: Hepta- und 8: Octachlorsubstitutionsprodukte [7,26,30]

Die Gleichung (10) gilt unter der Voraussetzung der nicht selektiven Reaktion, was bedeutet, dass die Substituenten sich nicht wesentlich gegenseitig beeinflussen dürfen. Dieses tritt bei der Chlorierung allerdings nur begrenzt auf.

2.1.1 Charakterisierung und Nomenklatur der technischen Produkte

Wie schon in Abschnitt 2.1 beschrieben, sind Chlorparaffine Gemische homologer Polychlor-*n*-alkane mit unterschiedlichem Chlorgehalt. Sie werden beschrieben durch die empirische Summenformel (11) [34]:



Hierbei ist n die Anzahl der Kohlenstoffatome ($10 < n < 38$) und y die Anzahl der Chloratome ($1 < y < n$). Handelsübliche PCA werden allgemein durch die Länge der *n*-Alkane und durch den Chlorgehalt der Formulierung charakterisiert. Zusätzlich kann noch die durchschnittliche Kettenlänge oder das durchschnittliche Molekulargewicht angegeben werden. Für letzteres können nur ungefähre Werte genannt werden. Ausgehend von den Kettenlängen der *n*-Alkane und dem Chlorierungsgrad des Gemisches kann die wahrscheinliche Anzahl der Chloratome y (Gleichung 13) bzw. das Molekulargewicht der am häufigsten vorkommenden Verbindungen im Gemisch berechnet werden [38]. Für ein einzelnes gesättigtes PCA ($\text{C}_n\text{H}_z\text{Cl}_y$) ist die Zahl der H-Atome $z = 2n + 2 - y$. Wenn man den Chloranteil, dividiert durch 100, als c bezeichnet und die jeweilige Atommasse berücksichtigt, dann gilt:

$$c = \frac{35,5y}{12n + 1(2n + 2 - y) + 35,5y} \quad (12)$$

$$y = c \frac{14n + 2}{35,5 - 34,5c} \quad (13)$$

Die *n*-Paraffinfraktionen, die für die PCA-Herstellung benutzt werden, sind ausschließlich aus Erdölfraktionen gewonnen und nach ihrer Beschaffenheit in Paraffinöle und Weichparaffine

differenziert. Erstere umfassen den Bereich C_{10} - C_{17} und werden in C_{10} - C_{13} (kurzkettig) und C_{14} - C_{17} (mittellang) unterteilt. Weichparaffine werden auch als langkettig bezeichnet, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome >17 ist. Sie werden handelsüblich in die Fraktionen C_{18} - C_{20} und C_{20} - C_{30} oder C_{18} - C_{28} und C_{18} - C_{38} eingeteilt [34].

Der Chlorgehalt von handelsüblichen Formulierungen variiert zwischen 10 und 72 %, d. h. bei einem gegebenen Chlorgehalt eines Produktes verteilt sich der individuelle Chlorgehalt der Homologen statistisch um diesen Mittelwert [8]. Die wichtigsten Formulierungen enthalten zwischen 40 und 72 % an Chlor (Gew.-%). In Tabelle 1 sind einige für PCA benutzte CAS-Nummern und Bezeichnungen aufgeführt [34].

Tab. 1: Übersicht über die für PCA in verschiedenen Quellen benutzten Nummern und Bezeichnungen

PCA				
KW-Kettenlänge	C_{10}-C_{13} kurzkettig	C_{14}-C_{17} mittellang	$C_{>17}$ langkettig	
	flüssig	flüssig	flüssig	fest
Chlorgehalt (%)	48-71	40-59	26-59	10-20 und 69-72
CAS Nr.	85535-84-8	85535-85-9	- *	63449-39-8
EINECS Nr.	287-476-5	287-477-0	-**	264-150-0
EINECS Bezeichnung	Alkane C_{10} - C_{13} , Chlor-	Alkane C_{14} - C_{17} , Chlor-	Alkane $C_{>17}$, Chlor-	Paraffinwachse und KW-wachse, Chlor-
IUPAC-Name	Chloralkane C_{10} - C_{13}	Chloralkane C_{14} - C_{17}	Chloralkane $C_{>17}$	Chloralkane $C_{>17}$ (fest)
Andere Bezeichnungen	Chlorparaffine C_{10} - C_{13}	Chlorparaffine C_{14} - C_{17}	Chlorparaffine $C_{>17}$ (flüssig)	Chlorparaffine $C_{>17}$ (fest)

CAS Chemical Abstract Service

EINECS European Inventory of Existing Chemical Substances

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

* Eine CAS-Nummer nur für diesen Produktbereich wurde nicht zugeteilt.

** Eine EINECS-Nummer nur für diesen Produktbereich wurde nicht zugeteilt. Allerdings wird er öfter unter der Nummer 287-196-3 angegeben, die aber alle flüssigen Chlorparaffintypen unabhängig von ihrer Kettenlänge umfaßt.

Neben den in Tabelle 1 aufgeführten Bezeichnungen trifft man – je nach Hersteller, Herkunftsland und Verwendungszweck – in der Literatur häufig auf Trivialnamen (Tab. 2). Diese werden allgemein mit Zahlen bzw. Buchstaben angegeben. Dabei drücken die Zahlen den Chlorgehalt in Gew.-% aus, und die Buchstaben kennzeichnen die durchschnittliche Kettenlänge der eingesetzten *n*-Alkan-Gemische [9].

Tab. 2: Handelsname, Hersteller und Produktionsland von PCA [3-5,34]

Handelsnamen	Hersteller	Land
Alaiflex	Rhône Poulenc	Frankreich
Adeka Cizer	Asahi Denka	Japan
Aruben CP	Bayer	Deutschland
Cereclor	Hüls AG	Deutschland
Cereclor	ICI	Großbritannien, Frankreich, Spanien, USA
Cloparin, Cloparol	Caffaro	Italien
Chlorafin	Herkules Inc.	USA
Chlorez, Chloroflo, Paroil	Dover Chem. Corp. (ICC Inc.)	USA
Chlorparaffin	Hoechst AG; Hüls AG	Deutschland
Chlorparaffin WB	BASF Schwarzheide	Deutschland
Chlorowax	Diamond Shamrock Corp.	USA
Chlorowax CW	Ferro Corp., Keil Chem. Div.	USA
CPF, FLX	Witko Chem. Corp., Argus Div.	USA
Electrofine	Atochem	Frankreich
Empara	Sanko Co. Ajimoto	Japan
Hordaflam, Hordaflex, Hordalub, Hordaresin	Hoechst AG	Deutschland
Nevchlor, Unichlor	Neville Chem. Co.	USA
Plastichlor	Plastifax Inc.	USA
Toyoparax	Toyo Soda Manufacturing Co.	Japan
Witachlor	Dynamit Nobel AG, Hüls AG	Deutschland

2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

In der Literatur findet man eine Vielzahl von physikalischen bzw. chemischen Parametern von handelsüblichen PCA, von reinen synthetisierten PCA-Mischungen sowie von einzelnen PCA-Komponenten, die sowohl durch die Wahl der Erdölfraction bzw. der KW als auch durch den Chlorgehalt der Produkte (10-72 %) bestimmt werden. In Tabelle 3 sind einige wichtige Eigenschaften aufgeführt.

Die PCA sind homogene und je nach Kettenlänge und Chlorgehalt farblose, leicht bewegliche bis hochviskose Flüssigkeiten bzw. glasig erstarrte, wachsartige Festkörper [32]. Sie sind untereinander mischbar, wodurch sich eine beliebige Konsistenz einstellen lässt [9]. Mit steigendem Chlorgehalt bei gleichbleibender Kettenlänge bzw. mit zunehmender Kettenlänge bei gleichbleibendem Chlorgehalt nehmen Viskosität, Dichte und thermische Stabilität zu. In Abbildung 3 ist die Abhängigkeit der Viskosität bzw. der Dichte vom Chlorgehalt der PCA graphisch dargestellt [5].

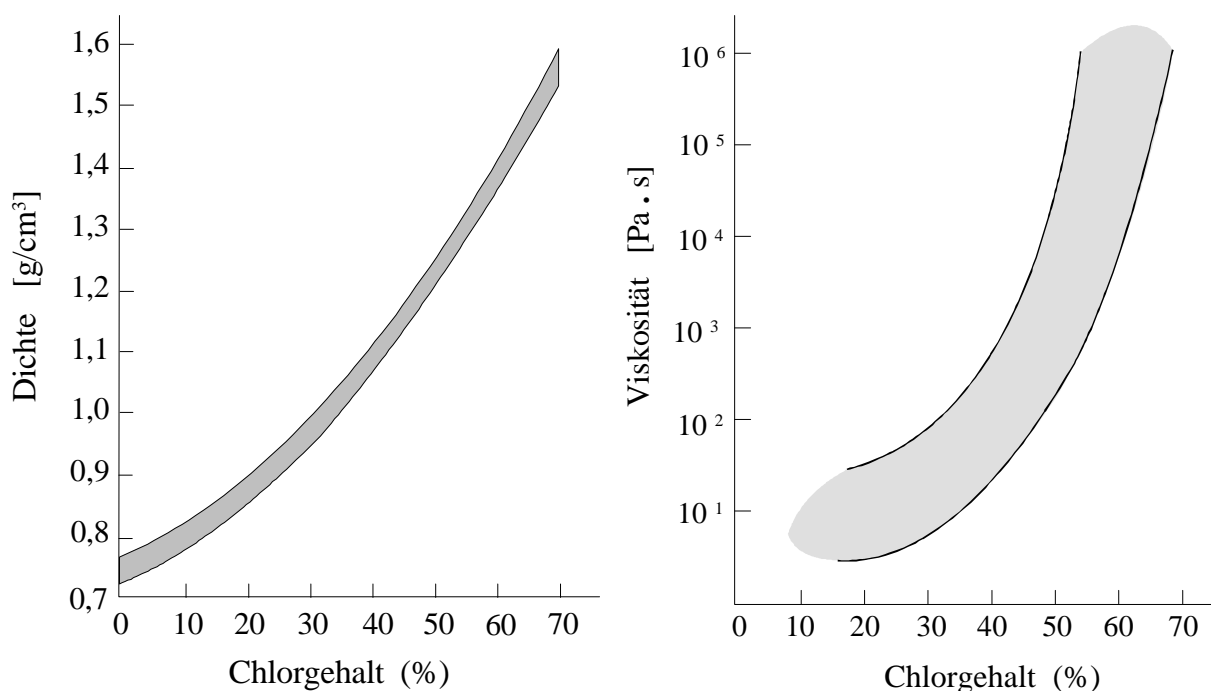


Abb. 3: Abhängigkeit der Dichte bzw. Viskosität der PCA vom Chlorgehalt

Tab. 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften von PCA

	C ₁₀ -C ₁₃ -PCA		C ₁₄ -C ₁₇ -PCA		C _{>17} -PCA	
	% Chlor (Gew.-%)	Eigenschaften [Literatur]	% Chlor (Gew.-%)	Eigenschaften [Literatur]	% Chlor (Gew.-%)	Eigenschaften [Literatur]
Aggregatzustand (25 °C)	< 65 > 65	flüssig [34] fest [34]	40-63	flüssig [34]	20-70 <20 , >70	flüssig [34] fest [34]
Dichte (g/cm ³)	50-70	1,18-1,59 bei 20 °C [34] 1,19-1,50 bei 25 °C [32]	40-58	1,095-1,315 bei 20 °C [34] 1,10-1,38 bei 25 °C [32]	<20, >70 42-70	0,89-1,63; 20 °C [34] 1,16-1,63; 25 °C [32]
Dampfdruck (Pa)	ca. 49 ca. 49	2,13·10 ⁻² bei 40 °C [34] 0,7 bei 80 °C [34]	ca. 45 ca. 52	2,27·10 ⁻³ bei 40 °C [34] 5,0710 ⁻² bei 80 °C [34]	C _{>20} ; ca. 42	2,67·10 ⁻⁴ ; 80 °C [34]
Wasserlöslichkeit (mg/l)*	10-70 C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ C ₁₀ H ₁₈ Cl ₄	0,075-0,1 [34] 0,257 [39] 0,328 [39]	C ₁₅ , 52	0,005 [34]	C ₁₈ H ₃₀ Cl ₈ ; 53,5 C ₂₀ H ₃₃ Cl ₉ ; 53,9	7,7·10 ⁻⁴ [34] 9,8·10 ⁻⁵ [34]
Log K _{ow}	49-70	4,39-8,69 [40,41]	45 52	5,52-8,21 [41] 5,47-8,01 [41]	C ₂₀ H ₃₈ Cl ₄ ; 33,7 C ₂₀ H ₃₃ Cl ₉ ; 53,9	10,126 [34] 8,691 [34]
Stockpunkt (°C)	10-70	-35 bis +30 [9]	10-70	-50 bis 0 [34]	20 bis 70 <20 , >70	-30 bis +20 [9] 46 bis 115 [34]
Siedebereich (°C)	10-70	ab 200 Zersetzung [34]	10-70	ab 200 Zersetzung [34]		ab 200 Zersetzung [34]

* Wasserlöslichkeit berechnet aus dem Logarithmus des Verteilungskoeffizienten Octanol-Wasser (log K_{ow})

Bei Raumtemperatur sind die PCA unlöslich in Wasser, begrenzt löslich in niedermolekularen aliphatischen Alkoholen und löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sowie in den meisten Mineral-, Tier- und Pflanzenölen [35]. Außerdem sind sie pH-neutral, chemisch nahezu inert und unter Normalbedingungen gegenüber verseifenden Agenzien beständig [9,32]. In Gegenwart von Alkalien und Erdalkalien bzw. Alkalicarbonaten sowie bei höheren Temperaturen werden die Chloratome teilweise durch Hydroxygruppen ersetzt. Dabei ist auch die Bildung von Ethern oder Doppelbindungen möglich.

Diejenigen PCA, die aus weitgehend reinen, geradkettigen Kohlenwasserstoffen hergestellt werden, sind bei Raumtemperatur reaktionsträge und gegen Zersetzung verhältnismäßig lagerstabil [4,9]. Dagegen neigen diejenigen, die aus verzweigten KW (iso-Alkanen) hergestellt werden, sehr leicht zu Verfärbungen und Zersetzung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (HCl). Dies liegt an der Reaktionsfähigkeit der am tertiären Kohlenstoff gebundenen Chloratome. Die HCl-Abspaltung beschleunigt dann zusätzlich die weitere Zersetzung der PCA (Autokatalyse). Die Zersetzung wird durch Stabilisatoren gehemmt bzw. in den Bereich höherer Temperaturen verschoben. Wie von allen Chlorkohlenwasserstoffen bekannt, beschleunigen Säuren, wasserfreie Friedel-Crafts-Katalysatoren (AlCl_3 , Zink und Eisenchlorid), Spuren von Schwermetallen, Licht und höhere Temperaturen die HCl-Abspaltung und die mehr oder weniger schnelle Zersetzung dieser Produkte.

Bei der Thermolyse von PCA entsteht neben HCl eine Vielzahl von organischen Verbindungen. Die Art und Menge hängt von der Kettenlänge, dem Chlorgehalt, der Thermolysedauer und der Zersetzungstemperatur ab. Zum Beispiel führte die Thermolyse (ca. 504 °C) eines handelsüblichen C_{10} - C_{13} -PCA mit 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) zur Bildung einer großen Anzahl von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) [42]. In gebrauchten PCA-haltigen Metallbearbeitungsölen waren aber PCDD und PCDF nicht nachweisbar [43]. Andere wichtige Eigenschaften, wie z. B. Flammbarkeit, Verträglichkeit mit Füllstoffen und Pigmenten, Emulgierbarkeit u. a. werden in Abschnitt 2.1.4 beschrieben.

2.1.3 Reinheit und thermische Stabilität von handelsüblichen PCA-Formulierungen

Diejenigen PCA, die aus reinen *n*-Paraffinen hergestellt werden, sind in hochreinem Zustand bis ca. 200 °C stabil. Allerdings ist von der Herstellung her immer mit Spuren von Verunreinigungen zu rechnen, die schon bei niedrigen Temperaturen zu einer autokatalytischen Zersetzung führen [8]. Beispielsweise wurde festgestellt, dass unverzweigte PCA bei Raumtemperatur in geeigneten Behältern beliebig lange ohne wesentliche Qualitätsbeeinträchtigung gelagert werden können, dass aber bereits bei höheren Temperaturen, d. h. bei Lagerung oberhalb von 60 °C eine langsame Zersetzung auftritt. Das gilt auch für Außenlagerung in heißen Zonen mit langer Sonneneinstrahlung [9]. Auch Feuchtigkeit und Staubeinwirkung (Rost) sowie der Kontakt mit verschiedenen Metallen (z. B. Eisen) können bei der Lagerung zur Zersetzung und Qualitätsminderung der PCA-Formulierungen führen [10,35]. Deshalb werden als Materialien für Transport- und Lagertanks rostfreier Stahl bzw. Niederdruck-Polyethylen bevorzugt [10,32,35].

Im Gegensatz dazu zersetzen sich PCA aus verzweigten Paraffinen spontan und färben sich dunkelgelb. Daher sind PCA aus handelsüblichen Paraffinfraktionen, welche iso-Paraffine enthalten, weniger beständig [31]. In Westeuropa werden allerdings die *n*-Paraffinfraktionen durch Nachbehandlung weitgehend von verzweigten Paraffinen und aromatischen KW befreit. Die so hergestellten PCA-Formulierungen enthalten nicht mehr als 1 % iso-Paraffine und nicht mehr als 100 mg aromatische KW pro Kilogramm Formulierung [44] und weisen entsprechend eine erhöhte thermische Stabilität auf. In den USA dagegen werden für die Herstellung von PCA z. T. auch ungereinigte *n*-Paraffinfraktionen verwendet, besonders wenn diese Produkte als Brandschutzmittel Verwendung finden [4,34]. Die Beständigkeit der technischen Produkte wird je nach Verwendungszweck noch durch verschiedene Stabilisatorzusätze, wie z. B. organische Phosphorverbindungen, Harnstoff, Triethanolamin oder epoxidiertes Sojaöl, erhöht [2,5,8,34,35].

2.1.4 Anwendungsprofil und Produktionshöhe

PCA finden weltweit in großem Ausmaß Anwendung als primäre bzw. sekundäre Weichmacher in Kunststoffen, als Weichmacher bzw. Bindemittel in Lacken, Beschichtungen, Dichtungstoffen und Klebmassen, als Brandschutzmittel sowie als Hochdruckzusatzstoffe bei der Metallbearbeitung [9,32]. Dabei ist das Hauptverwendungsgebiet der flüssigen PCA deren Einsatz als Weichmacher für Polyvinylchlorid (PVC). Sie werden im allgemeinen allein oder zusammen mit anderen Weichmachern verwendet [10,11]. Bei einer Vielzahl von Anwendungen bringt die Gegenwart von PCA als sekundärer Weichmacher viele Vorteile, wie z. B. eine Verbesserung der elektrischen Isoliereigenschaften der Endprodukte, der Benzin- und Bitumenfestigkeit, der Lagerstabilität von PVC und der Gleiteigenschaften. Außerdem bewirkt der Zusatz von PCA eine Verminderung der Entflammbarkeit und eine Abnahme der Weichmacherwanderung [10]. Da sich mit zunehmender Kettenlänge bzw. abnehmendem Chlorgehalt der PCA die Verträglichkeit mit PVC und anderen Weichmachern verschlechtert, werden zu diesem Zweck die mittellangen C_{14} - C_{17} -PCA mit etwa 45-52 % Chlorgehalt bevorzugt [9,34]. Auch als Bindemittel und Weichmacher in Lacken und Beschichtungen werden flüssige PCA der Kettenlänge C_{10} - C_{13} oder C_{14} - C_{17} mit einem Chlorgehalt zwischen 50-60 % eingesetzt. Insgesamt liegt der PCA-Anteil sowohl bei Verwendung als Weichmacher wie auch bei der als Bindemittel zwischen 5 und 25 %.

Bei Metallbearbeitungsverfahren werden je nach Einsatztemperatur bzw. Druckbelastung PCA mit einer Kettenlänge von C_{10} - C_{13} und einem Chlorgehalt von 50–70 % oder auch mit einer Kettenlänge von C_{14} - C_{17} und mit etwa 40-55 % Chlorgehalt verwendet [34]. Es wird angenommen, dass bei der Umsetzung das entstehende HCl mit der Metalloberfläche unter Bildung von Metallchloridschichten reagiert. Diese Schichten haben eine gute Schmier- und Trennwirkung und reduzieren in den Kontaktzonen Reibung und Verschleiß. Die Scherfestigkeit dieses Chlorid-Filmes ist geringer als die des Metalls, was ein örtliches Verschweißen und Aufreißen der Metalloberfläche verhindert [45]. Die flammenverzögernden Eigenschaften der PCA liegen dagegen in ihrer Fähigkeit, bei hohen Temperaturen HCl abzuspalten, das nicht nur nicht brennbar ist, sondern auch die Radikalreaktionen verhindert, die während der Verbrennung unter Freigabe von Halogenid ablaufen. Durch Kombination von PCA (kurz oder langkettig, mit 70–72 % Chlorgehalt) mit Antimonoxid oder Wismutoxid wird die

HCl-Abspaltung bei hohen Temperaturen erleichtert und die flammhemmende Wirkung verstärkt [34]. PCA werden außerdem als Zusätze in Farben und Klebstoffen, als Bestandteil von Fettungsmitteln für Leder- und Pelzwaren nach dem Gerben [9] sowie bei der Produktion des kohlefreien Durchschreibpapiers verwendet. In Tabelle 4 sind die Einsatzgebiete dieser Substanzgruppe in Westeuropa, Kanada und den USA zusammengefasst.

Tab. 4: PCA-Verbrauch (%) als Zusatzstoffe in einigen wichtigen Industriegütern in Westeuropa, Kanada und den USA [12]

Anwendungsmuster	Westeuropa	USA	Kanada
Schmiermitteladditive und Brandschutzmittel	70	45	20
Kunststoffe	4	20	65
Gummi	10	13	8
Farbstoffe	8	9	3
Klebstoffe	4	6	2
Verschiedenes	4	7	2

Der erste bedeutende und zugleich kommerzielle Einsatz von PCA war die Zubereitung von antiseptischen Lösungen von Chlorcosan während des Ersten Weltkrieges [2,26,30]. Später stieg die Bedeutung der PCA aufgrund der Verwendung als Brandschutzmittel erheblich. Bereits von 1944 bis Mitte 1945 wurden allein in den USA ca. 23 kt PCA produziert [3,4]. Gegen Ende der vierziger Jahre ging die PCA-Produktion geringfügig zurück. Aber in den folgenden Jahren stieg der Verbrauch weltweit wieder an und erreichte Ende der sechziger Jahre allein in den USA Werte von ca. 28 kt [4,46-48].

Über die Produktionsmengen in der Bundesrepublik Deutschland liegen keine Angaben vor. Es wird aber angenommen, dass im Zeitraum 1990/1991 die produzierten Mengen im Bereich von 20 bis 30 kt/Jahr lagen [34]. Anfang der neunziger Jahre wurde die Weltproduktion von PCA auf 340 kt geschätzt [40]. Es wird angenommen, dass die aktuelle Weltproduktion ca. 400 kt beträgt mit einer jährlichen Zuwachsrate von 1-2 % [13].

2.2 Vorkommen und Verhalten von PCA in der Umwelt

Die Tendenz anthropogener Stoffe, ihren Produktionsort und Verwendungsbereich zu verlassen und sich in den verschiedenen Umweltkompartimenten zu verteilen, ist die Ursache für die großräumige Belastung der Umwelt mit unerwünschten Substanzen. Der Grad der Gefährdung hängt von der Lebensdauer (Persistenz) der Verbindung und der Geschwindigkeit und Reichweite ihres Transports ab [49].

Der Weg, auf dem der Produktionsort bzw. Verwendungsbereich verlassen wird, die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, und die Menge einer bestimmten Chemikalie, die davon betroffen ist, hängen sowohl von den am Verwendungsort vorherrschenden Bedingungen als auch von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz ab. Diese Faktoren bestimmen entscheidend das ökotoxikologische Verhalten eines Schadstoffs in der Umwelt [1].

2.2.1 Eintragsquellen und Ausbreitungswege

Durch das breite Anwendungsmuster der PCA und deren Stabilität bzw. Persistenz unter Umweltbedingungen ist eine globale Verteilung dieser Verbindungen in der Ökosphäre zu erwarten. Als PCA-Quellen gelten beispielsweise die Einträge durch Verdampfung, Abgase und Abwasser bei Produktion und Verbrauch, desgleichen die Einträge bei der Verarbeitung und dem Gebrauch von PCA-haltigen Produkten sowie diejenigen bei der Beseitigung bzw. Behandlung (Verbrennung oder Deponierung) von PCA-haltigen Abfällen. Weitere Quellen sind Unglücksfälle während der Produktion, der Lagerung und des Transports [4,12,25,34,43,50]. Außerdem gelten noch als sekundäre Quellen solche Umweltkompartimente, in denen eine Anreicherung stattgefunden hat und eine spätere Remobilisierung eintritt. Der Hauptanteil stammt jedoch wahrscheinlich aus der Produktion und dem industriellen Gebrauch [12].

Nach der Ausbringung verteilen sich diese Schadstoffe – in Abhängigkeit von ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften und den Umweltbedingungen – nach bestimmten Mechanismen, die ihr Auftreten in den vier Umweltkompartimenten Atmosphäre, Hydrosphäre, Lithosphäre und Biosphäre bestimmen [51-53]. Als Endempfänger sind in Folge von Anreiche-

rungsprozessen Boden bzw. Sediment, Pflanzen und Tiere bzw. der Mensch zu betrachten. Die möglichen Transport- und Ausbreitungswege von anthropogenen Stoffen in und um die Ökosphäre sind aus Abbildung 4 ersichtlich.

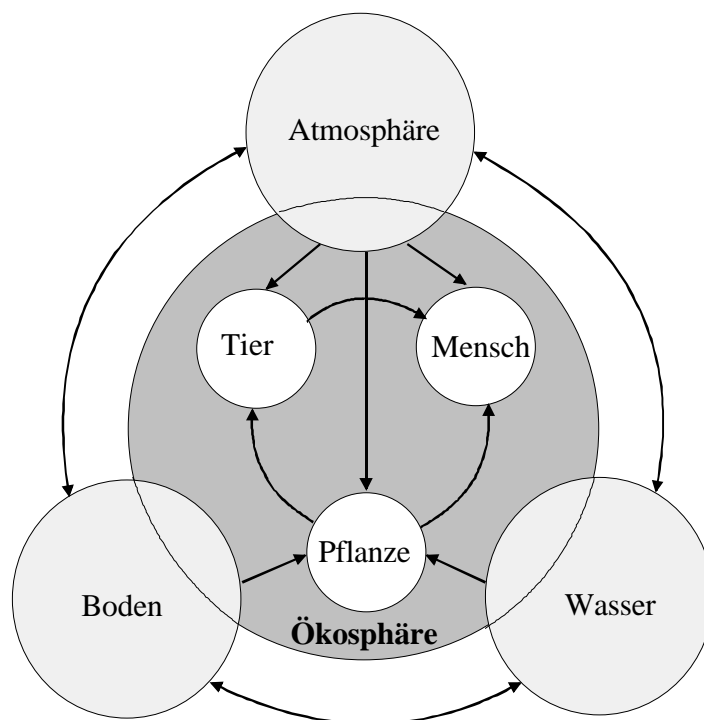


Abb. 4: Schema der Transportvorgänge in und um die Ökosphäre [1]

2.2.2 Eintrag und Transportvorgänge

Die Atmosphäre und die Hydrosphäre stellen die wichtigsten Umweltkompartimente für die Verteilung der PCA dar. Die PCA-Abgase, die während der Herstellung und Konfektionierung entstehen, werden allgemein durch mehrstufige Naßwäsche und anschließende Aktivkohlepassage bzw. Verbrennung mit Rauchgaswäsche gereinigt. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass PCA gasförmig bzw. an Schwebstoffe adsorbiert in die Atmosphäre eingetragen werden [12,34,55]. Auch die Verarbeitung von chlorparaffinhaltigen Kunststoffen in der Schmelze wäre eine zusätzliche PCA-Emmisionsquelle. Untersuchungen an plastifizierten

PVC bei Raumtemperatur haben gezeigt, dass die Verflüchtigung von PCA-Anteilen während des Gebrauchs von Kunststoffen tatsächlich einen zusätzlichen PCA-Eintrag in der Atmosphäre darstellt [15]. Die Bearbeitung von Lacken, Beschichtungen, Dichtmassen, Kittens sowie Metallen führt ebenfalls zu PCA-Emissionen. Eine Hochrechnung der PCA-Emissionen in die Atmosphäre während der Herstellung in der Bundesrepublik Deutschland ergab Werte von bis zu ca. 250 kg/Jahr [34].

Dagegen ist über mögliche Einträge von PCA in die Hydrosphäre weitgehend nichts bekannt. Unter Berücksichtigung der Verwendungsmuster und -bedingungen sind jedoch auch solche zu erwarten. Untersuchungen in England haben gezeigt, dass diese Verbindungen vorwiegend im Wasser und Sediment industrienaher Flüsse zu finden sind [15]. Die Autoren dieser Untersuchungen gaben deswegen als Haupteintragsquelle in die Hydrosphäre industrielle und gewerbliche Abwässer an. Einträge sind ebenfalls zu erwarten durch Auswaschung von Kunststoffen, Lacken und Beschichtungen, soweit sie hydrosphärischen Einflüssen unterliegen, wie z. B. Anstriche bzw. Beschichtungen von Schiffen, Schwimmbecken und Unterwasserkonstruktionen [34]. Außerdem ist auch mit Einträgen durch Gerbereiabwässer, Aufbereitung gebrauchter PCA-haltiger Kühlschmiermittel zur Metallbearbeitung sowie beim Recycling von Altpapier mit Anteilen von Durchschreibepapier zu rechnen.

Sobald diese Schadstoffe in die Atmosphäre bzw. in die Hydrosphäre eingetreten sind, erhalten sie allgemein durch die dort vorherrschende Transportgeschwindigkeit ein hohes Potential für die globale Verteilung. Für die Beschreibung von Schadstoffübergängen zwischen den Umweltkompartimenten Boden (Sediment)-Wasser, Wasser-Luft und Boden-Luft bzw. zur Berechnung der entsprechenden Transportgeschwindigkeiten sind mathematische Gleichungen entwickelt worden, deren Aussage aber aufgrund der Komplexität von Umwelteinflüssen nur begrenzt Gültigkeit besitzen. Die Berechnung der Verteilung zwischen Boden (Sediment), Wasser und Luft erfolgt mittels einfacher Fugazitätsmodelle, wobei die Parameter Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}), Adsorptionskoeffizient (K_{oc}), Henry-Konstante und Molekulargewicht einbezogen werden [53,54,56-60].

2.2.3 Umwandlungs- und Abbaureaktionen unter Umweltbedingungen

Zum vollständigen Verständnis des Umweltverhaltens einer Chemikalie sind Untersuchungen über ihre Umwandlungsreaktionen, Umwandlungsprodukte und Umwandlungsraten notwendig. Die chemischen Veränderungen einer Verbindung bzw. ihrer Umwandlungsprodukte sowie die Umwandlungsraten hängen davon ab, in welchen Kompartimenten sie in relevanten Konzentrationen angereichert ist, welche Energiequellen und Reaktionspartner dort zur Verfügung stehen und welche dynamischen bzw. katalytischen Effekte durch Wechselwirkungen zwischen Substanz und Umwelt auftreten können [1,49]. Je nach Art der Umwandlung unterscheidet man zwischen abiotischen und biotischen Umwandlungen bzw. Abbaureaktionen. Bedingt durch die komplexe Zusammensetzung der PCA sowie durch die Schwierigkeiten bei der Identifizierung und Quantifizierung ihrer Umwandlungsprodukte wurden insgesamt relativ wenige Studien zur abiotischen bzw. biotischen Umwandlung durchgeführt.

2.2.3.1 Abiotische Umwandlungsreaktionen

Die Umwandlungsreaktionen von Umweltchemikalien unter abiotischen Bedingungen, d. h. ohne Anwesenheit von Organismen bzw. deren Enzymen, können in photochemische und nicht-photochemische Prozesse unterteilt werden.

Photochemische Prozesse (Photoisomerisierung, -dissoziation und -oxidation): Die in der Atmosphäre (Troposphäre) vorherrschenden Abbaumechanismen basieren einerseits auf Direktanregung durch UV-Einstrahlung mit Wellenlängen oberhalb von 290 nm. Unter diesen Bedingungen verhalten sich PCA stabil, da ihr Absorptionsmaximum bei ca. 200 nm liegt [34,61]. Abbauprozesse, wie z. B. Dehalogenierungs- bzw. Dehydrohalogenierungsreaktionen, finden erst bei Wellenlängen unterhalb davon statt. Beispielsweise sind Photoreaktionen unter Bildung von CO₂ und HCl erst unterhalb von 230 nm möglich [34,62,63]. Andererseits können diese Verbindungen in der Atmosphäre auch photochemisch-oxidativ abgebaut werden. Atkinson berechnete für die H-Abstraktion durch OH-Radikale Halbwertszeiten zwischen etwa 0,9 Tagen für C₁₈-C₃₀-PCA mit Chlorgehalten bis zu 50 % (Gew.-%) und ca.

7,2 Tagen für C₁₀-C₁₃-PCA mit etwa 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) [64,65]. Da aber die PCA einen sehr hohen Adsorptionskoeffizienten besitzen, können Gasphasereaktionen vermutlich vernachlässigt werden. Solche Reaktionen wären am ehesten bei kurzkettigen PCA zu erwarten. Zum Verhalten von PCA im gelösten Zustand (Wasserteilchen) und im adsorbierten Zustand an Stauboberflächen liegen keine Untersuchungen vor.

Nicht-photochemische Prozesse: Wie schon erwähnt, sind PCA thermisch nur begrenzt stabil und werden unter bestimmten Bedingungen (Abschnitt 2.1.3) schon bei mäßig erhöhten Temperaturen langsam zersetzt. Unten den Temperaturen, wie sie in bodennahen Luftschichten bzw. an dunklen Oberflächen auftreten können (bis ca. 80 °C), ist also durchaus mit einem Abbau zu rechnen. Allerdings liegen für solche Verhältnisse keine Untersuchungen zu Produkten bzw. Mechanismen vor.

Immerhin haben Pyrolyse-Experimente gezeigt, dass die gebildeten Zersetzungsprodukte von der Kettenlänge bzw. vom Chlorierungsgrad abhängen. Beispielsweise wurden bei der Pyrolyse eines C₁₂-PCA mit 59 % Chlorgehalt als Hauptzersetzungsprodukte nicht chlorierte bzw. niedrig chlorierte aromatische Verbindungen identifiziert, während bei der Thermolyse eines C₁₂-PCA-Gemisches mit 70 % Chlorgehalt polychlorierte aromatische Verbindungen als Hauptprodukte nachgewiesen wurden [42]. Da PCA weltweit als Weichmacher bzw. Bindemittel in Kunststoffen, Lacken, Beschichtungen, Dichtungstoffen und Klebmassen sowie als Brandschutzmittel (Abschnitt 2.1.4) verwendet werden, ist mit derartigen Zersetzungsprodukten auch im Brandfall zu rechnen.

In wässrigen Lösungen sind PCA bis zu 14 Tagen chemisch stabil. Bei längerer Einwirkung von Wasser (über 6 Monate) wird angenommen, dass eine langsame Hydrolyse stattfindet bzw. andere chemische Veränderungen auftreten [34].

2.2.3.2 Biotische Prozesse

Metabolismus-Studien an tierischen Organismen: Allgemein versteht man unter biotischen Umwandlungen die chemischen Veränderungen einer Substanz, die durch Organismen bzw.

deren Enzyme bewirkt werden [49]. Verbindungen, die durch solche Prozesse gebildet werden, bezeichnet man als Metaboliten.

Über die Metabolisierung von PCA in Fischen berichteten zuerst MADELEY und BIRTELEY 1980. Bei Experimenten mit ^{14}C -markierten PCA ergab sich, dass ein großer Teil der wiedergefundenen ^{14}C -Aktivität als Metabolit(e) vorlag. Die Autoren vermuteten entweder eine reduktive Dehydrochlorierung der untersuchten PCA oder eine Metabolisierung zu kleineren Molekülen ($< \text{C}_{10}$), die in den katabolen bzw. anabolen Stoffwechsel der Tiere eingehen [66].

Untersuchungen mit $1\text{-}^{14}\text{C}$ -markierten PCA in Fischen, Vögeln und Warmblütern zeigten, dass PCA von Warmblütern rascher metabolisiert werden als von Fischen [67]. Der Abbau in Säugetieren erfolgt in erster Linie durch Abspaltung von CO_2 bzw. C_2 -Fragmenten und in geringerem Umfang durch Bildung hydrophiler Konjugate [68-71]. Der Abbau der Kohlenstoffkette scheint in Analogie zum Fettsäureabbau durch β -Oxidation zu erfolgen [69,72]. Für eine Beteiligung von Cytochrom P450 und β -Oxidation beim Abbau von PCA sprechen auch die von NILSEN et al. beschriebene Induktion entsprechender Enzymsysteme und Veränderungen von Ultrastrukturen der Leberzellen nach Verabreichung von PCA [73-75]. Viele Autoren berichteten, dass die PCA zu einer Erhöhung der Enzymaktivität führen, wobei die kurzkettigen PCA mit hohem Chlorgehalt das größte induktive Potential besitzen [76-80]. Auch Stabilisatoren und Verunreinigungen, die in den PCA-Formulierungen enthalten sind, können diese enzymatischen Prozesse beeinflussen [12]. Die Untersuchungen, die über Geschwindigkeit und Ausmaß der Abbaureaktionen bzw. Mengen an unveränderten PCA in Tiergewebe durchgeführt wurden, sind nicht ausreichend [34].

Den Bioabbau verschiedener PCAs der Kettenlänge C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{14} , C_{16} und C_{18} mit 4 bis 13 Chloratomen in jungen Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) untersuchten FISK et al. [81-83]. Die Autoren stellten fest, dass unter gleichen experimentellen Bedingungen die kurzkettigen und niedrig chlorierten PCA leichter enzymatisch umsetzbar sind als andere chlorierte organische Verbindungen (COV) wie PCB. Bei diesen Studien wurden außerdem Beziehungen zwischen Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) und Verteilungskoeffizienten mit Kettenlängen bzw. Chlorgehalt der untersuchten PCA ermittelt. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die

meisten PCA von Regenbogenforellen metabolisiert wurden. Dabei nimmt mit steigender Kohlenstoffkette und Anzahl der Chloratome im Molekül die Umsetzungsrate ab.

Die Relation zwischen Bioabbauraten und Gesamtzahl an Kohlenstoff- und Chloratomen (N_{ges}) deutet darauf hin, dass PCA mit einem N_{ges} von ca. 21 bis 30 von *Oncorhynchus mykiss* und anderen Fischen nicht abgebaut werden können. Anhand der Beziehung zwischen $t_{1/2}$ und K_{ow} (*n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient) konnte gezeigt werden, dass im Fall von *Oncorhynchus mykiss* mit steigenden K_{ow} die Halbwertszeit der PCA bzw. der Bioabbau abnimmt.

FISK et al. [84] untersuchten außerdem den biologischen Abbau von PCA durch Oligochaeten (*Lumbriculus variegatus*) in Sedimenten. Als Modellsubstanzen verwendeten sie zwei ^{14}C -markierte C_{12} -PCA mit 56 % und 69 % Chlorgehalt (Gew.-%) und zwei ^{14}C -markierte C_{16} -PCA mit 35 % und 69 % Chlorgehalt (Gew.-%). Die Biotransformation wurde durch das Verhältnis von mit Toluol extrahierbarer zu nicht-extrahierbarer Radioaktivität bestimmt. Die ermittelten Halbwertszeiten betragen für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Cl}_6$ $13 \pm 3,6$ Tage, für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_{10}$ $30 \pm 2,6$ Tage, für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Cl}_3$ $12 \pm 0,9$ Tage und für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_{13}$ $58 \pm 5,8$ Tage. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Chlorgehalt der jeweiligen PCA der Bioabbau in aeroben Sedimenten abnimmt.

Bakterieller Abbau: Bei Testsystemen bezeichnet man als biologische Abbaubarkeit den bakteriellen Abbau einer Chemikalie in einem aeroben wässrigen Milieu. Anhand der Konzentrationsabnahme, der CO_2 -Entwicklung bzw. des O_2 -Verbrauchs wird die Abbaubarkeit bestimmt [49,85].

In verschiedenen Standardtests erwiesen sich PCA als biologisch nicht abbaubar. Beispielsweise waren PCA unter den Bedingungen des MITI-Testsystems als biologisch nicht abbaubar eingestuft (Kettenlänge und Chlorgehalt wurden nicht angegeben). Als leicht abbaubare Stoffe gelten die, die bei einem von der EU vorgeschriebenen Abbaubarkeitstest innerhalb von 28 Tagen zu ca. 70 % bzw. im MITI-Test zu 60 % abgebaut werden [34,49].

Durch andere Untersuchungen konnte dagegen gezeigt werden, dass die biologische Abbaubarkeit der PCA von Kettenlänge und Chlorgehalt abhängt. C₁₀-C₁₃-PCA mit Chlorgehalten bis zu 50 % (Gew.-%) werden schneller abgebaut als langkettige PCA. Zudem nimmt die Metabolisierung dieser Verbindungen mit zunehmendem Chlorgehalt ab [66]. PCA der Kettenlänge C₁₀-C₁₃, C₁₄-C₁₇ bzw. C₂₀-C₃₀ mit einem Chlorgehalt von 40 bis 70 % (Gew.-%) konnten durch Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage sowie durch Bodenbakterien, die aus Anreicherungskulturen mit *n*-Hexadecan als alleinige Kohlenstoffquelle stammten, nicht metabolisiert werden. Dagegen war eine Cometabolisierung in einem Mischsubstrat aus PCA mit einem Chlorgehalt von bis zu 70 % (Gew.-%) und *n*-Hexadecan durch Mischkulturen von Bodenbakterien teilweise möglich. Experimente mit verschiedenen PCA-Modellsubstanzen an isolierten Bakterienstämmen ergaben, dass der biologische Abbau von PCA an mehreren Angriffspunkten eines Moleküls und jeweils mit Hilfe eines anderen Enzymsystems stattfindet, so dass in einer entsprechenden Bakterienmischkultur die Abbauleistung additiv gesteigert wird [34,86]. Unter anaeroben Bedingungen werden PCA durch Bakterien weder abgebaut noch in Gegenwart anderer Kohlenstoffquellen cometabolisiert [66].

2.2.4 Anreicherungsphänomene und Bioakkumulation

In der Umwelt ist die Verweildauer von Xenobiotika in den verschiedenen Kompartimenten, insbesondere in der Atmosphäre und Hydrosphäre, je nach Eigenschaften der betreffenden Verbindung und Umweltbedingungen zeitlich begrenzt. Durch trockene und nasse Deposition werden sie z. B. aus der Atmosphäre entfernt und je nach K_{ow}-Wert in Wasser, Sediment, Boden bzw. Pflanzen und Tieren angereichert.

Die Verteilung von PCA-Gemischen zwischen der Partikelphase mit ihren organischen Anteilen und dem Wasser wird von der Lipophilie der betrachteten PCA-Komponenten bestimmt und kann in guter Näherung mit dem K_{ow}-Wert der jeweiligen Komponente und dem K_{oc}-Wert für die Partikelphase beschrieben werden. Als lipophile Phasen stehen im Wasser die Partikelphase (Fetttröpfchen, Staubteilchen, Stoffwechselprodukte, abgestorbene Lebewesen) und die Biophase (Fische und andere Meerestiere) zur Verfügung und als Teil der Lithosphäre das Sediment. SIJM et al. haben für ein kommerzielles C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisch (Cereclor

60L) experimentell K_{ow} -Werte ermittelt, die zwischen 5,85 und 7,14 liegen [40]. Dabei fanden sie eine parabolische Beziehung zwischen der Summe der Kohlenstoff- und Chloratome (N_{ges}) und $\log K_{ow}$:

$$\lg K_{ow} = -0,386 + 0,600 \cdot N_{ges} - 0,0113 \cdot N_{ges}^2 \quad (14)$$

Bezüglich der C_{14} - C_{17} - und C_{18} - C_{26} -PCA-Gemische findet man in der Literatur K_{ow} -Werte von 6,83 bis 8,96 bzw. 8,70 bis 12,68 [12], was ein Hinweis auf die stark lipophilen Eigenschaften der PCA ist.

Der K_{ow} -Wert ist wichtig für die Schätzung der Anreicherung einer Fremdsubstanz in Organismen (**Bioakkumulation**) bzw. ihrer Sorption in Sedimenten bzw. im Boden (**Geoakkumulation**). Die Anreicherung von PCA-Gemischen in Fischen und anderen Lebewesen erfolgt sowohl über die Körperoberfläche (**Biokonzentration**) als auch durch die Nahrung (**Biomagnifikation**) [49]. Welche von beiden Anreicherungswegen den Hauptbeitrag zur **Bioakkumulation** (Anreicherung auf beiden Wegen) leistet, kann nicht ohne weiteres ermittelt werden, hängt aber sicher von der Zusammensetzung des PCA-Gemisches und von den Wasserlebewesen ab. Als Maß für die Tendenz einer Substanz zur Anreicherung in Organismen gilt der **Biokonzentrationsfaktor** (BCF), der nach der folgenden Formel über den K_{ow} -Wert abgeschätzt werden kann:

$$\lg BCF = n \cdot \lg K_{ow} + C \quad (15)$$

Dabei sind n und C Konstanten, die empirisch bestimmt werden [60]. Die Gültigkeit dieser Beziehung wird durch die Molekülgröße der betreffenden lipophilen Substanz limitiert. Nach OPPERHUIZEN et al. können Moleküle mit einem Querschnitt größer als 0,95 nm nicht mehr durch die Biomembran eindringen, so dass keine Biokonzentration mehr stattfindet [87].

Bioakkumulationsuntersuchungen in statischen-, semistatischen- bzw. Durchflußsystemen mit ^{14}C -markierten PCA an mehrzelligen Lebewesen zeigten, dass Resorptions-, Akkumulations- und Eliminationsquoten von Kettenlänge, Chlorgehalt und Konzentration der PCA sowie von

Spezies und Art der Exposition abhängen [21,88-90]. Beispielsweise werden C₁₀-C₁₃-PCA von Muscheln und Fischen stark akkumuliert. Mit wachsender Kettenlänge nehmen die BCF-Werte auch bei hohem Chlorgehalt ab. Die Akkumulation ist in Leber, Fettgewebe und Eingeweiden von Fischen besonders stark. Auch für Kiemen und olfaktorisches Organ von Regenbogenforellen wird eine mit dem Chlorgehalt von PCA positiv korrelierende Retention berichtet [88]. In Tabelle 5 sind die BCF-Werte für verschiedene PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt für ausgewählte aquatische Lebewesen aufgeführt.

Tab. 5: Bioakkumulationsfaktoren von PCA in Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) und Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*), Durchflußsystem

Spezies	PCA	BCF*	Log BCF	ED** [Literatur]
Miesmuschel (<i>Mytilus edulis</i>)	C ₁₀ -C ₁₂ , 58 % Cl	40900	4,61	147 [34]
	C ₁₂ , 69 % Cl	139000	5,14	28 [90]
	C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	2900	3,46	60 [34]
	C ₁₆ , 34 % Cl	7000	3,85	28 [90]
	C ₂₂ -C ₂₆ , 43 % Cl	bis 1200	3,06	60 [34]
Regenbogenforelle (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	C ₁₀ -C ₁₂ , 58 % Cl	7800	3,89	60 [34]
	C ₁₀ -C ₁₂ , 58 % Cl	5320	3,72	168 [34]
	C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	bis 67	1,82	60 [34]
	C _{>20} bis 70 % Cl	bis 53,8	1,73	60 [34]

* Gesamtorganismus, bezogen auf das Feuchtgewicht, ** Expositionsdauer in Tagen

Untersuchungen an Warmblütern und Säugetieren zeigten ebenfalls hohe PCA-Akkumulation vor allem in lipidreichen Geweben sowie in stoffwechselaktiven Organen wie Leber, Niere und Galle [66,67,71,91].

Der Übergang der PCA vom Wasser in das Sediment bzw. den Boden erfolgt entweder durch Deposition der Partikelphase, die PCA-Komponenten enthält, oder durch direkte Adsorption der PCA an bereits abgelagerte Partikel. Zur Akkumulation im Boden liegen sehr wenig Untersuchungen vor [12,92]; jedoch ist aufgrund der hohen K_{ow}-Werte und der relativ

geringen Abbaubarkeit von PCA-Komponenten mit einem hohen Geoakkumulationspotential zu rechnen.

2.2.5 PCA-Rückstände in der Umwelt

Aufgrund der Schwierigkeiten, die bei der Identifizierung bzw. Quantifizierung von PCA bestehen (Abschnitt 2.3.4), gibt es im Vergleich zu anderen anthropogenen Stoffen relativ wenig Daten über PCA-Konzentrationen in der Ökosphäre. Die bis jetzt publizierten Daten wurden außerdem mit unterschiedlichen analytischen Verfahren ermittelt und sind deswegen nur bedingt vergleichbar bzw. als Grundlage für eine Beurteilung der PCA-Kontamination in der Umwelt nur mit Vorsicht zu verwenden [12]. Der größte Teil der Veröffentlichungen handelt von PCA-Konzentrationen in aquatischen Organismen bzw. in aus ihnen gewonnenen Produkten (Fischöle, Lebertrane u. a.) bzw. von Rückständen in Sedimenten und Klärschlämmen.

Über PCA-Konzentrationen in der Atmosphäre oder Geosphäre sowie in den in diesen Kompartimenten lebenden Organismen liegen nur einzelne Untersuchungen vor. Jedoch ist anhand von Dampfdruck, Henry-Konstante und K_{oc} -Werten anzunehmen, dass PCA, adsorbiert an Schwebstoffe, auch in der Atmosphäre aufzufinden sind bzw. mit einer hohen Bodensorption und einer hohen Geoakkumulation zu rechnen ist.

2.2.5.1 PCA-Rückstände in der Atmosphäre

Über PCA-Rückstände in der Atmosphäre gibt es nur sehr wenige Daten. Beispielsweise wurde über C_{10} - C_{13} -PCA-Konzentrationen in der Luft in Großbritannien berichtet [55]. Die Autoren betonten, dass die gefundenen PCA-Mengen in der gleichen Größenordnung wie die der PCB liegen und damit einen entscheidenden Anteil der COV-Kontamination in der Atmosphäre darstellen. Hauptkomponenten waren die hexa- bzw. heptachlorierten C_{10} - C_{13} -PCA. Eine Zusammenfassung der publizierten Daten enthält Tabelle 6.

Tab. 6: PCA-Konzentrationen in Luft

PCA	Herkunft [Literatur]	Konzentration
C ₁₀ -C ₃₀	Produktionsbetrieb, Deutschland [12]	30 mg/m ³
C ₁₀ -C ₁₃ , 60-70 % Cl	S. Ontario, Kanada [19,12]	543 pg/m ³
C ₁₀ -C ₁₃	Alert, Kanadische Arktik [55]	<1,7-67 pg/m ³
C ₁₀ -C ₁₃ , 60 % Cl	Lancaster, Großbritannien [55]	43-1085 pg/m ³

2.2.5.2 PCA-Konzentrationen in der Hydrosphäre

Veröffentlichungen über die PCA-Konzentration in Gewässern, Sedimenten und Klärschlämmen liegen sowohl aus Westeuropa als auch aus Nordamerika vor. Beispielsweise zeigten Untersuchungen in Großbritannien die Anwesenheit von C₁₀-C₃₀-PCA in Meerwasser [15]. Die Konzentrationen lagen zwischen <0,5 und 6 µg/l. Die höchste Konzentration wurde in der Irischen See im Sound of Taransay ermittelt. Die Konzentrationen sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Tab. 7: PCA-Konzentrationen in µg/l in Meerwasserproben; Probenahmestellen weit entfernt von Industriegebieten in Großbritannien [15]

PCA	Herkunft	Konzentration (µg/l)
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Irische See	<0,5-1,0
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Barmouth Hafen	0,5
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Menal Straight, Caernarfon	1,0
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	North Minch	<0,5-1,5
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Goile Chroic, Lewis	1,0
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Sound of Taransay	6,0
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Sound of Arisaig	3,0
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Nordsee	n.n.

Analysen von Oberflächengewässern, die sich weit entfernt von Industriegebieten befanden, ergaben Konzentrationen, die zwischen <0,5 und 2,5 µg/l lagen. Die in der Nähe von Indu-

striegebieten gemessenen PCA-Kontaminationen lagen in der gleichen Größenordnung wie in entfernten Gebieten (<0,5-12,7 µg/l) [15]. In den Tabellen 8 und 9 ist eine Auswahl der bisher veröffentlichten PCA-Konzentrationen in Oberflächengewässern bzw. in Sedimenten und Klärschlämmen aufgelistet.

Tab. 8: PCA-Konzentrationen in µg/l in Oberflächengewässern

PCA	Herkunft und Jahr [Literatur]	Konzentration (µg/l)
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Banway Fluss ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	0,5
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Lea Fluss ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	n.n.-1,0
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Bala See ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	1,5
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Firth of Clyde, Girvan ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	2,5
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	An Garbh Allt ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	1,0
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Aire Fluss, Woodlesford ² , Großbritannien, 1980 [15]	2,0
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Ouse Fluss, Boothberry ² , Großbritannien, 1980 [15]	1-2
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Trent Fluss ² , Großbritannien, 1980 [15]	1,0-6,0
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Themse, Oxford ² , Großbritannien, 1980 [15]	1,0-2,0
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Humber Bucht ² , Großbritannien, 1980 [15]	1,0-3,0
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Mersey Bucht ² , Großbritannien, 1980 [15]	3,0-4,0
C ₁₀ -C ₂₀	Trent Fluss, Burton ¹ , Großbritannien, 1986 [19]	1,45
C ₁₀ -C ₃₀	Trent Fluss, Humber ² , Großbritannien, 1986 [19]	3,75
C ₁₀ -C ₁₃ , 62 % Cl	Auslaufwasser einer Abwasseranlage ¹ , Deutschland, 1995 [93]	0,115
C ₁₀ -C ₁₃ , 62 % Cl	Flussaufwärts einer Abwasseranlage ¹ , Deutschland, 1995 [93]	0,080
C ₁₀ -C ₁₃ , 62 % Cl	Flussabwärts einer Abwasseranlage ¹ , Deutschland, 1995 [93]	0,073
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	St.-Lorenz-Strom ² , Kanada, 1995 [19]	12,7
C ₁₀ -C ₁₃ , 60 % Cl	Sugar Creek, Ohio ² , USA, 1988 [12]	0,20-0,30
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	Sugar Creek, Ohio ² , USA, 1988 [12]	0,16-0,24
C ₂₀ -C ₃₀ , 42 % Cl	Sugar Creek, Ohio ² , USA, 1988 [12]	0,35-0,62
C ₁₀ -C ₁₃ , 50-70 % Cl	Fluss Red, Selkirk ¹ , Kanada, [19]	0,02-0,05

¹ Probenahmestelle weit entfernt von Industriegebieten; ² Probenahmestelle in der Nähe von Industriegebieten

Tab. 9: PCA-Konzentrationen in µg/Kg in Sedimenten und Klärschlämmen

PCA	Herkunft und Jahr [Literatur]	Konzentration (µg/Kg*)
	Flüsse	
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Lea, Batford ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	1000
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Dee, Corwen ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	305
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Aire, Leeds ² , Großbritannien, 1980 [15]	10000
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Ouse, Goole ² , Großbritannien, 1980 [15]	2000
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Trent ² , Großbritannien, 1980 [15]	3000-14000
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Tees ² , Großbritannien, 1980 [15]	100-18000
C ₁₀ -C ₁₃ , 60 % Cl	Sugar Creek, Ohio ² , USA, 1988 [12]	<1,5-7,3
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	Sugar Creek, Ohio ² , USA, 1988 [12]	<1,5-8,2
C ₂₀ -C ₃₀ , 42 % Cl	Sugar Creek, Ohio ² , USA, 1988 [12]	8-11
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	St.-Lorenz-Strom ² , Kanada, 1995 [12,19]	<3500
	Meer	
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Irische See ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	100
C ₁₀ -C ₃₀ , 45-52 % Cl	Nordsee ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	50
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Humber B. ² , Großbritannien, 1980 [15]	2000
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Mersey Bucht ² , Großbritannien, 1980 [15]	3000-8000
	Häfen	
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Barmouth ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	500
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Rotterdam, Hafenschlick ¹ , Holland [18]	37000-49000
	Seen	
C ₁₄ -C ₁₈ , 52 % Cl	Züricher See ¹ , Schweiz, 1985 [94]	5
C ₁₀ -C ₁₃ , 60-70 % Cl	Winnipeg See ¹ , Kanada, 1995 [12,19]	21-135
C ₁₀ -C ₁₃ , 60-70 % Cl	Nipigon See ¹ , Kanada, 1995 [12,19]	2-34
C ₁₀ -C ₁₃ , 60-70 % Cl	Fox See ¹ , Kanada, 1995 [12,19]	24-256
C ₁₀ -C ₁₃ , 60-70 % Cl	Hazen See ¹ , Kanada, 1995 [12,19]	4-10
	Klärschlämme	
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Liverpool ¹ , Großbritannien, 1980 [15]	4000-10000
C ₁₄ -C ₁₈ , 52 % Cl	Schweiz ² , 1985 [94]	30000
C ₁₀ -C ₁₃ , 60 % Cl	USA ² , 1988 [12]	1200-40000
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	USA ² , 1988 [12]	760-50000
C ₁₀ -C ₁₃ , 62 % Cl	Deutschland ² , 1991 [93,95]	65000
C ₁₀ -C ₁₃ , 62 % Cl	Süddeutschland ² , 1993 [93]	47000

* Trockenmasse; ¹ Probenahmestelle weit entfernt von Industriegebieten; ² Probenahmestelle in der Nähe von Industriegebieten

Die PCA-Rückstände in Oberflächenwasser, Meerwasser und deren Sedimenten sowie in Klärschlämmen in der **Bundesrepublik Deutschland** sind im Folgenden zusammengefaßt.

- **1987, Umgebung des Werkes Gersthofen der Hoechst AG** [34].
Wasserproben aus dem Lechkanal, oberhalb und unterhalb des Werkes sowie in der Donau vor und nach der Lecheinmündung: C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₈-PCA-Konzentrationen von 0,5 bis zu 1,2 µg/l bzw. von 4,0 bis zu 20,0 µg/l. *Sedimente* aus dem Lechkanal, oberhalb und unterhalb des Werkes sowie in der Donau nach der Lecheinmündung: gemessene C₁₀-C₁₈-PCA-Rückstände 2100 bis 2600 µg/Kg (Trockengewicht).
- **1991, Klärschlamm aus der Abwasserreinigungsanlage der Stadt Ulm/Neu Ulm**; bezogen auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 62 % Chlorgehalt (Gew.-%) wurden Konzentrationen von 65000 µg/Kg Trockenmasse gemessen (Tab. 9) [34,93,95].
- **1993, Abwasser im Zu- und Ablauf einer Kläranlage in Süddeutschland**; bezogen auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 62 % Chlorgehalt (Gew.-%) wurden Konzentrationen zwischen 0,07 und 0,08 µg/l gemessen. Im *Klärschlamm* wurden 47000 µg/Kg gefunden [93].
- **1994, Sedimente aus dem Hamburger Hafens und der Lech**; C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände 17 µg/Kg bzw. 700 µg/Kg [14].
- **1995, Sedimente aus dem Hamburger Hafens sowie aus dem deutschen Wattenmeer**: bezogen auf C₁₀-C₂₄-PCA mit ca. 50 % Chlorgehalt (Gew.-%) wurden Konzentrationen von 25000-125000 µg/Kg Trockenmasse gemessen [18].

Aus dem Vergleich der jeweiligen Meßwerte von Wasser und Sediment sowie Wasser und Klärschlamm ergibt sich ein Anreicherungsfaktor bis zu ca. 10000 für Sediment bzw. 5000 für Klärschlamm.

2.2.5.3 PCA-Rückstände in aquatischen Organismen

Über das Vorkommen von PCA-Rückständen in aquatischen Organismen liegt eine Vielzahl von Untersuchungen vor. Stichproben-Untersuchungen wurden bisher beispielsweise in Schweden, in Deutschland, in den USA und Kanada durchgeführt. Die gefundenen Werte lagen zwischen 0 und 12000 µg/Kg je nach Region und Probenart. Die höchsten Werte wur-

den für C₁₀-C₂₀-PCA in Muscheln nachgewiesen. Auch Fische waren teilweise merklich belastet, und zwar vor allem solche aus der Ostsee; Proben aus den Mittelmeer wiesen durchgehend geringere Konzentrationen auf. Einige ausgewählte Werte sind in den Tabellen 10 bis 13 aufgeführt.

Tab. 10: PCA-Konzentrationen in µg/Kg Feuchtgewicht in ausgewählten aquatischen Lebewesen [15]

Art und Anzahl der Tiere	C ₁₀ -C ₂₀ -PCA		C ₂₀ -C ₃₀ -PCA	
	Bereich	Mittelwert	Bereich	Mittelwert
Miesmuschel (<i>Mytilus edulis</i>), n=9	100-12000	3250	n.n.-100	50
Scholle (<i>Pleuronectes platessa</i>), n=6	n.n.-200	30	n.n.-200	30
Zwergdorsch (<i>Trisopterus luscus</i>), n=4	n.n.-200	100	n.n.	n.n.
Hecht (<i>Esox lucius</i>), n=2	n.n.-50	25	n.n.-50	25
Kegelrobbe (<i>Halichoerus gryphus</i>), n=4	40-100	75	n.n.	n.n.

n Anzahl der untersuchten Proben; n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 50 µg/Kg)

Tab. 11: Ermittelte C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentrationen in µg/Kg Fett in ausgewählten Fischproben [20]

Art	Fanggebiet, Fangdatum	Konzentration (µg/Kg Fett)
Hering	Nordsee, 1996	250
Blaubarsch	Marmarameer, 1996	725
Sardine	Mittelmeer, 1997	1217
Angler	Atlantik, 1997	311
Kabeljau	Atlantik, 1997	727
Haifisch	Atlantik, 1997	685
Seezunge	Atlantik, 1997	918

Tab. 12: Ermittelte Konzentrationen in $\mu\text{g/Kg}$ Fett von $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ mit 60 % Chlorgehalt in ausgewählten aquatischen Lebewesen [17]

Art und Anzahl der Tiere	Fanggebiet, Fangdatum	Fett (%)	Konzentration ($\mu\text{g/Kg}$ Fett)
Weißfisch (<i>Coregonus sp.</i>), Muskel (n=35)	Storvindelnsee, Lapland, 1986	0,66	1000
Saibling (<i>Salvelinus alpinus</i>), Muskel (n=15)	Vätternsee, Cent. Schweden, 1987	5,3	570
Hering (<i>Clupea harengus</i>), Muskel (n=100)	Bothnischer Meerbusen, 1986	5,4	1400
Hering (<i>Clupea harengus</i>), Muskel (n=60)	Ostsee, 1987	4,4	1500
Hering (<i>Clupea harengus</i>), Muskel (n=100)	Skagerrak, 1987	3,2	1600
Ringelrobbe (<i>Pusa hispida</i>) Fett (n=7)	Konsfjorden, Svalbard, 1981	88	130
Seehund (<i>Halichoerus gryphus</i>) Fett (n=8)	Ostsee, 1979-1985	74	280

n Anzahl der untersuchten Proben

Tab. 13: Ermittelte Konzentrationen in $\mu\text{g/Kg}$ von $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ mit 60-70 % Chlorgehalt in ausgewählten aquatischen Lebewesen

PCA	Spezies	Herkunft [Literatur]	Menge ($\mu\text{g/Kg}$)
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60 % Cl	Muschel	Sugar Creek, Ohio [12]	<7-180
$\text{C}_{14}\text{-C}_{17}\text{-PCA}$, 52 % Cl	Muschel	Sugar Creek, Ohio [12]	<7-280
$\text{C}_{20}\text{-C}_{30}\text{-PCA}$, 42 % Cl	Muschel	Sugar Creek, Ohio [12]	<7-170
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Gelbbarsch	Detroit Fluss, USA [23]	1148
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Katzenfisch	Detroit Fluss, USA [23]	305
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Zebramuschel	Detroit Fluss, USA [23]	1205
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Weißwal	St. Lawrence Fluss, Kanada [19]	370-1363
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Weißwal	Nordwestgrönland [19]	106-253
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Weißwal	Insel Hendrickson, Kanada [19]	178-302
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Walross	Nordwestgrönland [19]	362-490
$\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 60-70 % Cl	Ringelrobbe	Südwesten der Insel Ellesmere, Kanada [19]	374-767

Auch in Meerestieren aus der Arktis wurden höhere Rückständen an niedrig chlorierten (5 bis 7 Chlor) PCA gefunden. Es wurde vermutet, dass der atmosphärische Transport die Hauptquelle für die PCA-Kontamination in der Arktis darstellt [14]. Da aber PCA einen niedrigen Dampfdruck aufweisen, ist ein Beitrag durch Transport mit den Hauptmeeresströmungen nicht auszuschließen.

2.2.5.4 PCA-Rückstände in Vögeln, terrestrischen Säugetieren und Nahrungsmitteln

Über das Vorkommen von PCA in Warmblütern liegen weniger Untersuchungen vor als über das in aquatischen Organismen [14]. Beispielsweise fanden sich C₁₀-C₃₀-PCA in der Leber und in den Eiern von zehn analysierten Vogelarten an der Küste Großbritanniens in Konzentrationen <50 bis zu 2000 µg/Kg bzw. 300 bis zu 2700 µg/Kg [15].

Im Rahmen einer Studie über das Vorkommen von PCA in terrestrischen Lebewesen in Großbritannien wurden PCA-Messungen in Leber von Schafen auf einem Weideplatz nahe einer PCA-Produktionsanlage in Weston Point, Großbritannien durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben C₁₀-C₂₀-PCA-Konzentrationen um 200 µg/Kg. Auch in Schweden wurden verschiedene Tiere auf Rückstände analysiert (Tab. 14). Die gefundenen Werte waren bei den Säugern noch höher als bei den Fischen. Ein regionaler Vergleich ist hier wegen des Mangels an ausreichenden Daten nicht möglich.

Tab. 14: PCA-Konzentrationen in µg/Kg Fett bezogen auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 60 % Chlorgehalt (Gew.-%) in ausgewählten terrestrischen Lebewesen [17]

Art, Anzahl der Proben	Herkunft und Jahr	Fett (%)	Level (µg/Kg Fett)
Kaninchen (<i>Oryctolagus cuniculus</i>), Muskel (n=15)	Revingehed, Skåne, Schweden 1986	1,1	2900
Elch (<i>Alces alces</i>) Muskel (n=13)	Grimsö, Schweden, 1985-86	2,0	4400
Rentier (<i>Rangifer tarandus</i>) Nierenfett (n=31)	Ottsjö, Jämtland, Schweden 1986	56,0	140
Fischadler (<i>Pandion haliaetus</i>), Muskel (n=35)	Schweden, 1982-1986	4,0	530

Angaben über PCA-Rückstände in Nahrungsmitteln liegen aus Großbritannien vor (Tab. 15). Darüber hinaus wurden vom Umweltbundesamt, Berlin, im Auftrag von Greenpeace unterschiedliche fetthaltige Proben, darunter auch Muttermilch, untersucht [18]. Die ermittelten Konzentrationen sind in den Tabellen 16 und 17 aufgeführt.

Die Höhe von PCA-Rückständen in menschlichen Geweben wurde nur vereinzelt erfasst (Tab. 17). Sofern man von dem Wert für Leber absieht, sind die gemessenen Werte in den Humanproben vergleichsweise niedrig.

Tab. 15: PCA-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{Kg}$ in ausgewählten Nahrungsmitteln aus Großbritannien [15]

PCA	Art und Anzahl der Proben	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Obst- und Gemüseproben (n=16)	25
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Molkereiprodukte (n=13)	300
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Pflanzenöle und Zubereitungen (n=6)	150

Tab. 16: PCA-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{Kg}$ Fett in ausgewählten Nahrungsmitteln aus Deutschland [18]

PCA	Art und Anzahl der Proben	Konzentration ($\mu\text{g}/\text{Kg}$ Fett)
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Fischöl, Hering	62
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	fischöhlhaltige Margarine	98
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Schweinefleisch (Fett)	69
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Kuhmilch	74
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Finnwal	963
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Schweinswal 1	16
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Schweinswal 2	114

Tab. 17: PCA-Konzentrationen in µg/Kg in menschlichen Organen und Geweben sowie in Muttermilch

PCA	Art der Probe [Literatur]	Herkunft	Konzentration (µg/Kg)
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Gehirn [15]	Großbritannien	<50-80
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Leber [15]	Großbritannien	<50-1500
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Niere [15]	Großbritannien	<50-200
C ₁₀ -C ₂₀ , 45-52 % Cl	Fettgewebe [15]	Großbritannien	<50-540
C ₁₄ -C ₁₈ , 52 % Cl	Fettgewebe [94]	Schweiz	200
C ₁₀ -C ₂₄ , 50 % Cl	Muttermilch [18]	Deutschland	45*
C ₁₀ -C ₁₃ , 52 % Cl	Muttermilch [19]	Kanada	11-17

* µg/Kg Fett

2.2.6 Toxikologische Aspekte

Bedingt durch die komplexe Zusammensetzung der PCA gibt es – im Vergleich zu anderen anthropogenen Stoffen – weltweit keine toxikologischen Daten für Einzelverbindungen; alle Experimente wurden mit kommerziellen PCA-Gemischen durchgeführt. Die individuelle Toxizität einzelner PCA-Komponenten konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden, da bis vor kurzem keine einzelnen Verbindungen zur Verfügung standen. Außerdem enthalten kommerzielle PCA-Gemische verschiedene Stabilisatoren sowie Herstellungsverunreinigungen, die zur Verfälschung der Testergebnisse führen. Aus diesen Gründen ist die Anwendbarkeit der existierenden Daten zur Evaluierung der PCA-Toxizität in der Umwelt beschränkt [96,97]. Sicher ist jedoch, dass mit abnehmender Kettenlänge bzw. zunehmendem Chlorgehalt der PCA die toxische Wirkung zunimmt [34]. Eine Erklärung dafür wäre die höhere Wasserlöslichkeit der C₁₀-C₁₃-PCA-Komponenten im Vergleich zu anderen PCA-Gemischen, was zu einer steigenden Aufnahme in Organismen bei wässriger Exposition führt.

Definitionsgemäß versteht man unter der **akuten Toxizität** die schädigenden Auswirkungen, die innerhalb eines kurzen Zeitraumes nach Verabreichung einer Einzeldosis der Substanz auftreten. Die Einheit **LD₅₀** (mg/Kg Körpergewicht) ist die statistisch errechnete Einzeldosis, die voraussichtlich bei 50 % der exponierten Tieren tödlich wirkt. Für niedere aquatische

Organismen wird für die Beurteilung der akuten Toxizität die Schwimmfähigkeit herangezogen. Da als Applikationsart nur die Zugabe über das Medium möglich ist, wird die Einheit **LC₅₀** (mg/l oder ppm) verwendet. Gelegentlich wird auch die Einheit **ED₅₀** (ppm) oder **EC₅₀** (ppm) verwendet als die Konzentration, die bei 50 % der Tiere einen definierten Effekt erreicht. Dagegen versteht man unter der **chronischen Toxizität** die schädigenden Auswirkungen, die innerhalb eines langen Zeitraumes als Ergebnis wiederholter täglicher Exposition auftreten [49].

Die akute Toxizität von PCA für aquatische und terrestrische Lebewesen ist gering [34,79,98] und wurde vor allem an Daphnien (*Daphnia magna*) [22,99-102], Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) [103], Fischen (*Oncorhynchus mykiss*, *Alburnus alburnus*) [89,104-106] und Warmblütern (Ratten und Mäusen) [8,72,78,107-110] untersucht. Nach der Applikation wurden C₁₀-C₁₃-PCA relativ schnell, C₁₄-C₃₀-PCA dagegen langsamer und unvollständig aufgenommen. Viele Autoren berichten, dass nach Applikation von ¹⁴C-markierten PCA die höchsten ¹⁴C-Aktivitäten in Leber, Nieren, Ovarien sowie im Fettgewebe auftreten. An Fischen zeigten PCA unabhängig von Kettenlänge und Chlorgehalt im Bereich der Wasserlöslichkeit keine akute toxische Wirkung. Die PCA-Konzentration, bei der toxische Wirkungen in aquatischen Organismen auftreten, liegt allgemein oberhalb der Wasserlöslichkeit der jeweiligen PCA-Formulierung [96].

Bei einer Vielzahl von Untersuchungen wurde beobachtet, dass C₁₀-C₁₃-PCA zu chronisch toxischen Effekten (Neurotoxizität, Verhaltensänderungen, Gleichgewichtsstörungen) bei verschiedenen aquatischen Invertebraten und Fischen führen [66,77,89,104,111]. Im Gegensatz dazu zeigten die C₁₄-C₁₇-PCA keine entsprechende Wirkung [89,12,34]. Kürzlich berichteten THOMPSON und COMBER jedoch über subakute toxische Auswirkungen eines C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) auf Daphnien (*Daphnia magna*) [22]. Hierbei wurde ein LOEC (lowest observed effect concentration) von 18 µg/l bei einem NOEC (no observed effect concentration) von 10 µg/l ermittelt. Der NOEC für Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) gemessen in Schalenzuwachs lag bei 2,3 µg/l C₁₀-C₁₃-PCA mit 58 % Chlorgehalt (Gew.-%). Bei Studien mit synthetisierten, reinen C₁₀- bis C₁₄-PCA an Larven von japanischen Fischen (*Oryzias latipes*) wurden narkotische Wirkungen beobachtet [96]. In Tabelle 18 sind verschiedene toxikologische Daten von PCA für ausgewählte aquatische Organismen aufgeführt.

Tab. 18: Toxikologische Daten von PCA für ausgewählte aquatischen Lebewesen

Spezies	PCA	Wirkung [Literatur]
Daphnie (<i>Daphnia magna</i>)	C ₁₀ -C ₁₃ , 56 % Cl, unstabilisiert, mit Emulgator	NOEC 0,05 mg/l (21 Tagen); EC ₅₀ 0,137 mg/l (21 Tagen) [34]
	C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl, unstabilisiert	NOEC 0,013-0,016 mg/l (21 Tagen) [100] EC ₂₅ 0,339-0,423 mg/l (2 Tagen) [101]
	C ₁₈ -C ₂₇ , 60 % Cl, stabilisiert	NOEC 4,2 mg/l (21 Tagen); EC ₅₀ 40,8 mg/l (21 Tagen) [34]
Miesmuscheln (<i>Mytilus edulis</i>)	C ₁₀ -C ₁₂ , 58 % Cl, Aceton (500 ppm) Lösungsvermittler	LC ₅₀ 0,074 mg/l (60 Tagen) [34]
	C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	NOEC 0,22 mg/l (60 Tagen) [103]
Ukelei (<i>Alburnus alburnus</i>)	C ₁₀ -C ₁₃ , 49 und 59 % Cl	0,125 mg/l, neurotoxisch (14 Tagen) [89]
	C ₁₄ -C ₁₇ , 50 % Cl	0,125 mg/l, nicht toxisch (14 Tagen) [89]
	C ₁₈ -C ₂₇ , 49 % Cl	0,125 mg/l, nicht toxisch (14 Tagen) [89]

Bezüglich der subakuten, subchronischen und chronischen Toxizität bei Warmblütern nehmen Häufigkeit und Ausmaß der Wirkungen mit steigender Kettenlänge der PCA ab. Bei subakuter und subchronischer oraler Applikation traten in erste Linie Veränderungen an Leber, Niere und Schilddrüse auf. Bei chronischer Exposition zeigten sich darüber hinaus Nierenschäden und Lebernekrosen. Die für Ratten ermittelten NOEC-Werte sind in Tabelle 19 angegeben.

Tab. 19: NOEC-Werte von PCA für die Ratte [34]

PCA	Konzentration (mg/Kg Körpergewicht)		
	NOEC (2 Woche)	NOEC (13 Woche)	LD ₅₀
C ₁₀ -C ₁₂ , 58 % Cl	30	10	
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Cl	58	25	>4000
C ₂₂ -C ₂₆ , 43 % Cl	3000	<100	
C ₂₂ -C ₂₆ , 70 % Cl	1715	900	

Bei gewerblicher PCA-Exposition sowie bei Versuchspersonen wurden keine Reizerscheinungen, Kontaktallergien oder Vergiftungen beobachtet [34].

2.3 Angewandte analytische Methoden

Die Bestimmung von PCA in Umweltproben und insbesondere in Lebensmitteln erfordert wegen der komplexen Matrix und den zahlreichen möglichen Interferenzen mit anderen Gruppen von COV eine umfassende Probenbearbeitung. Diese setzt sich aus der Probenauswahl, Aufbewahrung, Vorbereitung, Extraktion, Reinigung („clean-up“) und Identifizierung bzw. Quantifizierung zusammen.

2.3.1 Probenahme und Aufbewahrung

Die Auswahl einer Probe hängt vom Ziel der Analyse ab. Dabei ist die Wahl einer repräsentativen Probe, die für das Umweltkompartiment charakteristisch ist, ebenso wichtig wie eine Aufbewahrungsweise, die Veränderungen der Probe ausschließt [112]. Im Fall der PCA sollten die Proben bzw. deren Extrakte nicht in Kunststoff-Flaschen, Kunststoffbeuteln oder Behältern aus ähnlichen Materialien aufbewahrt werden, da diese häufig PCA-Zusätze (Weichmacher) enthalten, was zu falschen Ergebnissen führen kann [113]. Die Proben müssen daher in Glas- oder geeigneten Metallgefäßen gelagert bzw. bearbeitet werden. Bei wässrigen Proben erfolgt die Aufbewahrung bevorzugt bei Temperaturen von +4 °C. Feste Proben wie Boden, Pflanzen und tierische Matrices werden bei –18 °C gelagert.

2.3.2 Aufbereitungs- und Extraktionsmethoden

Wie in Abschnitt 2.1.2 erörtert, besitzen PCA eine ähnliche Hydrophobizität wie die meisten COV ($4 < \log K_{ow} < 10$) [114,115]. Entsprechend werden die gleichen Extraktionsverfahren eingesetzt, wie man sie für die Rückstandsanalytik von COV verwendet. Eine Übersicht über die am häufigsten benutzten PCA-Extraktionsverfahren für Wasser, Sediment und biologisches Material enthält Tabelle 20.

Häufig wird als schonende Extraktionsmethode die Kaltsäulenextraktion (KSE) bevorzugt [60,124]. Bei diesem Verfahren wird die homogenisierte und gewogene Probe nach und nach

mit wasserfreiem Na_2SO_4 und Quarzsand vermischt, bis ein homogenes und rieselfähiges Pulver entsteht. Dieses Homogenisat wird auf eine Extraktionssäule überführt und mit einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch extrahiert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels beträgt die Extraktionsausbeute der Lipide mehr als 95 % und die Wiederfindungsrate für Organochlorverbindungen mehr als 96 %.

Tab. 20: PCA-Extraktionsverfahren für verschiedene Proben

Methoden	Probe	Extraktionsmittel	[Literatur]
Flüssig-Flüssig-Extraktion	Wasser	Petrolether	[15,113]
		<i>n</i> -Hexan	[60,116]
Festphasen-Extraktion	Wasser	Aceton	[60]
Direkte Extraktion	Klärschlamm	Aceton und Pentan	[94]
	Sediment	<i>n</i> -Hexan/Aceton (1:1)	[94]
	biologische Proben	Cyclohexan:Isopropanol (1:1)	[89,104]
		Dichlormethan (DCM)	[94]
		<i>n</i> -Hexan/Aceton (1:2,5) und <i>n</i> -Hexan/Diethylether (9:1)	[16,17,117]
		Toluol	[80-84,96,114]
Aceton:Wasser	[118-120]		
Soxhletextraktion	Klärschlamm	Cyclohexan, Isopropanol	[93]
	Sediment	Petrolether, <i>n</i> -Hexan:DCM (1:1)	[15,113], [19]
	Boden	<i>n</i> -Hexan	[92]
	biologische Proben	Petrolether:Aceton (2:1)	[113]
		<i>n</i> -Hexan:DCM (1:1)	[19]
		Aceton/ <i>n</i> -Hexan (1:1)	[20,121]
Wasserdampfdestillation	Sediment	Heptan	[122]
	Boden	Heptan	[122]
Kaltsäulenextraktion	biologische Proben	Aceton/ <i>n</i> -Hexan (4:7)	[60]
Accelerated Solvent Extraction	Sediment	<i>n</i> -Hexan:DCM (1:1)	[123]
	biologische Proben	<i>n</i> -Hexan:DCM (1:1)	[124]

2.3.3 Clean-up-Verfahren

Die bislang zur PCA-Analyse verwendeten Clean-up-Verfahren weichen allgemein wenig von denjenigen ab, die zur Analyse von Organochlorpestiziden und anderen persistenten COV verwendet werden. Diese bestehen je nach Probenherkunft aus der Fettentfernung (bei biologischem Material), der Entfernung von organischer Matrix bzw. Schwefel (bei Wasser, Klärschlamm und Sediment) sowie der Abtrennung der PCA von interferierenden COV. Die Qualität des Clean-up-Verfahrens hängt von der Vollständigkeit der Matrixabtrennung, der quantitativen Entfernung von störenden COV sowie von der PCA-Wiederfindungsrate ab.

2.3.3.1 Fettentfernung bei biologischen Extrakten

Für die gaschromatographische PCA-Bestimmung im Spurenbereich ist nach der Extraktion einer Umweltprobe zuerst eine quantitative Entfernung der Lipide notwendig. Die wichtigsten Methoden zur Fettentfernung können in zwei Gruppen unterteilt werden [60,125-128]:

- **die zerstörungsfreien Methoden**, wie z. B. die Adsorptionschromatographie, Flüssig-Flüssig-Verteilung (LLP), Gelpermeationschromatographie (GPC) und die semipräparative HPLC (normale- bzw. Umkehrphase).
- **die Entfernung der Fette durch eine chemische Reaktion**, z. B. die direkte Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4 bzw. die Verseifung mit ethanolischer Kaliumhydroxid-Lösung.

Von diesen Methoden werden in der PCA-Analyse die GPC bzw. die direkte Behandlung der Fette mit konzentrierter H_2SO_4 bevorzugt (Tab. 21).

- Die GPC stellt eine attraktive Methode dar, die zunehmend sowohl die Adsorptionschromatographie als auch die LLP verdrängt. Diese Reinigungsmethode wurde 1972 von STALLING et al. in der Rückstandsanalytik zur Matrixabtrennung verwendet [129] und seitdem weiter verbessert [130-132]. Heute stellt sie ein generelles Reinigungsverfahren für die Bestimmung von COV, darunter auch PCA, in der Umweltanalytik dar [112, 118-120,126-128,133-135]. SPECHT und TILLKES führten Bio-Beads SX-3 und Cyclo-

hexan/Essigsäureethylester (1:1) als Trennsystem ein, das heute als Standardmethode zur Matrixabtrennung in der Rückstandsanalytik fetthaltiger Matrices (Fette, Pflanzenlipide, Verbindungen mit großem Molekulargewicht, u. a.) eingesetzt wird [136,137]. Mittels dieser Methode können die in der Probe enthaltenen Lipide bis zu 98 % entfernt werden [127]. Hierbei erfolgt die Elution von gelösten Substanzen nach abnehmendem Molekulargewicht, basierend auf einem sterischen Ausschlußmechanismus. Vorteile dieser Methode gegenüber Adsorptionschromatographie und LLP sind geringer Zeitaufwand und niedriger Lösungsmittelverbrauch. Außerdem geben die Autoren als weiteren Vorteil an, dass in einem Schritt die Bestimmung von über 350 Substanzen möglich sei [118,119].

- Eine Alternative zur GPC stellt die Entfernung der Fette durch direkte Behandlung der Extrakte mit konzentrierter H_2SO_4 dar. Dadurch werden außerdem noch eine Vielzahl von interferierenden COV eliminiert [16,17,20,60,92-94,104,116,117,121]. Eine Zusammenfassung der am häufigsten verwendeten Fettentfernungsverfahren in der PCA-Analytik enthält Tabelle 21.

2.3.3.2 Trennung der PCA von interferierenden Organochlorverbindungen

Im nächsten Schritt der PCA-Aufarbeitung werden zur Abtrennung von interferierenden COV neben der Dünnschicht- (DC) bzw. Säulenchromatographie, auch die photolytische Dechlorierung oder die GPC bzw. Kombinationen davon eingesetzt.

- Eine DC-PCA-Aufarbeitungsmethode wurde 1979 von HOLLIES et al. entwickelt [113]. Dabei erfolgte die Abtrennung von störenden COV mit Hilfe einer SiO_2 - bzw. Al_2O_3 -Säule. Die vorhandenen PCA wurden anschließend auf SiO_2 -Dünnschichtplatten abgetrennt. Eine Vorfraktionierung nach C_{10} - C_{17} - und C_{20} - C_{30} -PCA ist mit dieser Methode nicht möglich. Für Screeninguntersuchungen ist sie jedoch gut geeignet. Die gleiche Methode benutzen CAMPBELL und MCCONNELL für den Nachweis von PCA in ausgewählten Umweltproben [15]. Allerdings sollte kein aktiviertes Al_2O_3 verwendet werden, da in diesem Fall die PCA durch Dechlorierungsreaktionen zerstört werden können [93].

- In den USA bzw. Kanada wird am häufigsten Florisil als Trennmaterial verwendet [23,80, 81,84,114,123]. Einige Autoren berichteten allerdings, dass Florisil zwar geeignet sei, um PCB, DDT und DDE von PCA abzutrennen, dass aber andere COV wie Chlordan, Dieldrin, Heptachlorepoxyd und insbesondere Toxaphen zusammen mit den PCA coeluierten würden [19].
- Da SiO_2 im Vergleich zu Al_2O_3 und Florisil eine bessere Selektivität aufweist [127], wurde es für die Abtrennung von COV bevorzugt eingesetzt, z. B. bei der Abtrennung der PCBs von Toxaphen [125,138], PCBs von PAHs [139] bzw. von chlorierten Pestiziden und Toxaphen [119,140-144] u. a. ZITKO war einer der ersten, der mittels chromatographischer Trennverfahren an SiO_2 die Gruppentrennung von PCA und PCB durchführte.

In den Tabellen 21 und 22 sind die wichtigsten Reinigungsverfahren zur PCA-Bestimmung in Umweltproben zusammengefasst.

- Die photolytische Dechlorierung wurde von FRIEDMAN und LOMBARDO zur Eliminierung von bestimmten interferierenden Gruppen wie Organochlorpestiziden und PCB von PCA eingesetzt [145]. Die Autoren stellten fest, dass bei der UV-Bestrahlung ($\lambda < 290 \text{ nm}$, $t = 90 \text{ min}$) von C_{12} - C_{17} -PCA in Petrolether keine Abbaureaktionen auftraten. Diese Reinigungsmethode wird allgemein in Kombination mit anderen Reinigungsschritten angewendet [117] (Tab. 21). Über Vor- oder Nachteile dieser Methode wurde nichts berichtet.
- Die Trennung von interferierenden Substanzen mittels GPC wird immer mehr allein oder in Kombination mit anderen Reinigungsschritten nach der Fettabtrennung in der PCA-Analytik eingesetzt [16,17,20,117,121] (Tab. 21). Obwohl jedoch JANNSON et al. [16,17] über eine erfolgreiche Abtrennung der PCA von interferierenden COV mittels GPC berichteten, brachte die Wiederholung dieses Verfahrens bei verschiedenen Autoren keine befriedigenden Ergebnisse [19].

Tab. 21: Trennung von Fetten und interferierenden COV in Extrakten von biologischen Proben

Fettentfernung	Trennung von Interferenzen	Literatur
Al ₂ O ₃ (<i>n</i> -Hexan)	SiO ₂ (<i>n</i> -Hexan:Diethylether, 9:1)	[46]
LLP (Petrolether:Acetonitril)	Florisil (Petrolether:Diethylether, 94:6) und photochemische Dechlorierung ($\lambda > 230$ nm; 90 min).	[111,145]
LLP (Petrolether:DMF)	SiO ₂ (F1: Petrolether; F2: Tetrachlorkohlenstoff); anschließend DC in SiO ₂ (<i>n</i> -Hexan).	[15,113]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	Al ₂ O ₃ (5 % Wasser)-Minisäule (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:Diethylether, 9:1)	[94]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	Kombination von saurem und basischem Al ₂ O ₃ (4 % Wasser) (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:DCM)	[60]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	GPC (Bio Beads SX-3; <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1) und H ₂ SO ₄ konz. Behandlung.	[16,17]
GPC (Bio Beads SX-3; <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1)	Florisil (1,2 % Wasser)-Säule (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:DCM, 85:15; F3: <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1)	[80,81]
GPC (Bio Beads SX-3; Cyclohexan:Essigsäureethylester, 1:1)	SiO ₂ (1,5 % Wasser)-Minisäule (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan/Toluol 65:35; F3: Toluol)	[146,147]
GPC (Bio Beads SX-3; <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1)	Florisil (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:DCM, 85:15; F3: <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1)	[19,123,148]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	Photochemische Dechlorierung ($\lambda > 230$ nm, 15 min, <i>n</i> -Hexan), GPC (4 Säule PL-gel, 5 μ m, 50 Å, 300 m \times 7,5 mm in Serien; <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1), H ₂ SO ₄ konz. Behandlung	[117]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	SiO ₂ (5 % Wasser)-Minisäule (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1), GPC (Bio Beads SX-3; <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1)	[20,121]

Tab. 22: Trennung der organischen Matrices-, Schwefel- und COV-Interferenzen von PCA in Sedimentextrakten

Organische Matrices- bzw. Schwefelentfernung	Trennung von Interferenzen	Literatur
	Al ₂ O ₃ (F1: Petrolether; F2: Toluol). Die PCA sind in F2. Dann DC an SiO ₂ (<i>n</i> -Hexan).	[15,113]
	DC an SiO ₂ (<i>n</i> -Hexan).	[122]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	Al ₂ O ₃ (5 % Wasser)-Minisäule (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:Diethylether, 9:1)	[94]
H ₂ SO ₄ konz. (<i>n</i> -Hexan)	neutrales Al ₂ O ₃ (Diethylether)	[92]
H ₂ SO ₄ konz. (Cyclohexan) und SiO ₂ /AgNO ₃ , 10 %-Säule (Cyclohexan)	SiO ₂ (5 % Wasser)-Säule (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:Diethylether, 9:1)	[93]
Kupferbehandlung	Florisil (F1: <i>n</i> -Hexan; F2: <i>n</i> -Hexan:DCM, 85:15; F3: <i>n</i> -Hexan:DCM, 1:1)	[19]

2.3.4 Bestimmungsmethoden

Bei der Identifizierung bzw. Quantifizierung von PCA werden in der Regel zwei unterschiedliche Methoden angewendet:

- Die GC-Bestimmung mittels **Flammenionisationsdetektor (FID)** bzw. **Elektroneneinfangdetektor (ECD)**
- Die GC/MS-Bestimmung im **Elektronenstoß-Ionisation- (EI)** bzw. **Electron Capture Negative Ionisation (ECNI)**-Modus.

2.3.4.1 PCA-Bestimmung mittels Gaschromatographie

In den letzten vierzig Jahren hat sich die Gaschromatographie (GC) zu einer universellen Analysenmethode für die Trennung, Identifizierung und Quantifizierung von Schadstoffen im

Umweltbereich entwickelt [125-128]. Der Einsatz von Kapillartrennsäulen sowie die Verwendung geeigneter Detektoren erlaubt die Detektion von Schadstoffen bis in den ppb-Bereich (10^{-12} g/ μ l). Durch Verwendung eines ECD können z. B. Verbindungen, die elektro-negative funktionelle Gruppe tragen, im unteren pg-Bereich identifiziert und quantifiziert werden.

Da zu Beginn der Entwicklung gaschromatographischer Methoden nur gepackte Trennsäulen zur Verfügung standen, war die Auflösung von PCA-Gemischen nicht befriedigend. Abbildung 5 zeigt ein Chromatogramm eines technischen Gemisches (Witachlor 50, C₁₀-C₁₆-PCA mit 50 % Chlorgehalt), das 1972 an einer gepackten Säule getrennt wurde [63].

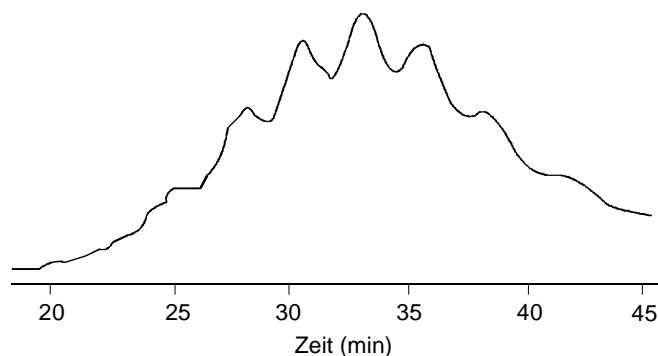


Abb. 5: Gaschromatogramm von Witachlor 50 nach Trennung an einer gepackten Säule (Glaskolonne: Länge 280 cm; 4 mm i.D. Füllung: 1 % Silicon OV-1 auf Chromosorb 6 AW, DMCS 70/80 mesh)

Die Einführung von Kapillartrennsäulen in der Gaschromatographie erhöhte zwar die Anzahl der theoretischen Trennstufen pro Längeneinheit erheblich, brachte aber trotzdem keinen wesentlichen Durchbruch bezüglich der Trennschärfe der PCA in den Gaschromatogrammen (Abb. 6).

Aus Abbildung 5 und 6 ist ersichtlich, dass PCA-Gemische zu den komplexesten Organochlorformulierungen gehören. Sie eluieren über einen breiten Retentionsbereich, und eine GC-Abtrennung der einzelnen Komponenten ist bis heute nicht möglich. Die gaschromatographische Fraktionierung der PCA-Gemische liefert wegen des hohen Grades an Coelutionen auch keine exakte Angabe zu Zahl und Zusammensetzung der Komponenten.

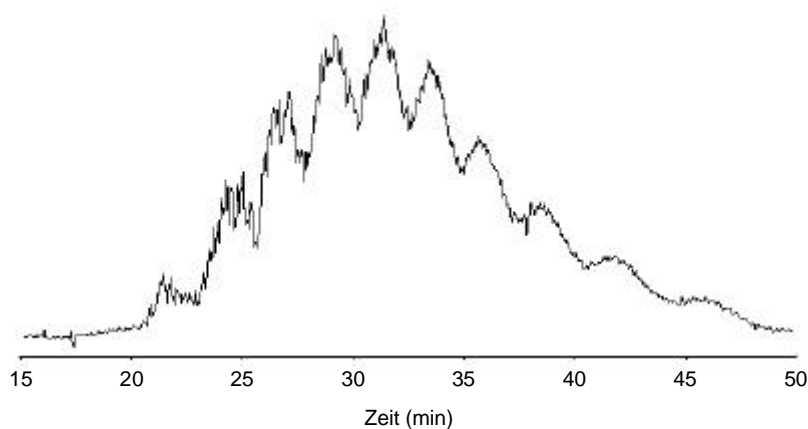


Abb. 6: Gaschromatogramm (ECD) einer C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisches mit 63 % Chlorgehalt, nach Trennung an einer 30 m langen fused-silica-Kapillarsäule (DB-5)

Wegen der Komplexität der Gemische wurde zu Beginn der PCA-Forschung versucht, die PCA-Gemische in solche Produkte umzuwandeln, die gaschromatographisch leichter zu analysieren sind. Dabei wurden die PCA in einer Umkehrreaktion zu ihren ursprünglichen Ausgangsprodukten – den *n*-Alkanfraktionen – dechloriert und mittels GC/FID [122,149-153] bzw. GC/MS-EI [63,154] bestimmt. Der Hauptnachteil des Verfahrens war der Verlust wichtiger Informationen über die Zusammensetzung der Komponenten im PCA-Gemisch, den Chlorierungsgrad sowie über die genauen PCA-Mengen in den Umweltproben. Außerdem lag die Nachweisgrenze der GC/FID-Bestimmung nur im ppm Bereich [151,152], so dass diese Methode in der Rückstandsanalytik keine breite Verwendung fand.

Für die Quantifizierung von PCA-Rückständen mittels HRGC/ECD werden bis heute technisch hergestellte bzw. im Labor synthetisierte PCA-Gemische als externe Standards verwendet. Diese besitzen je nach Chlorierungsgrad bzw. Stellung des Chlors in den Molekülen unterschiedliche ECD-Responsefaktoren, was ähnlich wie bei Chlorbornanen [141] leicht zu fehlerhaften Ergebnissen bei der GC/ECD-Bestimmung führen kann.

- RIEGER und BALLSCHMITER [93] quantifizierten die PCA in Klärschlämmen mittels HRGC/ECD mit der sogenannten Dreiecksmethode, die schon zur Bestimmung der Toxaphenrückstände verwendet wurde [155]. Es wurden sowohl für die Proben als auch für die externen Standards (handelsübliche PCA) Dreiecke gezeichnet, deren Basis von dem Start

der PCA-Elution bis zu seinem Ende gezogen wurde und deren Spitze mit dem Maximum-Signal des PCA-Elutionsprofils übereinstimmte. Die Dreiecke wurden miteinander verglichen. Die Wahl des benutzten Standards wurde durch visuellen Mustervergleich des ECD-Signals der Probe und des externen Standard durchgeführt.

In Tabelle 23 sind neben der Gaschromatographie noch einige andere Bestimmungsmethoden von PCA-Rückständen in unterschiedlichen Umweltkompartimenten zusammengefaßt.

Tab. 23: Einige Methoden zur Bestimmung von PCA-Rückständen in ausgewählten Umweltkompartimenten

Bestimmungsmethode	Matrix [Literatur]
Reduktive Dechlorierung des PCA-Gemisches, Ermittlung der <i>n</i> -Alkanfraktion mittels GC/FID	PCA-Formulierungen [63,149,154]; dotierte biologische Proben [150]
Direkte Mikrocoulometrie	Sediment und biologische Proben [46-48]
GC-Mikrocoulometrie	biologische Proben [111]
Neutronen-Aktivierung	biologische Proben [89,104]
Dünnschichtchromatographie (SiO ₂ / <i>n</i> -Hexan)	Wasser, Sediment und biologische Proben [15,113]
Direkte GC-Dechlorierung des PCA-Gemisches und Ermittlung der <i>n</i> -Alkanfraktion mittels FID	PCA-Formulierungen [151-153]; Kunststoffmaterialien [122]
HRGC/ECD	Wasser, biologische Proben [60,84,93,116,117]

2.3.4.2 PCA-Bestimmung mittels Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie wurde zu Beginn ihrer Entwicklung als Hilfstechnik bei der Strukturaufklärung von Substanzen in der chemischen Analyse angewendet. Später, nach der Kopplung mit der Gaschromatographie als Trenntechnik, stieg ihre Bedeutung für die quantitative organische bzw. Umweltanalytik an [156].

Die Nachweisempfindlichkeit einer gegebenen organischen Verbindung hängt von der Ionisierungsmethode ab, die zur Bildung der Molekül- bzw. Fragmentionen verwendet wird. Die ältesten und am meisten verwendeten Ionisierungsmethoden sind die **Elektronenstoß-Ionisation (EI)** [157] und die **Chemische Ionisation (CI)** [158].

- Anfang der 70er Jahre wurde zum ersten Mal ein technisches PCA-Gemisch mit Hilfe von **GC-MS im EI-Modus** charakterisiert [63]. Aus der Isotopenverteilung der Chloratome wurden die Molzahlen von dreizehn PCA verschiedener Kettenlänge und unterschiedlichen Chlorierungsgrades ermittelt. Die EI-MS-Spektren gaben zwar wichtige Hinweise zur PCA-Struktur der einzelnen GC-Fraktionen, aber nicht alle statistisch zu erwartenden PCA-Komponenten, die das Gemisch theoretisch enthalten müßte, konnten nachgewiesen werden; möglicherweise lagen sie unterhalb der Nachweisgrenze [154].

Die Nachweisempfindlichkeit im EI-Modus kann durch die Registrierung bestimmter Ionen („single ion monitoring“, SIM) erhöht und so die Methode für die Quantifizierung von organischen Rückständen in Umweltproben eingesetzt werden.

- JUNK und MEISCH 1993 entwickelten eine **GC/MS-EI-SIM**-Methode für die Bestimmung von C₁₀-C₁₃-PCA in Umweltproben [92]. Bei einem direkten Einlaß einer kommerziellen PCA-Formulierung in die Ionenquelle und unter Fullscan-Bedingungen wurde das Ion C₅H₁₀³⁵Cl⁺ (m/z 105) als charakteristisches Ion ausgewählt und für die Quantifizierung im SIM-Modus herangezogen. Durch Vergleich der integrierten Peakflächen dieses Ions in der Probe und im externen Standard wurden die PCA-Konzentrationen in Pflastersteinproben von einer metallbearbeitenden Fabrik in Deutschland ermittelt. Das Intensitätsverhältnis der Ionen C₅H₁₀³⁵Cl⁺ und C₅H₁₀³⁷Cl⁺ mit m/z 105 bzw. 107 ergab zusätzliche Informationen über den Chlorgehalt des untersuchten PCA-Gemisches.

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit, die MS-Detektion für die Rückstandsanalytik einzusetzen, stellt die **chemische Ionisation** dar. Diese Technik wurde erstmals 1966 eingeführt [159] und avancierte sehr schnell zu einem der am meisten angewendeten Ionisierungsverfahren in der Massenspektrometrie [160]. Sie erfordert die Anwesenheit eines Reaktandgases in der Ionenquelle, z. B. Methan, wobei der Partialdruck der untersuchten Substanz

selten mehr als 0,01 % des Reaktandgasdruckes beträgt [156]. Durch die Wechselwirkung der aus der Glühkathode austretenden Primärelektronen mit dem Reaktandgas werden sowohl positive Reaktandgasionen und eine große Anzahl energiearmer (thermischer) Elektronen als auch negative Reaktandgasionen gebildet. Je nach Reaktandgas finden chemische Reaktionen statt, die zu positiv (**PCI**) oder negativ (**NCI**) geladenen Analytionen (**Ion-Molekül-Reaktion**) führen. Die gasförmige Substanz kann aber auch durch Reaktion mit den thermischen Elektronen (**Elektron-Molekül-Reaktion**) negative Ionen bilden („electron capture negative ionisation“ **ECNI**) [19]. Elektronenaffine Verbindungen können also unter CI-Bedingungen eine hohe Anzahl negativer Ionen bilden, wodurch die Nachweisempfindlichkeit um den Faktor 10^2 bis 10^3 ansteigt (Abb. 7). Diese Methode wurde daher mit Erfolg in der Rückstandsanalytik eingesetzt [161].

- GJØS und GUSTAVSEN waren die ersten, die 1982 mit Erfolg die **MS-ECNI**-Methode für die PCA-Analytik einsetzten [162]. Als Standard wurde ein handelsübliches C₁₀-C₁₃-PCA mit 70 % Chlorgehalt benutzt. Die Proben wurden mit Hilfe einer Sonde über eine Vakuumschleuse direkt in die MS-Ionenquelle eingeführt. Die resultierenden Massenspektren (Reaktandgas: Methan) wurden unter Fullscan-Bedingungen aufgenommen. Als Hauptfragment wurde das Ion (M-H)⁻ registriert, aber Ionen wie (M-Cl)⁻ und (M-HCl-Cl)⁻ waren auch anwesend.
- Aufgrund der Vorteile, die eine kombinierte **HRGC/LRMS-ECNI**-Analyse bietet, wurde in einer späteren Arbeit diese Technik in der PCA-Analytik angewendet [38]. Als Standards wurden drei kommerzielle PCA (C₁₀-C₁₃ mit 49 % Chlorgehalt; C₁₄-C₁₈ mit 52 % Chlorgehalt; C₂₀-C₂₈ mit 52 % Chlorgehalt) benutzt. Der GC wurde mit einem On-Column-Injektor ausgestattet. Die unter ECNI-Bedingungen aufgenommenen Spektren zeigten eine Chlor- und Chlorwasserstoff-Abspaltung bzw. eine Überlappung von (M-Cl)⁻- und (M-HCl)⁻-Anionen. Die Intensität der (M-HCl)⁻-Fragmente war sogar fünfmal höher als die des entsprechenden Molekülions.
- RANDEGGER-VOLLTRATH [163] beschrieb eine andere HRGC/LRMS-ECNI-Variante zur Klassifizierung von PCA-Zusätzen in Schneid- und Schmierölen. Hierbei wurden Fullscan-Spektren von dreizehn kommerziellen PCA-Gemischen unterschiedlicher Ketten-

längen und Chlorgehalte im Bereich von m/z 300-500 aufgenommen und analysiert. Es wurde festgestellt, dass die C_{10} - C_{13} -PCA bevorzugt Ionen mit m/z 325, 360 und 430, die C_{14} - C_{17} -PCA solche mit m/z 396 und 400, und die C_{18} - C_{20} -PCA, solche mit m/z 460 und 493 erzeugen. Durch diese Ergebnisse wurde gezeigt, dass PCA-Rückstände unter Auswahl spezifischer ECNI-Massen charakterisiert bzw. quantifiziert werden können.

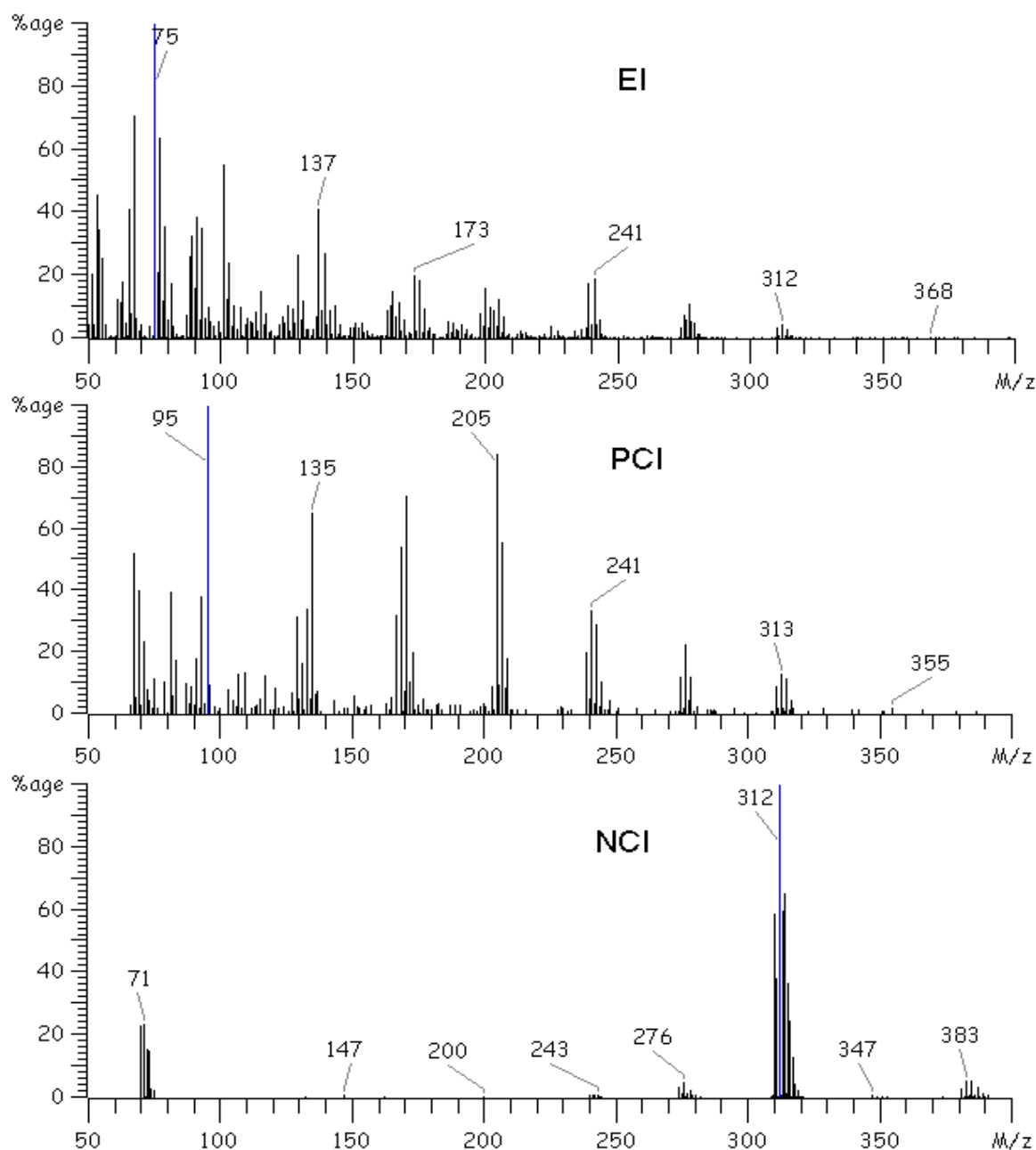


Abb. 7: EI-, PCI- und NCI-Massenspektren von Hexachlordecan

Die erhaltenen Werte bei der Quantifizierung von PCA mittels HRGC/LRMS-ECNI hängen vom Chlorierungsgrad des ausgewählten PCA-Standards ab. Entsprechend können mangelhafte Kenntnisse über die PCA-Zusammensetzung in Umweltproben zu inkorrekten Ergebnissen führen [164].

- Eine andere Variante **SCGC/LRMS-ECNI** wurde von COELHAN präsentiert [121]. Hierbei wurde eine kurze Quarzkapillarsäule (65 cm) ohne stationäre Phase in den Gaschromatograph eingebaut. Dadurch wurden die PCA-Komponenten ohne Trennung als ein Einzelpeak eluiert, was zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit führte. Als externe Standards wurden im Labor synthetisierte C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-*n*-Alkane mit jeweils unterschiedlichem Chlorgehalt verwendet. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde eine Vielzahl von biologischen Proben untersucht [20]. Die Identifizierung der PCA-Komponenten erfolgte durch Vergleich mit den synthetisierten Standards. Die Quantifizierung geschah durch Reintegrierung ausgewählter ECNI-Ionen (m/z 312, 349, 383, 417 für C₁₀-PCA; 326, 362, 398, 434 für C₁₁-PCA; 338, 372, 410, 444 für C₁₂-PCA und 355, 391, 424, 459 für C₁₃-PCA) der Fullscan-Spektren in den Proben und ausgewählten Standards.
- Die **HRGC/LRMS-ECNI-SIM**-Methode wurde in der PCA-Rückstandsanalytik erst 1985 eingeführt [94]. Für die Quantifizierung wurden vier charakteristische Ionen (m/z 416; 430 und 465; 487) ausgewählt. Die so ermittelten PCA-Konzentrationen in den untersuchten Umweltproben wurden auf ein handelsübliches C₁₄-C₁₈-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) bezogen. Der Nachteil der Methode besteht darin, dass die charakteristischen PCA-Fragmentionen in den Umweltproben nicht immer identisch mit den charakteristischen Massen des ausgewählten Standards sind.
- Mit der gleichen Methode untersuchten JANSSON et al. [16,17] das Vorkommen von PCA-Rückständen in biologischen Proben. Für die Quantifizierung wurde das Ion Cl₂⁻ (m/z 70) ausgewählt. Als Standards wurden handelsübliche PCA mit ähnlichem gaschromatographischem Profil wie die untersuchten Proben verwendet. Die Methode ist allerdings nicht spezifisch, da diese Fragmentionen auch von anderen COV gebildet werden können. Wenn bei der Trennung der PCA von interferierenden COV nicht eine vollständige Abtrennung dieser Stoffe stattfindet, führt diese Methode zu einer Überbewertung des

registrierten Cl_2^- -Ionen und entsprechend zu überhöhten PCA-Werten für die untersuchten Proben [19].

- Mit einer ähnlichen HRGC/LRMS-ECNI-SIM-Technik wurde in einer anderen Untersuchung die Zusammensetzung einzelner GC-Fractionen von PCA in Klärschlamm ermittelt [93]. Eine Anzahl charakteristischer Ionen, die in den externen Standard besonders stark hervortraten, wurden zur Bestimmung herangezogen. Die Wahl des externen Standards erfolgte durch visuellen Vergleich der Muster von Probe und externem Standard. Diese Methode wurde von einer anderen Arbeitsgruppe modifiziert [12]. Hierbei wurde die PCA-Bestimmung kumulativ durch die Auswahl von charakteristischen Massenbereichen (324-329, 359-364, 367-372 und 393-401 für kurzkettige PCA sowie 399-419, 439-453 und 475-487 für mittellange PCA) durchgeführt. Durch Teilung der gesamten Meßzeit in eine bestimmte Zahl von **Zeitfenstern** wurde die Effizienz der Methode entscheidend verbessert. Die Quantifizierung erfolgte durch Vergleich der Peakflächen der Proben mit der von externen Standards.
- Eine **HRGC/HRMS-ECNI-SIM-Methode (Massenauflösung R=12000)**, die sowohl die kurz- als auch die mittelkettigen-PCA erfaßt, wurde zum erstenmal von TOMY et al. in der PCA-Analytik eingesetzt [12,19,23,165,167]. Für die Quantifizierung wurde eine limitierte, aber ausreichende Zahl von $(\text{M-Cl})^-$ -Ionen ausgewählt. Es wurden nur die zwei intensivsten Peaks des $(\text{M-Cl})^-$ -Clusters berücksichtigt, der intensivste als Quantifizierungsion und der zweitintensivste als Bestätigungsgion. Um eine Verbesserung der SIM-Empfindlichkeit zu erreichen, wurde mit Zeitfenstern gearbeitet. Die Quantifizierung erfolgte unter Berücksichtigung von Isotopenverteilung und Responsefaktoren durch den Vergleich des intensivsten Ions der Probe mit dem des externen Standards. Als Standards wurden je nach Anforderung kommerzielle C_{10} - C_{13} -PCA mit 60 % bzw. 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) [19] sowie C_{14} - C_{17} -PCA mit 52 % bzw. 53 % Chlorgehalt [123] verwendet. Mit diesem Meßverfahren wurde eine Vielzahl von Umweltproben auf PCA-Rückstände untersucht [55,148,168]. Die Autoren betonen, dass diese Meßverfahren bei einer Massenauflösung von 12000 eine sensitive und spezifische Bestimmung von PCA-Rückständen in Umweltproben garantiert.

In Tabelle 24 sind die wichtigsten Varianten der MS-Bestimmung von PCA-Rückständen in unterschiedlichen Umweltproben zusammengefasst.

Tab. 24: Varianten der MS-Bestimmung von PCA-Rückständen in unterschiedlichen Umweltproben

Bestimmungsmethode	Matrix [Literatur]
LRGC/LRMS-EI	PCA-Formulierungen [63,154]
HRGC/LRMS-EI-SIM	Boden [93]
MS-ECNI (direkter Probeneinlass)	PCA-Formulierung, biologische Proben [162]
HRGC/LRMS-ECNI	PCA-Formulierungen [38]; Schneid- und Schmieröle [163]
HRGC/LRMS-ECNI-SIM	Synthetisierte PCA [164]; Wasser, Sediment, biologische Proben [94]; biologische Proben [16,17,146,147]; Klärschlamm [93]
SCGC/LRMS-ECNI	biologische Proben [20,121]
HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster	Wasser, Sediment, biologische Proben [12]
HRGC/HRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster	Sediment, biologische Proben [12,168], Luft [55]

SCGC short column gaschromatography; LR low resolution; HR high resolution

3 EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

3.1 Materialien, Geräte und untersuchte Proben

3.1.1 Chemikalien

Natriumsulfat:	Wasserfrei, p.a. ACS; 99 % (Fluka)
Seesand:	p.a., Reag. DAB (Riedel-de Haën)
Bio-Beads S-X3 [®] :	200-400 mesh (Bio-Rad)
Bio-Beads S-X12:	200-400 mesh (37-74 μ) (Bio-Rad)
Kieselgel 60:	Korngrösse 0,2-0,5 mm, 35-70 mesh ASTM, Aktivitätsstufe 2-3 (Fluka)
Kieselgel 60:	Korngrösse 0,063-0,200 mm, 70-230 mesh ASTM (Merck)
Aluminiumoxid 90 aktiv:	Sauer, Aktivitätsstufe I, Korngrösse 0,063-0,200 mm, 70-230 mesh ASTM (Merck)
Aluminiumoxid 90:	Standardisiert, Korngrösse 0,063-0,200 mm, 70-230 mesh ASTM, Aktivitätsstufe II-III, (Merck)
Florisil [®] :	Korngrösse 0,074-0,149 mm, 100-200 mesh (Supelco)
H ₂ SO ₄ 95-97 %	p.a., ISO (Merck)

3.1.2 Organische Lösungs- bzw. Extraktionsmittel

Cyclohexan und DCM:	für die Rückstandsanalyse; $\geq 99,8$ % GC (Fluka)
<i>n</i> -Hexan:	für die organische Spurenanalyse, UniSolv [®] (Merck)
Tetrahydrofuran:	für die Flüssigkeitschromatographie, LiChrosolv [®] (Merck)
Aceton, DCM und <i>n</i> -Hexan:	Eigene Destillation. Die Lösungsmittel wurden über eine silberspiegelte, mit Raschigringen gefüllte Kolonne de- stilliert. Sie unterlagen einer ständigen internen Laborkon- trolle, so dass Reinheit und Qualität langfristig gewährleistet wurden.

3.1.3 Geräte und Arbeitsbedingungen

Bestrahlung in Lösung: Speziell angefertigtes Bestrahlungsgefäß mit Kühlfinger aus Quarz mit Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 12 W ($\lambda > 230$ nm) der Firma Philips, Belgien.

GC/ECD-Bedingungen

Gerät:	Dani 86.10, mit automatischem Probengeber Als 86.80
Injektortemperatur:	260 °C
Injektionsart:	splitlose Injektion mit Spülung (45 s splitlos)
Trägergas:	Stickstoff
Flußrate:	1,5 ml/min
Quarzkapillarsäule:	DB-5, 30 m × 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke (J&W Scientific)
Detektor:	Elektroneneinfangdetektor (ECD)
Detektortemperatur:	290 °C
Make-up-Gas:	Stickstoff
Temperaturprogramm:	90 °C (2 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 160 °C (1 min) $\xrightarrow{5\text{ °C/min}}$ 280 °C (20 min)
Injektionsvolumen:	1,2 µl
Integrator	D-2000, Chromato-Integrator, Hitachi (Merck)
Software:	Maestro 2.3 (Chrompack International B.V.)

GC/MS-Bedingungen

A. Messungen mittels HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus mit Zeitfenster

Gerät:	Gaschromatograph HP5890 Series II, gekoppelt mit einem Massenspektrometer Finningan Mat, Model 8200
Injektortemperatur:	220 °C
Injektionsart:	splitlose Injektion mit Spülung (60 s splitlos)
Trägergas:	Helium

Flußrate:	1,15 ml/min
Quarzkapillarsäule:	DB-5, 30 m × 0,25 mm i.D., 0,25 µm Filmdicke (J&W Scientific)
Temperaturprogramm:	50 °C (1 min) $\xrightarrow{70\text{ °C/min}}$ 150 °C (1 min) $\xrightarrow{7\text{ °C/min}}$ 260 °C (8:18 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 280 °C (13 min)
Injektionsvolumen:	1,5 µl
Ionisationsmodus:	ECNI
Ionisierungsenergie:	120 eV
Beschleunigungsspannung:	3 kV
Multiplierspannung:	1,8 kV
Auflösung:	1000
Ionenquellentemperatur:	200 ° - 210 °C
Ionenquellendruck:	$2,1 \times 10^{-5}$ bar
Reaktandgas:	Methan
Kalibrierungsgas:	Keine
Transferlinientemperatur:	250 °C
Software:	MASPEC Data System für MS-Windows (MSS, Manchester), Version 2.11, NIST-Library
SIM-Zeitfenster (min:sek) für die C ₁₀ -C ₁₃ -PCA	00:00 $\xrightarrow{\text{Nr. 1}}$ 16:00 $\xrightarrow{\text{Nr. 2}}$ 17:10 $\xrightarrow{\text{Nr. 3}}$ 18:20 $\xrightarrow{\text{Nr. 4}}$ 20:20 $\xrightarrow{\text{Nr. 5}}$ 21:00 $\xrightarrow{\text{Nr. 6}}$ 22:40 $\xrightarrow{\text{Nr. 7}}$ 25:00 $\xrightarrow{\text{Nr. 8}}$ 35:00

B. Messungen mittels SCGC/LRMS-ECNI

Gerät:	Gaschromatograph HP5890 Series II, gekoppelt mit einem Massenspektrometer Finningan Mat, Model 8200
Injektortemperatur:	280 °C
Injektionsart:	Split
Splitverhältnis:	1:4
Splitfluß:	3 ml/min
Trägergas:	Helium

Flußrate:	0,69 ml/min
Quarzkapillarsäule:	1,3 m × 0,15 mm i.D., nicht beschichtet
Temperaturprogramm:	Isotherm 250 °C
Injektionsvolumen:	2 µl
Ionisationsmodus:	ECNI
Ionisierungsenergie:	120 eV
Beschleunigungsspannung:	3 kV
Multiplierspannung:	2 kV
Auflösung:	1000
Ionenquellentemperatur:	200 ° - 210 °C
Ionenquellendruck:	$2,5 \times 10^{-5}$ bar
Reaktandgas:	Methan
Kalibrierungsgas:	Perfluorkerosin (PFK)
Transferlinientemperatur:	250 °C
Massenbereich:	236 - 650
Software:	MASPEC Data System für MS-Windows (MSS, Manchester), Version 2.11, NIST-Library

Gelpermeationschromatographie (GPC)

HPLC-Pumpe:	L-6000A der Firma Merck
UV-Detektor:	L-4000A der Firma Merck ($\lambda=280$ nm)
Integrator:	Chromato-Integrator D-2000 der Firma Merck
Glassäule Nr.1:	109 cm Länge, 9 mm i.D. gefüllt mit Bio-Beads S-X3
Stahlsäule Nr. 2:	300 mm × 7,8 mm; Füllmaterial: Phenogel 5 µ, 5 Å (Phenomenex)
Fördervolumen Nr. 1:	2 ml/min <i>n</i> -Hexan:DCM (1:1)
Fördervolumen Nr. 2:	0,25 ml/min Tetrahydrofuran (THF)
Injektor:	Rheodyne
Probenschleife Nr. 1:	1,25 ml
Probenschleife Nr. 2:	200 µl

3.1.4 Standards

Die für die Herstellung der Standards benötigten reinen Substanzen Aldrin, HCB, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, Chlorden, OCS, HE, α -cis-Chlordan, p,p'-DDE, Dieldrin, β -Endosulfan, p,p'-DDD, p,p'-DDT, PCB 209, Mirex und Pentachlorbenzol (systematische Namen, Tab. 52, Anhang), Reinheit 99 % (GC) wurden von der Firma Dr. Ehrenstorfer, Augsburg bezogen, desgleichen die Standards:

- Chlorparaffin C₁₀-C₁₃, Chlorgehalt 63 % (Gew.-%), 100 ng/ μ l Cyclohexan;
- Chlorparaffin C₁₄-C₁₇, Chlorgehalt 52 % (Gew.-%), 100 ng/ μ l Cyclohexan;
- Chlorparaffin Mix 1 (CP-Mix), mit den Komponenten CP-1 a,b,c; CP-2; CP-3 a,b; CP-4, CP-5 a,b, 10 ng/ μ l je Komponente in Cyclohexan (Tab. 25);
- Technisches Toxaphen Chlorgehalt 61,6 %, Reinheit 99 %;
- Toxaphen-6-Komponenten-Standard, Parlar #26, #32, #50, #56, #62, #69 (Pentachlorbenzol (systematische Namen, Tab. 53, Anhang), je 1 mg/l in Cyclohexan;
- Toxaphen-21-Komponenten-Standard, Parlar #11, #12, #21, #25, #26, #31+32, #38, #39, #40+41, #42, #44, #50, #51, #56, #58, #59, #62, #63, #69 (systematische Namen, Tab. 53, Anhang), je 1 mg/l in Cyclohexan.

Das PCA-Gemisch Cereclor 63L wurde von der Firma ICI Chemicals & Polymers, Runkorn, England zur Verfügung gestellt.

Die reinen Verbindungen 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan, die Komponentengemische C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-PCA mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 % und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) sowie der CB-Standard (CB: Camphechlor bestrahlt), früher verwendet zur Quantifizierung von Toxaphenrückständen in Fisch und Fischprodukten [115,169], wurden in der Arbeitsgruppe hergestellt.

Die für die Herstellung der GPC-Standards benötigten reinen Substanzen DEP, DBP und DOP (systematische Namen, Tab. 54, Anhang) wurden von der Firma Fluka, Fuchs geliefert.

Tab. 25: Abkürzungen und systematische Namen der verwendeten PCA-Komponenten

Abkürzung	Formel	Systematische Name	Struktur
CP-1 a,b,c	$C_{10}H_{18}Cl_4$	2,5,6,9-Tetrachlordecan	
CP-2	$C_{10}H_{18}Cl_4$	1,2,9,10-Tetrachlordecan	
CP-3 a,b	$C_{10}H_{17}Cl_5$	1,2,5,6,9-Pentachlordecan	
CP-4	$C_{10}H_{16}Cl_6$	1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan	
CP-5 a,b	$C_{10}H_{16}Cl_6$	1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan	

a, b, c Diastereomere

3.1.5 Untersuchte Proben

Wie aus Abschnitt 2.1.2 ersichtlich, zeigen die PCA, wie die meisten chlorierten organischen Verbindungen, ein stark lipophiles Verhalten und liegen entsprechend in fetthaltigen Proben wie Fischölen bzw. stark fetthaltigen Meerestieren angereichert vor. Aus diesem Grund stellen solche Proben eine geeignete Untersuchungsmatrix für die PCA-Rückstandanalytik dar. Aus den gemessenen PCA-Mengen der ausgewählten Proben unterschiedlicher Fangorte und Fangdaten können wichtige Informationen über die Ausbreitung von PCA gewonnen werden.

Insgesamt wurden 26 biologische Proben (Fische, Muscheln und Tiefseegarnele) (Tab. 26), eine Fischfutterprobe sowie 14 Fischöl- (Tab. 27). und 16 Lebertranproben (Tab. 28) untersucht. Die ersten zwanzig Proben (Tab. 26) wurden in verschiedenen Jahren und Fanggebieten Europas und Amerikas gesammelt und freundlicherweise Ende 1998 von der Bundesfor-

schungsanstalt für Fischerei in Hamburg zur Verfügung gestellt. Sie wurden homogenisiert und tiefgefroren geliefert. Ihre Aufbewahrung erfolgte bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tab. 26: Art, Fangdatum und Fanggebiet der analysierten biologischen Proben

Nr.	Probe	Fangdatum	Fanggebiet
1	Sprotte	März 1993	Südnorwegen
2	Sprotte	März 1993	Westbritische Gewässer
3	Seehecht	März 1993	Westliches Irland
4	Seehecht	März 1993	Südliches Irland
5	Rotbarsch	August 1994	Spitzbergen
6	Rotbarsch	August 1994	Nordkap, Norwegen
7	Rotbarsch	September 1995	Ostgrönland
8	Rotbarsch	September 1995	Westgrönland
9	Lachs	Oktober 1994	Chile
10	Lachs	Oktober 1994	Bergen, Norwegen
11	Seeteufel	März 1993	nördliche Nordsee
12	Seeteufel	März 1993	Höhe Kilda, Westbritische Gewässer
13	Tiefseegarnele	Oktober 1995	Westgrönland
14	Scholle	Februar 1994	Deutsche Bucht, Nordsee
15	Scholle	Februar 1994	Deutsche Bucht, Nordsee
16	Hering	Juli 1994	Skagerrak, Nordsee
17	Hering	November 1994	Trondheim, Norwegen
18	Makrele	September 1993	Nordsee, südliches Norwegen
19	Makrele	Mai 1996	Doggerbank, Nordsee
20	Heilbutt schwarz	Juni 1994	Norwegen
21	Baltische Tellmuschel	April 1999	Nordsee bei Dorumneufeld, Deutschland
22	Miesmuschel	April 1999	Nordsee bei Dorumneufeld, Deutschland
23	Sardellen	Mai 1999	Nordägäis, Griechenland
24	Seebrasse	Mai 1999	Nordägäis, Griechenland
25	Makrele (gegrillt)	Juli 1999	Bayern
26	Zuchtforelle	Juli 1999	Bayern

Die Muschelproben (Nr. 21 und 22, Tab. 26) wurden im April 1999 von der Sektion Ökologie und Ökophysiologie, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven zur Verfügung gestellt. Sie wurden an der östlichen Seite des Nationalparks des Niedersächsischen Wattenmeers (Biosphärenreservat) gesammelt, in Aluminiumfolie verpackt und in einer dafür geeigneten Kühlbox geliefert. Sie wurden am gleichen Tag von ihrer Schale befreit und ebenfalls bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt.

Die Fischproben Nr. 23 und 24 wurden im Mai 1999 auf einem Fischmarkt in Thessaloniki, Griechenland, gekauft. Sie wurden unzerlegt direkt nach dem Kauf in Aluminiumfolie eingewickelt, tiefgefroren und in einer Kühlbox transportiert. Ihre Aufbewahrung erfolgte ebenfalls bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Fischproben Nr. 25 und 26 sowie eine Fischfutterprobe wurden im Juli 1999 von der Redaktion „Berichte“ des Bayerischen Fernsehens zur Untersuchung auf Toxaphen- und andere Rückstände zur Verfügung gestellt. Die Steckerlfischprobe (Nr. 25) wurde in Schongau, Deutschland, besorgt, und zum Vergleich wurden noch eine frische Zuchtforelle (Nr. 26) und das zugehörige Fischfutter geliefert. Über ihre Bezugsquelle liegen keine Angaben vor. Diese drei Proben wurden nach der Lieferung direkt weiter bearbeitet.

Während des Jahres 1997 wurde zusätzlich vom Department of Chemistry, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2, Kanada im Rahmen eines Ringversuchs eine im voraus bearbeitete Fischprobe (FE2) in Nonan gelöst zusammen mit 3 PCA-Standards (PCA-60: $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ mit 60 % Chlorgehalt, 88 ng/ μl ; PCA-70: $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ mit 70 % Chlorgehalt und PCA-1, synthetisiertes 1,2,3,4,5,6-Hexachlordecan) in Isooctan geliefert und ebenfalls analysiert.

Die für die Untersuchung ausgewählten Fischöle und Lebertrane stammen alle aus Apotheken oder Drogerien der angegebenen Länder. Sie wurden bis zu ihrer Untersuchung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die Tabellen 27 und 28 geben einen kurzen Überblick über diese Proben. Genaue Angaben über Herkunft und Fangdatum der Fische, aus denen die Öl- bzw. Lebertrankonzentrate stammen, sind nicht verfügbar.

Für die Fischölgewinnung werden allgemein Überschüsse aus Fischfängen bzw. Abfälle der Fischindustrie verwendet [170]. Die Herstellung erfolgt entweder durch Auskochen von zerkleinerten Fischen wie Sardinen, Anchovis, Hering oder Makrele und nachfolgendes Pressen und Zentrifugieren oder durch Extraktion von getrockneten Fischen mit *n*-Hexan [170,171]. Außerdem werden bei der Fischmehlproduktion Fischöle als Nebenprodukt gewonnen.

Die Lebertrane werden aus frischen oder durch Kälte konservierten Lebern von *Gadus morhua* (Dorsch) bzw. anderen Gatus-Arten (Kabeljau und Schellfisch) gewonnen. Durch Unterkühlen und Filtration bei 0 °C werden die leichter erstarrenden Fettanteile getrennt.

Tab. 27: Herkunft und Herstellungsfirmen der für die Untersuchung ausgewählten Fischöle

Nr.	Probe	Hersteller	Herkunft
1	Lachsöl-Kapseln	Astrid Twardy GmbH, Flörsheim	Deutschland
2	Lachsöl-Kapseln	Börner GmbH, Berlin	Deutschland
3	Lachsöl-Kapsel	Omega Pharma GmbH, Berlin	Deutschland
4	Fischöl-Kapseln	STADA Arzneimittel AG, Bad Vilbel	Deutschland
5	Fischöl-Kapseln	Sanatur GmbH, Singen	Deutschland
6	Fischöl-Kapseln	Dogu ilaç Fabriasi, Istanbul	Türkei
7	Fischöl-Kapseln	The Boots Company PLC, Nottingham	England
8	Fischöl-Kapseln	Seven Seas Health Care LTD, Hull	England
9	Fischöl-Kapseln	General Nutrition Corporation, Pittsburg	USA
10	Fischöl-Kapseln	LYSI, Reykjavik	Island
11	Fischöl-Kapseln	Kraftlysi, Djupavogi	Island
12	Fischöl	Fundation Chile, Santiago	Chile
13	Fischöl	Fundation Chile, Santiago	Chile
14	Fischöl	Fundation Chile, Santiago	Chile

Tab. 28: Herkunft bzw. Herstellungsfirmen der für die Untersuchung verwendeten Lebertrane

Nr.	Probe	Hersteller	Herkunft
1	Lebertran-Kapseln	Arkopharma Laboratoires Pharmaceutiques, Carros	Frankreich
2	Lebertran-Kapseln	LYSI, Reykjavik	Island
3	Lebertran-Kapseln	General Nutrition Corporation, Pittsburg	USA
4	Lebertran-Kapseln	The Boots Company PLC, Nottingham	England
5	Lebertran	LYSI, Reykjavik	Island
6	Lebertran	VITOMAX, Albertslund	Island
7	Lebertran	Laboratorios Bama-Geve, S.A., Barcelona	Spanien
8	Lebertran	Seven Seas Health Care LTD, Hull	England
9	Lebertran	Seven Seas Health Care LTD, Hull	England
10	Lebertran	Seven Seas Health Care LTD, Hull	England
11	Lebertran	The Boots Company PLC, Nottingham	England
12	Lebertran	Laboratoire Salver, Paris	Frankreich
13	Lebertran	E.R. Squibb & Sons Inc., Princeton	USA
14	Lebertran	Eckerd Drug Company, Cleanwater	USA
15	Lebertran	General Nutrition Corporation, Pittsburg	USA
16	Lebertran	Domapotheke, Freising	Deutschland

3.2 Entwicklung des Aufarbeitsverfahrens (Clean-up)

Wie in Abschnitt 2.3.3 erörtert, führen die früher entwickelten Clean-up-Verfahren nicht zu einer ausreichenden Vorreinigung der PCA. Viele Autoren berichten [12,19,93], dass die vorhandenen Trennverfahren allgemein unspezifisch sind und dass eine Vielzahl von Interferenzen sowohl die qualitative als auch die quantitative PCA-Bestimmung verfälschen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb versucht, ein einfaches analytisches Meßverfahren unter den folgenden Gesichtspunkten zu entwickeln: große PCA-Selektivität und Spezifität, quantitative Entfernung von Interferenzen und empfindliche Bestimmungsmethode.

3.2.1 Auswahl der Extraktionsmethode

Da die bisher in der PCA-Rückstandsanalytik am häufigsten verwendeten Verfahren – Soxhletextraktion, Säulenextraktion sowie die direkte Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel – nicht immer ausreichen, wurden für die Auswahl eines Extraktionsverfahrens bzw. Extraktionsmittels zuerst verschiedene Methoden bezüglich der extrahierten Fettmenge verglichen und ausgewertet. Als fetthaltiges Material wurden Fischproben ausgewählt.

Für die Extraktion wurde beispielsweise als Musterprobe ein Fisch genommen, zerkleinert und in einem Mixer homogenisiert. Danach wurden für jeden Versuch 10 g der homogenisierten Fischprobe eingewogen, in einem Porzellanmörser mit wasserfreiem Na_2SO_4 und Seesand im Gewichtsverhältnis 1:4:2 versetzt, zu einem homogenen rieselfähigen Produkt verrieben und für ca. 2 bis 3 Stunden in einer verschlossenen Gewindeflasche zum Trocknen stehen gelassen.

- Für die **Soxhletextraktion** wurde die mit Na_2SO_4 und Seesand versetzte Fischprobe in eine 100 ml Extraktionshülse überführt, mit Glaswolle abgedeckt und 4 Stunden mit 200 ml *n*-Hexan:Aceton (2:1) extrahiert. Anschließend wurde die Extraktionslösung in einem vorher gewogenen 250 ml Rundkolben aufgenommen und bei 50 °C am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz eingengt. Aus dem Gewicht des Trockenrückstands wurde unmittelbar danach der prozentuale Fettgehalt berechnet.
- Für die **Säulenextraktion** wurde eine Glassäule (Länge 35,0 cm und i.D. 2,1 cm) gefüllt, und zwar von unten nach oben mit Glaswolle, 2 g Seesand, 4 g Na_2SO_4 , mit der mit Na_2SO_4 und Seesand versetzten Fischprobe und 1 g Na_2SO_4 . Auf die so vorbereitete Säule wurden 100 ml *n*-Hexan:Aceton (2:1) gegeben und nach einer Stunde unter langsamem Fluß (ca. 1,5 ml/min) eluiert. Anschließend wurde die Säulenfüllung noch mit 50 ml *n*-Hexan:Aceton (2:1) nachgewaschen. Die vereinigten Extrakte wurden in einem vorher gewogenen 250 ml Rundkolben aufgenommen, bei 50 °C am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz abrotiert und der gewogene Rückstand als extrahierbare Fettmenge berechnet.

- Bei der **direkten Extraktion** wurde die mit wasserfreiem Na_2SO_4 und Seesand homogenisierte Fischprobe in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben überführt, mit 150 ml *n*-Hexan:Aceton (2:1) versetzt und zuerst 30 min im Ultraschallbad und danach 90 min mit der Schüttelmaschine extrahiert. Nach der Extraktion wurde das Gemisch in einen vorher gewogenen Rundkolben abfiltriert, der Erlenmeyer-Kolben und der Filter mit 50 ml *n*-Hexan:Aceton (2:1) nachgewaschen und wieder filtriert. Die vereinigten Extrakte wurden dann bei 50 °C am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz abrotiert und der Fettgehalt wie oben ermittelt.

Die Extraktionsausbeuten in Abhängigkeit von den Fettmengen sind in Tabelle 29 angegeben. Die besten Ergebnisse bezüglich der extrahierbaren Fettmengen wurden mittels Soxhlet- bzw. Säulenextraktion erzielt. Um den Einfluß des Lösungsmittelgemisches auf die extrahierbaren Fettmengen zu untersuchen, wurden in einem zweiten Experiment nur die Soxhlet- und Säulenextraktion der Fischprobe mit 200 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) als Lösungsmittel wiederholt. Als Folge des geänderten Extraktionsmittelgemisches wurden nicht nur die Konzentrierungszeiten verkürzt, sondern auch die Wasserbadtemperaturen am Rotationsverdampfer konnten gesenkt werden. Außerdem wurden unerwünschte Reaktionen von Aceton mit H_2SO_4 vermieden. Da es auch zu keiner signifikanten Änderung hinsichtlich der extrahierbaren Fettmengen kam (Tab. 29), wurde für die weiteren Untersuchungen zur Methodenentwicklung das *n*-Hexan:DCM (1:1) Gemisch ausgewählt.

Tab. 29: Ermittelte Fettmenge in g und zugehörige normalisierte Werte in % bei unterschiedlichem Extraktionsmittel und Extraktionsverfahren

Extraktionsmittel	Extrahiertes Fett in g (Normalisierter Wert in %)		
	Soxhletextraktion	Säulenextraktion	Direkte Extraktion
<i>n</i> -Hexan:Aceton (2:1)	2,780* ± 0,031 (100,00 ± 1,12)	2,756 ± 0,026 (99,14 ± 0,93)	2,268 ± 0,105 (81,58 ± 3,80)
<i>n</i> -Hexan:DCM (1:1)	2,819 ± 0,038 (100,00 ± 1,35)	2,806 ± 0,024 (99,54 ± 0,86)	n.u.

* Mittelwert aus drei Messungen; n.u. nicht untersucht

Für die Ermittlung der **PCA-Wiederfindungsraten** nach Soxhlet- bzw. Säulenextraktion wurden auf 10 g Kieselgel 60 (0,2-0,5 mm) 10 µl einer Lösung von C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan (480 ng/µl), 10 µl einer Lösung von β-HCH in *n*-Hexan (1,5 ng/µl) und 10 µl einer Lösung von PCT in *n*-Hexan (1,4 ng/µl) gegeben, mit Na₂SO₄ bzw. Seesand im Gewichtsverhältnis 1:4:2 vermischt und mit 200 ml (Soxhletextraktion) bzw. 150 ml (Säulenextraktion) *n*-Hexan:DCM (1:1) extrahiert. Nach der Extraktion wurden die jeweiligen Extrakte bis zur Trockne eingengt, die extrahierten Verbindungen in 500 µl *n*-Hexan aufgenommen und mittels HRGC/ECD (Abschnitt 3.1.3) bestimmt. Die Quantifizierung erfolgte mittels externer Standards. Als interne Standards dienten β-HCH und PCT. Die Wiederfindungsraten der C₁₀-C₁₃-PCA, β-HCH und PCT sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Tab. 30: Wiederfindungsraten von C₁₀-C₁₃-PCA, β-HCH und PCT nach der Soxhlet- und Säulenextraktion mit *n*-Hexan:DCM (1:1)

Verbindung	Wiederfindungsrate (%)	
	Soxhletextraktion	Säulenextraktion
C ₁₀ -C ₁₃ -PCA mit 63 % Chlorgehalt	95,8 ± 6,1	97,1 ± 4,3
β-HCH	93,1 ± 7,2	92,3 ± 6,8
PCT	98,5 ± 3,2	99,1 ± 3,8

Beide Extraktionsmethoden ergaben für die untersuchten Verbindungen Wiederfindungsraten von über 90 %, wobei die Werte bei der Säulenextraktion noch etwas höher lagen als bei der Soxhletextraktion. Deshalb wurde als Extraktionsverfahren für die Methodenentwicklung die **Säulenextraktion** gewählt. Diese Methode gewährleistet eine:

- schonende Extraktion und dadurch Vermeidung einer möglichen PCA-Zersetzung
- erhebliche Energie- und Wassereinsparungen
- kürzere Extraktionszeiten.

3.2.2 Auswahl des Fettabtrennungsverfahrens

Die Auswahl des Fettentfernungsverfahrens erfolgte durch den Vergleich von den drei Methoden, die am häufigsten benutzt werden: die direkte Behandlung der Fette mit konzentrierter H_2SO_4 , die Fettzersetzung mit konzentrierter H_2SO_4 adsorbiert an Kieselgel (modifizierte Säulenteknik) und die Fettentfernung mittels GPC.

- Zur **direkten Behandlung von Fetten mit konzentrierter H_2SO_4** wurden in einer 10 ml Gewindeflasche 2 g Öl in 3 ml *n*-Hexan gelöst und tropfenweise mit 3 ml 95-97 %iger H_2SO_4 versetzt. Die Gewindeflasche wurde mit einer Schraubkappe mit Teflonseptum fest verschlossen, vorsichtig geschüttelt und anschließend 10 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Die organische Phase wurde in eine 10 ml Gewindeflasche überführt und die Schwefelsäurephase noch zweimal mit je 2 ml *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten *n*-Hexanphasen wurden erneut mit 3 ml H_2SO_4 konz. versetzt, geschüttelt und 10 min bei 3000 rpm zentrifugiert. Nach der Phasenabtrennung wurde die Schwefelsäurephase noch zweimal mit je 1 ml *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten *n*-Hexanextrakte wurden mit destilliertem Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, in einen vorher ausgewogenen 50 ml Rundkolben filtriert und am Rotationsverdampfer bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen (Tab. 32).
- Für die Fettabtrennung mit der **modifizierten Säulenteknik** wurden in eine Glassäule (Länge 30,0 cm und i. D. 2,1 cm) von unten nach oben Glaswolle, 3 g Seesand, 3 g wasserfreies Na_2SO_4 , 5 g Kieselgel 60 (0,200-0,500 mm), ein Gemisch von 40 g $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ konz. (44 % H_2SO_4 konz., Gew.-%) und 28 g Seesand, 3 g Kieselgel 60 (0,2-0,5 mm) sowie 3 g wasserfreies Na_2SO_4 eingeführt und mit 50 ml DCM gewaschen. Das Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ konz. (44 % H_2SO_4 konz., Gew.-%) (g) zu Seesand (g) und Öl (g) betrug 10:7:1. Anschließend wurden in einen Rundkolben 4 g Öl in 40 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) gelöst, in einen 100 ml Tropftrichter eingeführt, tropfenweise auf die gefüllte Säule gegeben und simultan das Eluat in einem vorher gewogenen 250 ml Rundkolben aufgefangen. Die Säulenfüllung wurde anschließend mit 60 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) nachgewaschen, und die vereinigten *n*-Hexan:DCM-Extrakte wurden bei 40 °C am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz abrotiert und gewogen (Tab. 32).

- Zur **gelchromatographischen Abtrennung der Fette** wurde eine GPC-Glassäule (Abschnitt 3.1.3), gefüllt mit 36 g Bio-Beads S-X3[®], 200-400 mesh, Füllhöhe 92 cm, verwendet. Das Füllmaterial wurde vor der Benutzung 24 Stunden im Elutionsgemisch *n*-Hexan:DCM (1:1) vorgequollen. Die Trennqualität der so vorbereiteten GPC-Säule wurde mittels einer *n*-Hexan:DCM Standardlösung aus DOP (2,6 ng/μl), DBP (2,84 ng/μl) und DEP (2,94 ng/μl) überprüft (UV-Detektor, λ=280 nm).

Zur Bestimmung des Elutionsbereichs der C₁₀-C₁₇-PCA wurden drei Standardlösungen von je 10 ng/μl C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%), C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlor (Gew.-%) und C₁₀-PCA mit 49 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan:DCM (1:1) sowie eine 1 ng/μl Standardlösung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlorodecan (HCD) in *n*-Hexan:DCM (1:1) verwendet. Das Injektionsvolumen jedes Standards betrug 1,25 ml. Um zu ermitteln, wann welche Verbindung bzw. welches Verbindungsgemisch eluiert wird, wurden Fraktionen von je 1 ml über einen Zeitraum von 60 min gesammelt und mittels HRGC/ECD auf PCA untersucht. Die ermittelten Elutionsbereiche sind in Tabelle 31 aufgelistet.

Tab. 31: Elutionsbereich (min) von ausgewählten PCA mittels GPC

	C₁₄-C₁₇-PCA 52 % Chlorgehalt	C₁₀-C₁₃-PCA 63 % Chlorgehalt	HCD	C₁₀-PCA 49 % Chlorgehalt
Elutionsbereich	26-40	29-42	29-35	29-38

Die kurzkettigen bzw. mittellange-PCA eluieren in einem Zeitraum von 26 bis 42 min (Tab. 31). Um den Fettanteil (%) zu bestimmen, der in diesem Bereich eluiert, wurden unter gleichen GPC-Bedingungen Fischöl- bzw. Lebertran-Proben untersucht. Dafür wurden 2 g Fischöl bzw. Lebertran in 10 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) gelöst. Davon wurden 1,25 ml injiziert und zwei Fraktionen zwischen 0-26 min und 26-42 min in zwei vorher gewogenen 100 ml Rundkolben gesammelt und bei 40 °C am Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz eingengt. Der prozentuale Fettgehalt pro Fraktion ist in Tabelle 32 angegeben.

Tab. 32: Bearbeitete Fettmengen und Grad der Abtrennung in Abhängigkeit von Fettentfernungsverfahren

Verfahren zur Fettentfernung	Bearbeitete Fettmenge (g)	Abgetrenntes Fett (%)
direkte Behandlung mit H ₂ SO ₄ konz.	2	99,9
Säulentechnik (SiO ₂ / H ₂ SO ₄ konz.)	4	99,9
GPC	0,25	88,5*

* % abgetrenntes Fett in der Fraktion 0-26 min

Von den erprobten Fettabtrennungsmethoden wurde die Säulen-Technik bevorzugt. Die Vorteile dieser Technik im Vergleich zur direkten Behandlung mit konzentrierter H₂SO₄ sind:

- geringer Zeitaufwand
- Eliminierung vieler manueller Operationen bzw. Vermeidung möglicher Kontaminationen, die mit einem manuellen Prozess verbunden sein können
- reproduzierbare Ergebnisse
- gleichzeitige Bearbeitung von mehreren Proben auch mit höheren Fettmengen.

Die Säulen-Technik wurde gegenüber der GPC-Methode bevorzugt, weil die GPC folgende Nachteile zeigte:

- begrenzte Fettkapazität (<500 mg Fett)
- längere Bearbeitungszeiten
- höherer Lösungsmittelverbrauch
- nicht vollständige Fettabtrennung aus der PCA-Fraktion (Restfett 10-15 %).

3.2.3 Simultane PCA-Extraktion und Fettentfernung

Die Bestimmung von PCA in fetthaltigen Lebensmitteln erfolgt allgemein durch ein Mehrstufen-Reinigungsverfahren, das mit der Extraktion der Fette bzw. der mit Fetten angereicherten PCA beginnt, sich mit der Fettabtrennung und Isolierung der untersuchten Verbindungen fortsetzt und mit der Quantifizierung endet. Bei der Entwicklung des Meßverfahrens wurde versucht, die Bearbeitungsschritte so weit zu reduzieren, dass die Extraktion, Fettabtrennung und Isolierung der PCA einschließlich der Abtrennung der interferierenden Substanzen in einem

Schritt erfolgt. Dafür wurden 10 g Kieselgel (Korngrösse 0,2-0,5 mm) in einen 100 ml Rundkolben eingewogen, mit 10 µl einer Lösung von C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan (1 µg/µl), 10 µl einer Lösung von γ-HCH in *n*-Hexan (5 ng/µl) und 1 g Sonnenblumenöl versetzt, 2 Stunden mit einer Schüttelmaschine homogenisiert und als fett-haltige Probenmatrix für die Ermittlung der Wiederfindungsraten verwendet.

3.2.3.1 Wiederfindungsraten

Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde die oben vorbereitete Probenmatrix mit wasserfreiem Na₂SO₄ und Seesand in einem Gewichtsverhältnis 1:4:2 vermischt. Die PCA-Extraktion und Fettzersetzung erfolgte anschließend in einer Glassäule (Länge 30 cm und i. D. 2,1 cm), die von unten nach oben mit Glaswolle, etwas Seesand, 3,3 g SiO₂ (Korngrösse 0,2-0,5 mm), einem Gemisch von SiO₂/H₂SO₄ konz. (44 % H₂SO₄ konz., Gew.-%) mit Seesand, 2,2 g SiO₂ (Korngrösse 0,2-0,5 mm) und 4,4 g Na₂SO₄ gefüllt wurde. Das Verhältnis SiO₂/H₂SO₄ konz. (44 % H₂SO₄ konz., Gew.-%) (g) : Seesand (g) : fett-haltige Probe (g) betrug 12:8:1. Vor der Extraktion wurde bei geschlossenem Teflonhahn so viel *n*-Hexan:DCM (1:1) auf die Säulenfüllung gegeben, bis die oberste Na₂SO₄-Schicht mit Lösungsmittel bedeckt war. Anschließend wurde die simulierte fett-haltige Probe zugeführt, und 1,1 g wasserfreies Na₂SO₄ sowie 50 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) wurden zugegeben und eine Stunde stehengelassen. Zusätzlich wurden 60 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) auf die Säule gegeben und mit einer Elutionsgeschwindigkeit von ca. 1,5 ml/min eluiert. Danach wurde das Eluat zuerst bei 40 °C bis auf 2 ml und dann unter N₂ bis auf 100 µl weiter konzentriert. Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten wurde das Konzentrat mit *n*-Hexan auf 1000 µl aufgefüllt und mittels HRGC/ECD analysiert.

Die Fettzersetzung mittels SiO₂/H₂SO₄ konz. (44 % H₂SO₄ konz., Gew.-%) nach der Säulenmethode ermöglicht die Entfernung von Lipiden in jeglichem fett-haltigen Probenextrakt bis zu 99,9 % (Abschnitt 3.2.2). Die übrig gebliebenen Fette (0,01 %) konnten beim nächsten Clean-up-Schritt (Abschnitt 3.2.4.2.2) quantitativ entfernt werden. Die simultane Fett-, PCA- und COV-Extraktion und Fettzersetzung einer fett-haltigen Probe ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

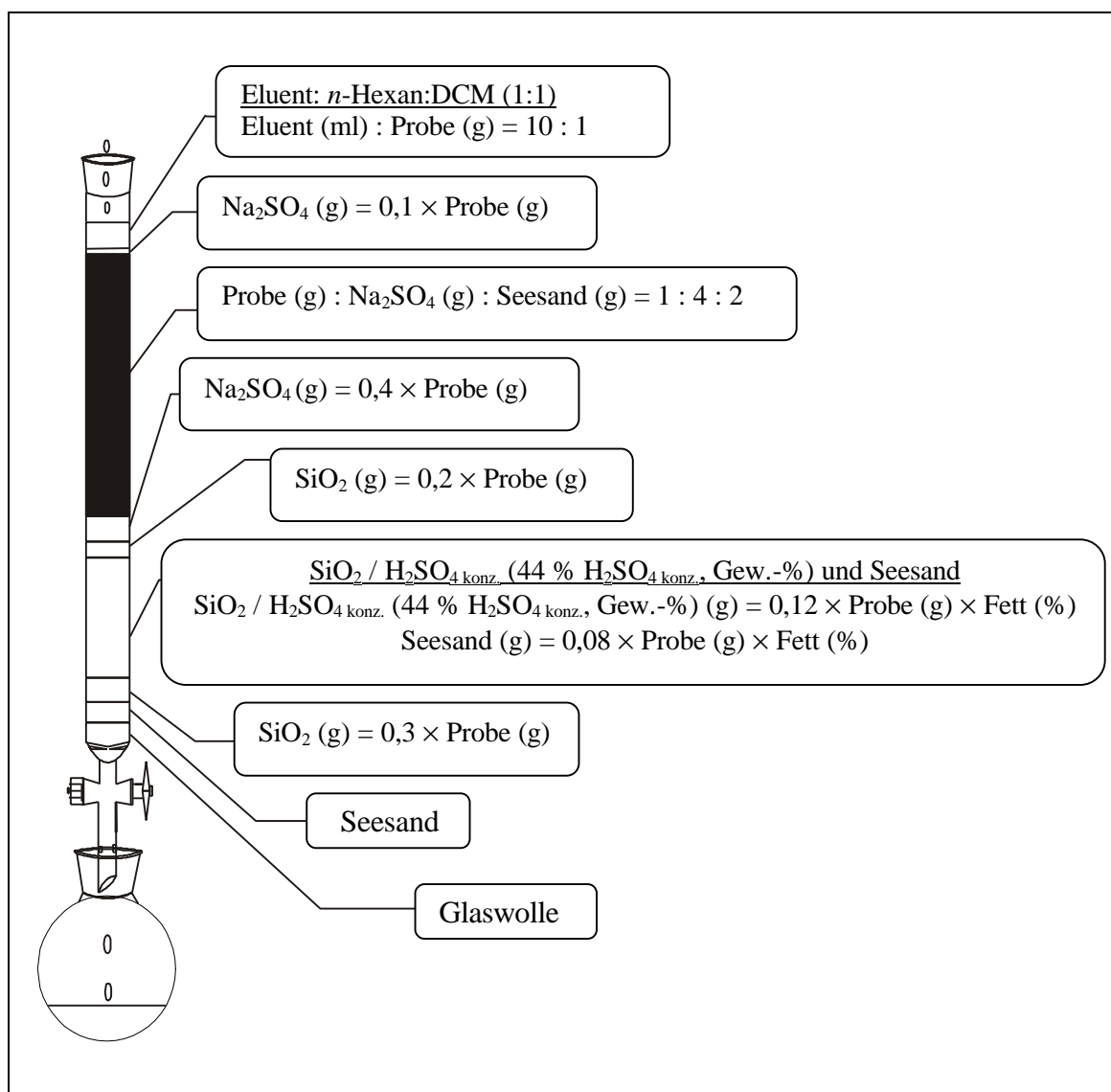


Abb. 8: Schematische Darstellung der Schadstoffextraktion und Fettzersetzung bei dem ersten Schritt des Clean-up-Verfahrens

Da die simultane Bestimmung von PCA, Toxaphen, chlorierten Pestiziden und PCBs mittels HRGC/ECD wegen ihrer gleichzeitigen gaschromatographischen Elution ausgeschlossen ist, wurde die Ermittlung der Wiederfindungsraten für jede Substanzgruppe bzw. jedes Substanzgemisch getrennt durchgeführt. Folgende simulierte fetthaltige Proben wurden untersucht:

Probe 1: 10 g Kieselgel (Korngröße 0,2-0,5 mm) mit 7,2 μg technischem Toxaphen, 24 ng HCB und 1 g Sonnenblumenöl

Probe 2: 10 g Kieselgel (Korngröße 0,2-0,5 mm) mit 15 chlorierten organischen Verbindungen, je 60 ng pro Komponente, und 1 g Sonnenblumenöl

Probe 3: 10 g Kieselgel (Korngrösse 0,2-0,5 mm) mit 400 ng 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan und 1 g Sonnenblumenöl

Probe 4: 10 g Kieselgel (Korngrösse 0,2-0,5 mm) mit 10 µg einer C₁₄-C₁₇-PCA, 52 % Chlorgehalt (Gew.-%), und 1 g Sonnenblumenöl.

Die mit HRGC/ECD ermittelten Wiederfindungsraten sowie die Nachweisgrenzen und Linearitätsbereiche der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 33 zusammengefaßt.

Tab. 33: Mit HRGC/ECD ermittelte Wiederfindungsraten sowie Nachweisgrenzen und Linearitätsbereiche von ausgewählten COV bei der simultanen Extraktion und Fettentfernung

Verbindung	Wiederfindungsrate (%)	Nachweisgrenze (pg/µl)	Linearitätsbereich (pg/µl)
C ₁₀ -C ₁₃ , 63 % Chlor (Gew.-%)	95 ± 7	500	3,75 × 10 ³ - 60 × 10 ³ *
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Chlor (Gew.-%)	92 ± 5	1,5 × 10 ³	2,7 × 10 ³ - 120 × 10 ³
1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan	94 ± 5	15	20 - 500 *
Toxaphen, 61,6 % Cl (Gew.-%)	89 ± 9	500	1 × 10 ³ - 10 × 10 ³
PCT	99 ± 2	1,9	5 - 75
HCB	99 ± 2	1,0	5 - 75*
α-HCH	95 ± 9	5,5	5 - 150
β-HCH	96 ± 4	2,4	5 - 150
γ-HCH	98 ± 3	3,4	5 - 150*
α-Chlorden	103 ± 7	3,9	10 - 150
OCS	110 ± 3	1,5	5 - 75
HE	n.n.	3,0	5 - 75
α-cis-Chlordan	104 ± 6	3,3	10 - 150
p,p'-DDE	88 ± 8	4,1	10 - 150
Dieldrin	n.n.	4,2	10 - 75
β-Endosulfan	n.n.	6,4	10 - 150
p,p'-DDD	103 ± 8	8,5	10 - 150
p,p'-DDT	66 ± 10	8,9	10 - 75
PCB 209	105 ± 4	3,2	5 - 150
Mirex	109 ± 3	10,0	20 - 150

* Linearitätsgerade siehe Abb. 32 und 33, Anhang; n.n. nicht nachgewiesen

Aus den Werten kann entnommen werden, dass die Wiederfindungsraten von C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₇-PCA sowie die von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan über 90 % lagen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine simultane Extraktion, Fettabtrennung und Isolierung der PCA möglich ist und in der PCA-Analytik eingesetzt werden kann. Wie erwartet sind aber in den PCA-Extrakten noch eine Vielzahl von interferierenden schwefelsäurebeständigen COV enthalten, darunter auch Toxaphen.

3.2.4 Trennung der PCA von Organochlorinterferenzen

Wie im theoretischen Teil erörtert, ist die quantitative Abtrennung der PCA von COV-Interferenzen, und zwar insbesondere von Toxaphen (Abschnitt 2.3.3.2), eine der schwierigsten Schritte in der PCA-Analytik. Viele Autoren sind der Ansicht, dass die bisherigen Clean-up-Verfahren nicht PCA-selektiv sind [12,19,93], was bedeutet, dass eine Verbesserung der vorhandenen Methoden zur Abtrennung der PCA von jeglichen Interferenzen dringend erforderlich ist.

3.2.4.1 Photochemische Dechlorierung

Eine praktische und einfache Methode zur Entfernung einer Vielzahl von störenden COV-Interferenzen aus den PCA-Extrakten stellt die photochemische Dechlorierung dar [111,145] (Abschnitt 2.3.3.2). Bei diesem Reinigungsverfahren werden die PCA-Extrakte in ein speziell dafür angefertigtes Bestrahlungsgefäß mit Quarzglasmantel [172] eingeführt und mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W ($\lambda > 230$ nm) bestrahlt, bis alle UV-abbaubaren interferierenden Substanzen eliminiert sind. Für die UV-Bestrahlungen wurden folgende Standardlösungen vorbereitet:

Lösung I: PCT, α -HCH, HCB, Pentachloranisol (PCA), β -HCH, γ -HCH, PCB 28, HC, PCB 52, Aldrin, OCS, HE, PCB 101, 4,4'-DDE, Dieldrin, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, PCB 153, 4,4'-DDT, PCB 138, PCB 180 und PCB 209, jeweils in *n*-Hexan (60 pg/ μ l je Komponente)

Lösung II: technisches Toxaphen, 61,6 % Chlorgehalt (Gew.-%), in *n*-Hexan (4,6 ng/μl)

Lösung III: technisches C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%), in *n*-Hexan
(50,15 ng/μl)

Lösung IV: 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan in *n*-Hexan (466,7 pg/μl).

Die einzelnen Lösungen wurden in das Bestrahlungsgefäß eingeführt und mit Stickstoff ca. 30 min durchströmt; dann wurde das Gefäß von außen mit Aluminiumfolie bedeckt und unter Rühren und Kühlen mit Hilfe einer Quecksilber-Hochdrucklampe HPK 125 W ($\lambda > 230$ nm) 120 min lang bestrahlt. In regelmäßigen Zeitabständen (15 min) wurden Proben entnommen und mittels HRGC/ECD untersucht. Der photochemische Abbau der untersuchten Verbindungen ist in Abbildungen 9 bis 11 dargestellt.

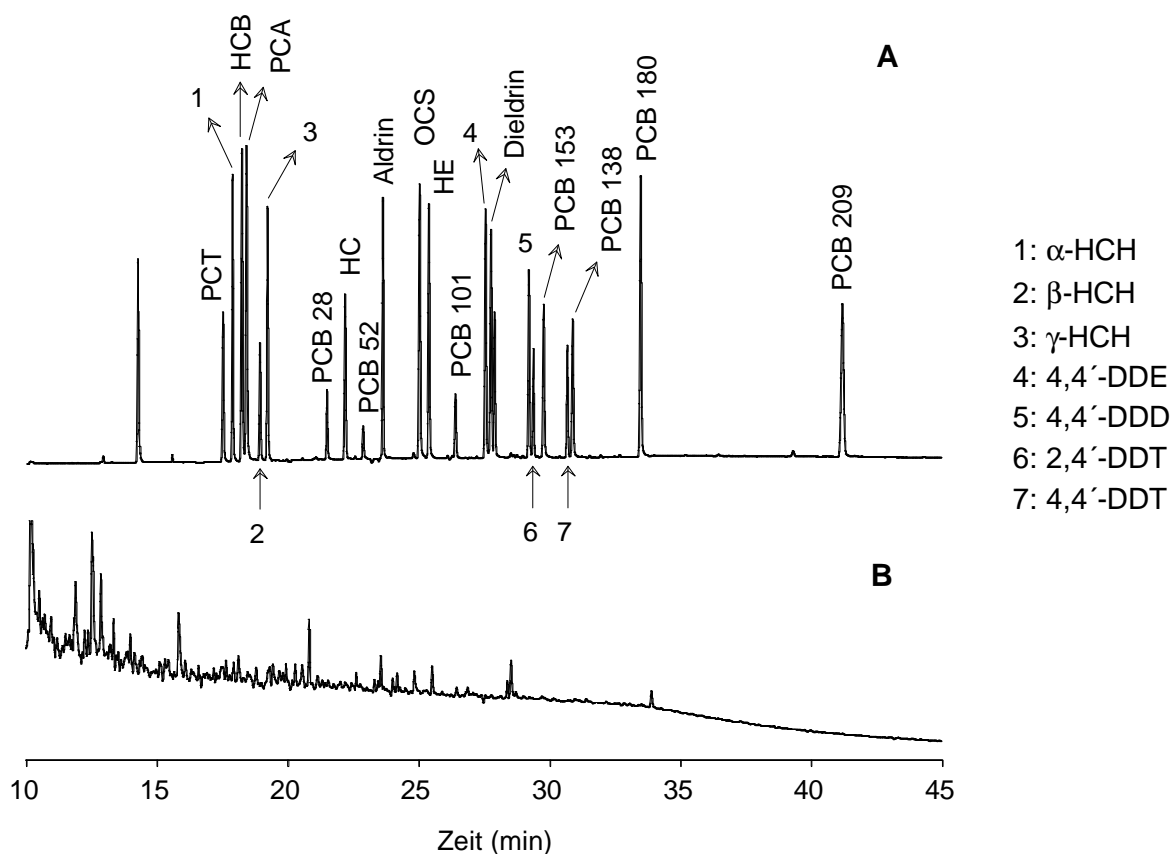


Abb. 9: Kapillargaschromatogramm (ECD) von ausgewählten COV (60 pg/μl je Komponente). **A:** vor der UV-Bestrahlung; **B:** nach 1,5 stündiger Bestrahlung ($\lambda > 230$ nm).

Bei der UV-Bestrahlung ($\lambda > 230$ nm) von ausgewählten COV (Lösung I) konnte nach einer Bestrahlungsdauer von 1,5 Stunden ein vollständiger Abbau dieser Verbindungen beobachtet werden (Abb. 9). Das photochemische Verhalten von technischem Toxaphen, 61,6 % Chlorgehalt (Gew.-%) ist aus Abbildung 10 ersichtlich.

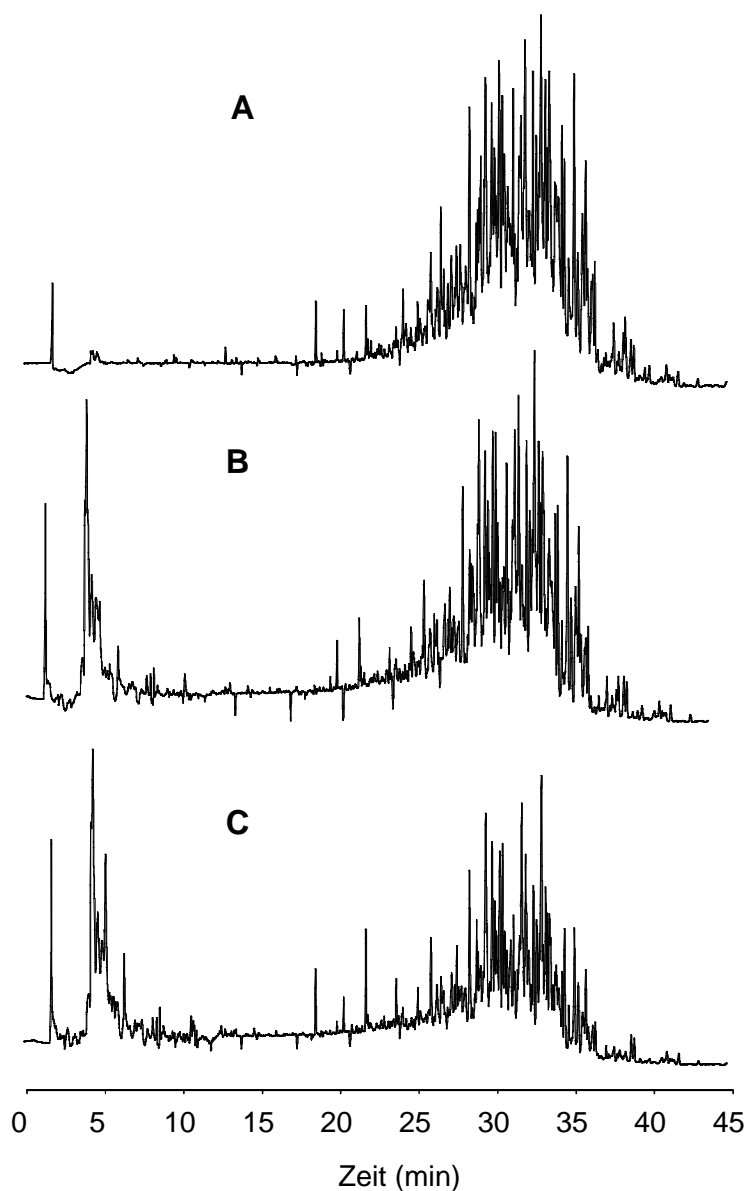


Abb. 10: Kapillargaschromatogramme (ECD) von technischem Toxaphen.
A: vor der UV-Bestrahlung; **B** und **C:** nach 1- bzw. 3 stündiger Bestrahlung ($\lambda > 230$ nm)

Aus den Gaschromatogrammen A, B und C kann entnommen werden, dass bei einer Bestrahlungsdauer von 1 h ein ca. 10 %iger bzw. bei 3 h ein bis zu 70 %iger Abbau des Toxaphens stattfindet.

Da die Toxaphen-Komponenten unterschiedliche HRGC/ECD-Responsefaktoren besitzen [115,169], konnte allerdings keine genaue Quantifizierung des Gemisches durchgeführt werden. Der photochemische Abbau einzelner Toxaphen-Komponenten im technischen Gemisch konnte aber mit Hilfe eines 21-Toxaphen-Komponenten-Standards (Lösung II) ermittelt werden. Die erzielten Ergebnisse sind aus Abbildung 11 ersichtlich.

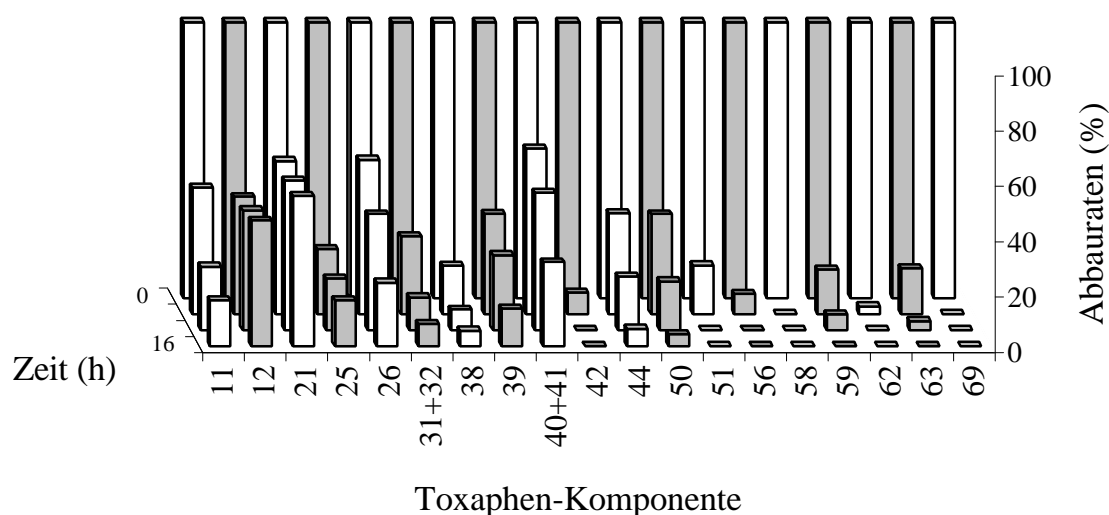


Abb. 11: Photochemischer Abbau in % von 21 ausgewählten Toxaphen-Komponenten aus einem technischen Toxaphen (4,6 ng/ μ l), Lösung II. Bestrahlungsdauer 16 Stunden.

Für einen vollständigen Abbau würden schätzungsweise 20 Stunden oder mehr an Bestrahlungszeit benötigt. Dies wäre aber nicht nur untragbar in Bezug auf eine akzeptable Gesamtanalysendauer, sondern es könnte auch zum Abbau der gesuchten Verbindungen führen. Für eine vollständige Entfernung der Toxaphenfraktion ist deshalb die Bestrahlungsmethode nicht anwendbar.

Der photochemische Abbau von C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan (50,15 ng/μl) (Lösung III) und 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan in *n*-Hexan (466,7 pg/μl) (Lösung IV) ist in Abbildung 12 graphisch dargestellt.

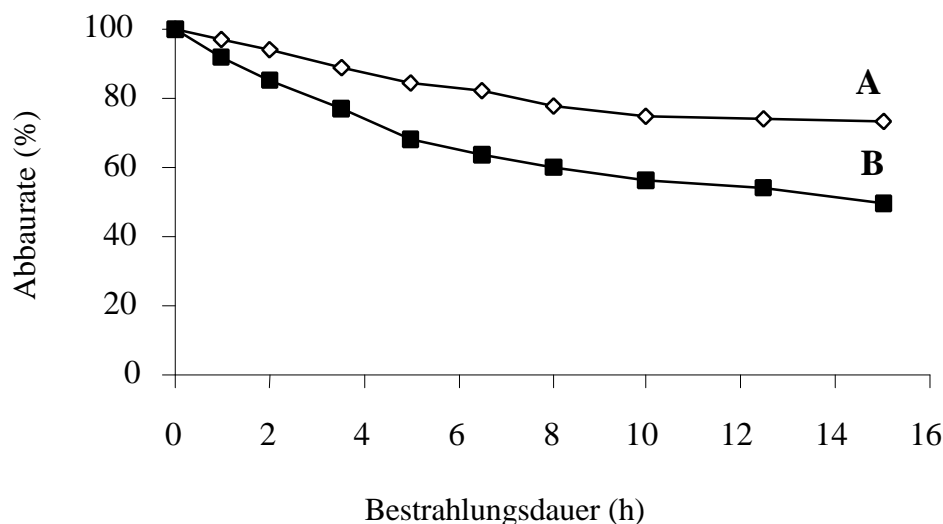


Abb. 12: Photochemischer Abbau in % von **A**: 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan in *n*-Hexan (466,7 pg/μl) und **B**: C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan (50,15 ng/μl)

Aus Abbildung 12 ist zu entnehmen, dass nach dreistündiger Bestrahlung ein ca. 10%iger Abbau des 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecans sowie ein ca. 20 %iger Abbau des C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisches stattfindet. Insgesamt werden also 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan und C₁₀-C₁₃-PCA zwar deutlich langsamer abgebaut als Toxaphen und andere COV, aber trotzdem ist mit Verlusten zu rechnen. Deshalb ist eine photochemische Behandlung von Umweltproben, die neben PCA noch eine Vielzahl von interferierenden COV enthalten, nur dann zu empfehlen, wenn die bearbeiteten Proben relativ zu der Menge an PCA nur geringe Konzentrationen an störenden COV enthalten. Da außerdem gerade Toxaphen, das mit am stärksten interferiert, nur ungenügend entfernt wird, wurde auf diese Methode verzichtet.

3.2.4.2 Adsorptionschromatographie

Ende der siebziger Jahren wurde das säulenchromatographische Verhalten von Pestizidrückständen an unterschiedlich desaktivierten Adsorbentien beschrieben [140]. Bei diesem Verfahren hängt das Elutionsverhalten der COV von mehreren Parametern ab, wie z. B. der Wasserbelegung des Adsorbens, der Elutionskraft des Lösungsmittels, dem Belegungsalter des Adsorbens, der angewandten Menge an Adsorbens, der Anwesenheit polarer Probensubstanzen, der Qualität des zur Belegung des Adsorbens verwendeten destillierten Wassers, der Säulenfüllung, der Temperatur sowie der Elutionsgeschwindigkeit. Bereits geringfügige Schwankungen dieser Parameter können zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

3.2.4.2.1 Vorbereitung der Adsorbentien

Für die Experimente wurden als Adsorptionsmaterialien Kieselgel 60 (Korngrösse 0,063-0,200 mm und 0,200-0,500 mm), Florisil[®] (Korngrösse 0,074-0,149 mm) und Aluminiumoxid 90, sauer und standardisiert (Korngrösse 0,063-0,200 mm), verwendet. Diese Stoffe sorbieren während der Lagerung aus der Luft sowohl Wasser als auch andere Substanzen. Um blindwertfreie und bezüglich des Wassergehaltes standardisierbare Produkte zu erhalten, wurden die Adsorbentien vor der Benutzung über Nacht bei 200 °C in einem Trockenschrank aktiviert und in einem Exsikkator bis zur vollständigen Abkühlung gelagert. Danach wurden aliquote Teile der so aktivierten Adsorbentien in gut verschließbare Gefäße eingewogen, mit jeweils 3, 5, 10, 20, 30 bzw. 40 % (Gew.-%) bidestilliertem Wasser versetzt, fest verschlossen, 2 Stunden an einer Schüttelmaschine homogenisiert und 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine homogene Belegung des Adsorbens mit Wasser eingestellt.

Auf ähnliche Weise erfolgte auch die Belegung des aktivierten Kieselgels 60 mit konzentrierter H₂SO₄. Dafür wurden beispielsweise auf 100 g aktives Kieselgel 60 (Korngrösse 0,2-0,5 mm) tropfenweise 81,84 g konzentrierte H₂SO₄ (95-97 %) gegeben. Das so entstandene Kieselgel mit 44 % Säuregehalt (Gew.-%) wurde intensiv für ca. 2 Stunden mit der Schüttelmaschine homogenisiert und vor der Verwendung noch 24 Stunden stehen gelassen.

Nach dieser Zeit hatte sich eine homogene Belegung des Adsorbens mit H_2SO_4 konz. eingestellt.

3.2.4.2.2 PCA-Abtrennung von interferierenden COV

Um das Elutionsverhalten der einzelnen Komponenten bzw. der Komponentengemische zu ermitteln, wurden folgende Standardlösungen vorbereitet:

Lösung I: C_{10} - C_{13} -PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan (24 ng/ μl),

Lösung II: C_{14} - C_{17} -PCA, 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) in *n*-Hexan (25 ng/ μl),

Lösung III: PCT, HCB, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, α -Chlorden, OCS, HE, α -cis-Chlordan, p,p'-DDE, Dieldrin, β -Endosulfan, p,p'-DDD, p,p'-DDT, PCB 209 und Mirex, in *n*-Hexan (60 pg/ μl je Komponente),

Lösung IV: technisches Toxaphen in *n*-Hexan (23 ng/ μl)

Lösung V: CB-Standard in *n*-Hexan (24 ng/ μl)

Lösung VI: C_{10} - C_{13} -PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) (24 ng/ μl), CB-Standard (24 ng/ μl) sowie γ -HCH (30 pg/ μl) in *n*-Hexan.

Für die Säulenchromatographie wurde eine Pasteurpipette (230 mm Länge und 7,0 mm i. D.) [20,119,121] von unten nach oben mit Glaswolle, der entsprechenden Menge an deaktiviertem Adsorbens (enthält 0,97 g aktiviertem Adsorbens) sowie mit 0,3 mg wasserfreiem Na_2SO_4 gefüllt. Um mögliche Kontaminationen zu entfernen, wurde die so gepackte Minisäule mit 6 ml *n*-Hexan gespült; danach wurden vorsichtig 300 μl einer Standardlösung auf die Säulenfüllung aufgetragen. Anschließend wurden 10 ml *n*-Hexan auf die Säule gegeben und je 1 ml-Fractionen in Reagenzgläsern gesammelt. Hinterher wurde das Säulenmaterial mit 7 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) nachgewaschen und das Lösungsmittel als eine Fraction aufgefangen. Die 1 ml *n*-Hexan-Fractionen wurden unter N_2 je nach Anforderung entsprechend aufkonzentriert; der Elutionsbereich der ausgewählten Komponenten bzw. Komponentengemische wurde dann mittels HRGC/ECD ermittelt. Die *n*-Hexan:DCM-Fraction wurde unter N_2 bis zur Trockene eingengt, in 500 μl *n*-Hexan aufgenommen und mittels HRGC/ECD analysiert.

- Die Experimente ergaben, dass mit neutralem bzw. saurem Al_2O_3 , desaktiviert mit 5 bis 20 % Wassergehalt (Gew.-%), keine befriedigende Trennung der PCA von Toxaphen und anderen COV zu erreichen war.
- Durch Florisil, das mit 3 bis 30 % Wassergehalt (Gew.-%) desaktiviert wurde, erfolgte ebenfalls keine vollständige PCA-Trennung von Toxaphen und anderen COV-Interferenzen. Mit steigendem Desaktivierungsgrad des Florisil stieg sogar der Toxaphenanteil in der PCA-Fraktion an.
- Mit Kieselgel 60 (Korngrösse 0,063-0,200 mm) nahm mit steigendem Desaktivierungsgrad der Toxaphen-Anteil in der PCA-Fraktion ab. Bei einer Desaktivierung des Kieselgels mit 30 % Wasser (Gew.-%) betrug der Toxaphen-Anteil in der PCA-Fraktion nicht mehr als 10 % (Tab. 34 und Abb. 13). Bei einer erneuten Wasserbelegung des Kieselgels (Korngrösse 0,063-0,200 mm) von über 30 % verschlechterte sich die PCA-Toxaphen-Trennung wieder.

Tab. 34: Minisäulenchromatographische Verteilung (%) von C_{10} - C_{13} -PCA und Toxaphen.
Elutionsmittel: 8 ml *n*-Hexan (1. Fraktion) und 7 ml *n*-Hexan:DCM 1:1 (2. Fraktion)

Desaktiviertes SiO_2 (g)	COV-Verteilung*** (%)			
	C_{10} - C_{13} -PCA 63 % Chlorgehalt (Gew.-%)		Toxaphen 61,6 % Chlorgehalt (Gew.-%)	
	1. Fraktion	2. Fraktion	1. Fraktion	2. Fraktion
1,00* (3 % H_2O)	4 ± 2	98 ± 8	10 ± 7	88 ± 9
1,02* (5 % H_2O)	6 ± 3	100 ± 9	25 ± 7	75 ± 10
1,08* (10 % H_2O)	5 ± 2	98 ± 8	45 ± 6	54 ± 8
1,21* (20 % H_2O)	5 ± 3	90 ± 10	80 ± 8	18 ± 5
1,39* (30 % H_2O)	6 ± 3	92 ± 8	93 ± 5	7 ± 3
1,61* (40 % H_2O)	59 ± 6	40 ± 8	92 ± 6	7 ± 3
1,73** (44 % H_2SO_4 konz.)	7 ± 5	93 ± 9	90 ± 8	9 ± 4

* Korngrösse 0,063-0,200 mm, ** Korngrösse 0,200-0,500 mm, *** Mittelwert aus drei Messungen

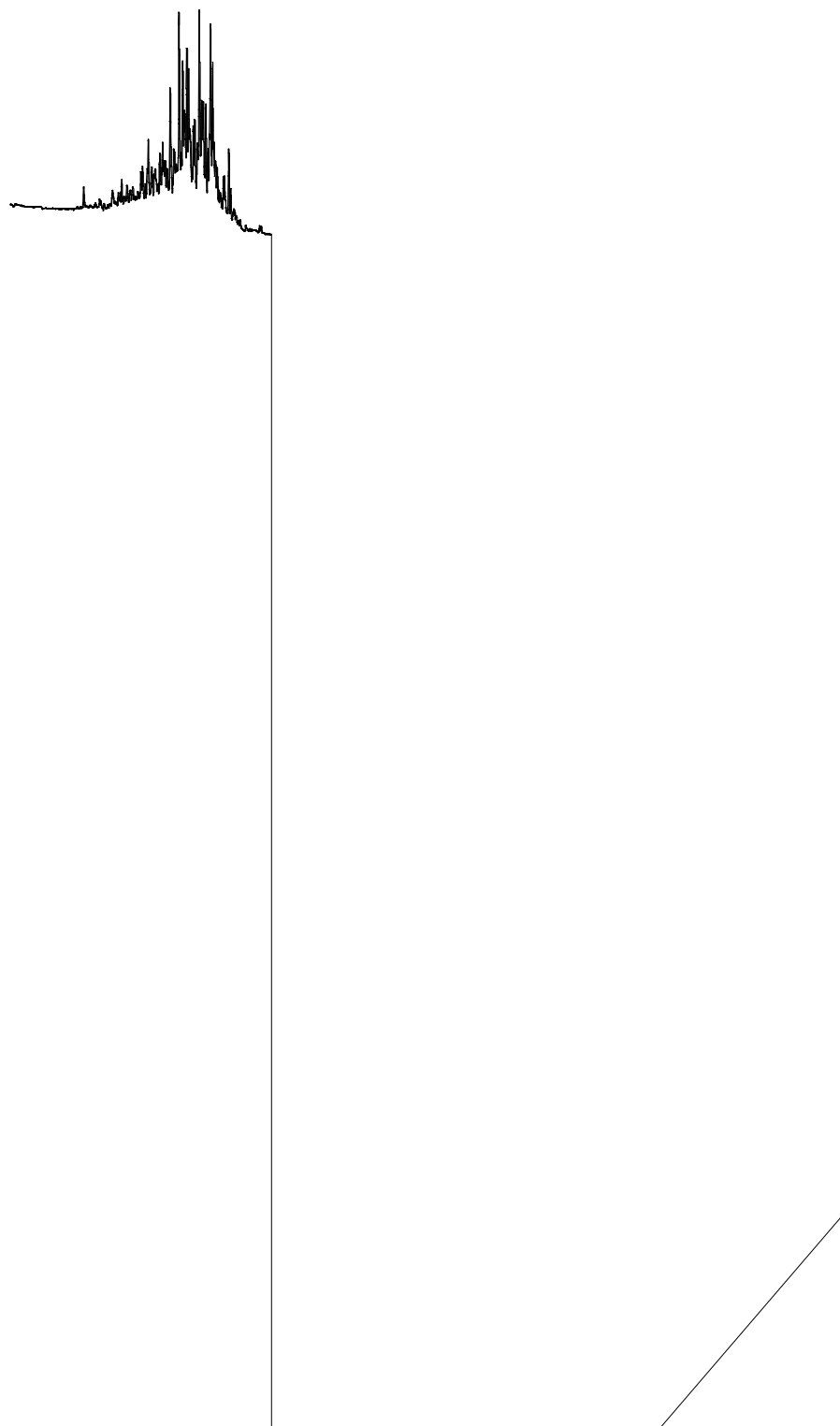


Abb. 13: Kapillargaschromatogramme (ECD) von **A**: CB-Standard (24 ng/ μ l); **B**: C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlor (24 ng/ μ l); **C**: CB-Standard und C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlor (je 24 ng/ μ l); **D** und **E**: 1. bzw. 2. Fraktion nach der Trennung von **C** mittels SiO₂/H₂O, 10 % H₂O; **F** und **G**: 1. bzw. 2. Fraktion nach der Trennung von **C** mittels SiO₂/H₂O, 30 % H₂O; **H** und **I**: 1. bzw. 2. Fraktion nach der Trennung von **C** mittels SiO₂/H₂SO₄ konz., 44 % H₂SO₄ konz.. Peak **1**: γ -HCH (30 pg/ μ l).

Aus Tabelle 34 bzw. Abbildung 13 ist ersichtlich, dass die PCA-Wiederfindungsraten in der 2. Fraktion (*n*-Hexan:DCM 1:1) sowie die von Toxaphen in der 1. Fraktion (*n*-Hexan), sowohl bei Verwendung von SiO₂ 60 (0,063-0,200 mm) desaktiviert mit 30 % Wasser als auch bei der von SiO₂ 60 (0,002-0,500 mm) desaktiviert mit H₂SO₄ konz. (44 % H₂SO₄ konz.), über 90 % betragen. Da aber die Elutionsgeschwindigkeit nicht immer konstant blieb, was zu erhöhten Standardabweichungen (SD) führte, wurden geeichte EPA-Miniglassäulen (Länge 22,0 cm und i.D. 0,7 cm) mit Vorratsgefäß (Länge 5,0 cm und i. D. 2,0 cm) und Teflonhahn verwendet. Damit wurden für die nachfolgenden Experimente standardisierte Bedingungen erreicht, was zu einer Verbesserung der SD führte (Tab. 55, Anhang).

Zur vollständigen Eliminierung der Lipidreste, die im ersten Schritt des Clean-up-Verfahrens nicht erfaßt wurden (0,1 %) und eine Verschlechterung der Trennung bzw. ein Verschmieren der einzelnen Fraktionen bewirken können [60], wurde bei den folgenden Untersuchungen eine Kombination aus Kieselgel 60 (Korngrösse 0,063-0,200 mm) desaktiviert mit 30 % Wasser und einer Schicht Kieselgel 60 (Korngrösse 0,200-0,500 mm) desaktiviert mit 44 % H₂SO₄ konz. als Trennmateriale benutzt (Abb. 14).

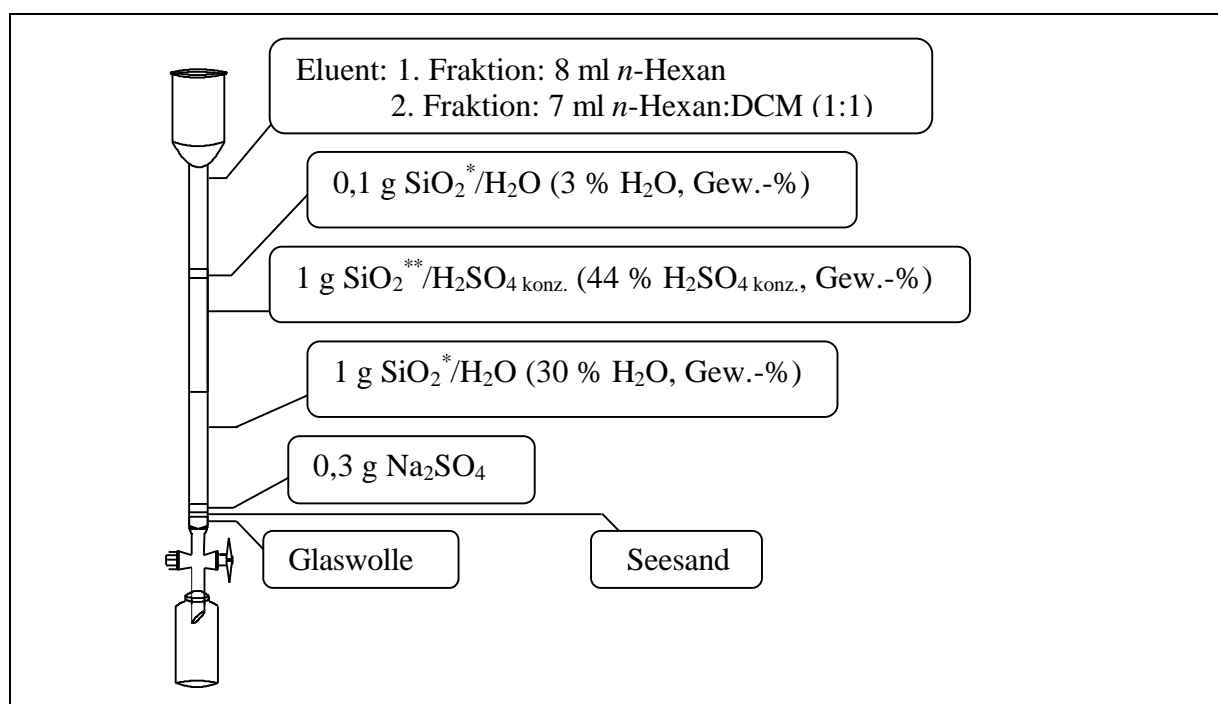


Abb. 14: Schematische Darstellung des zweiten Schrittes des Clean-up-Verfahrens. * SiO₂ (Korngrösse 0,063-0,200 mm), ** SiO₂ (Korngrösse 0,200-0,500 mm)

3.2.4.3 Wiederfindungsraten

Für die Ermittlung der Wiederfindungsraten mit der EPA-Minisäule wurden folgende Standardlösungen vorbereitet:

- Lösung I:** C₁₀-C₁₃-PCA, 45 % Chlorgehalt, und γ -HCH in *n*-Hexan (100 ng/ μ l bzw. 50 pg/ μ l)
- Lösung II:** C₁₀-C₁₃-PCA, 56 % Chlorgehalt, und γ -HCH in *n*-Hexan (70 ng/ μ l bzw. 50 pg/ μ l)
- Lösung III:** C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt, und γ -HCH in *n*-Hexan (30 ng/ μ l bzw. 50 pg/ μ l)
- Lösung IV:** C₁₄-C₁₇-PCA, 52 % Chlorgehalt, und γ -HCH in *n*-Hexan (70 ng/ μ l bzw. 50 pg/ μ l)
- Lösung V:** PCT, HCB, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, α -Chlorden, OCS, HE, α -cis-Chlordan, p,p'-DDE, Dieldrin, β -Endosulfan, p,p'-DDD, p,p'-DDT, PCB 209 und Mirex, in *n*-Hexan (60 pg/ μ l je Komponente)
- Lösung VI:** Chlorparaffin Mix 1 in *n*-Hexan (450 pg/ μ l je Komponente)
- Lösung VII:** Toxaphen-6-Komponenten-Standard, Parlar #26, #32, #50, #56, #62, #69 (50 pg/ μ l je Komponente)
- Lösung VIII:** Chlorparaffin Mix 1 (CP-Mix) in *n*-Hexan (450 pg/ μ l je Komponente) und Toxaphen-6-Komponenten-Standard, Parlar #26, #32, #50, #56, #62, #69 (50 pg/ μ l je Komponente).

Die so vorbereitete EPA-Minisäule wurde zuerst mit 6 ml *n*-Hexan gespült. Anschließend wurden beispielsweise 300 μ l einer Standardlösung vorsichtig auf die Säule gegeben und zuerst mit 8 ml *n*-Hexan (1. Fraktion) und dann mit 7 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) (2. Fraktion) eluiert. Die Elutionsgeschwindigkeit betrug ca. 0,25 ml/min. Die Fraktionen wurden danach bis auf 500 μ l unter N₂ eingengt und mittels HRGC/ECD analysiert. Die Wiederfindungsraten in % der ausgewählten PCA- bzw. Toxaphenkomponenten sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tab. 35: Wiederfindungsraten (%) von ausgewählten PCA- bzw. Toxaphenkomponenten.
Elutionsmittel: 8 ml *n*-Hexan (1 Fraktion) und 7 ml *n*-Hexan:DCM 1:1 (2. Fraktion)

Verbindung		Wiederfindungsrate* (%)	
		1 g SiO ₂ **/30 % H ₂ O + 1 g SiO ₂ ***/44 % H ₂ SO ₄ konz.	
		1. Fraktion	2. Fraktion
C ₁₀ -C ₁₃ -PCA, 45% Chlor (Gew.-%)		8 ± 4	90 ± 3
C ₁₀ -C ₁₃ -PCA, 56% Chlor (Gew.-%)		7 ± 3	92 ± 4
C ₁₀ -C ₁₃ -PCA, 63% Chlor (Gew.-%)		4 ± 3	94 ± 4
C ₁₄ -C ₁₇ -PCA, 52% Chlor (Gew.-%)		6 ± 4	93 ± 3
CP-1	a	8,5 ± 6,9	85,5 ± 6,9
	b	3,5 ± 2,9	90,5 ± 2,9
	c	4,2 ± 3,1	92,8 ± 3,1
CP-2		4,4 ± 3,8	90,6 ± 4,8
CP-3	a	2,9 ± 1,4	99,1 ± 1,4
	b	n.n.	98,2 ± 1,2
CP-4		n.n.	99,0 ± 1,3
CP-5	a, b	n.n.	99,3 ± 1,0
Parlar #26		96,3 ± 2,8	5,5 ± 1,2
Parlar #32		90,0 ± 5,9	10,0 ± 5,9
Parlar #50		97,3 ± 2,6	5,3 ± 1,1
Parlar #56		98,7 ± 1,8	3,8 ± 0,9
Parlar #62		99,1 ± 0,8	n.n.
Parlar #69		99,7 ± 0,5	2,1 ± 0,9

a,b und c Diastereomere, * Mittelwert aus fünf Messungen, ** Korngrösse 0,063-0,200 mm, *** Korngrösse 0,200-0,500 mm; n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze: CP 3, 20 pg/μl; CP 4, 15 pg/μl und CP 5, 18 pg/μl)

Tabelle 35 zeigt folgendes:

- Die untersuchten PCA-Gemische wurden mit einer Wiederfindungsrate von über 90 % in der zweiten Fraktion eluiert.
- Mit steigendem Chlorierungsgrad des PCA-Gemisches stieg die Wiederfindungsrate ebenfalls an.

- Bei dem Chlorparaffin-Mix 1 (Standardlösung VI) wurden alle Penta- bzw. Hexachlordecan-Komponenten (CP-3, CP-4 und CP-5) vollständig in der zweiten Fraktion eluiert. Von den Tetrachlordecan-Komponenten wurden bis zu ca. 90 % in der zweiten Fraktion eluiert.
- Bei der Standardlösung V wurden in der zweiten Fraktion neben den Verbindungen α -, β - und γ -HCH noch p,p'-DDD (ca. 20 %) und p,p'-DDT (ca. 10 %) eluiert.
- In der ersten Fraktion wurden von den untersuchten Toxaphen-Komponenten (Standardlösung VII) mehr als 90 %, von den p,p'-DDT (Standardlösung V) ca. 90 %, von p,p'-DDD ca. 80 % und von den Verbindungen PCT, HCB, α -Chlorden, OCS, p,p'-DDE, α -cis-Chlordan sowie PCB 209 mehr als 98 % eluiert.
- Die Verbindungen HE, Dieldrin, Endrin und β -Endosulfan wurden vollständig zersetzt.

3.2.5 Gelpermeationschromatographie und Wiederfindungsraten

Wie bekannt, erfolgt bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) die Elution von Substanzen nach abnehmendem Molekulargewicht, basierend auf einem sterischen Ausschlußmechanismus. Eine der Einsatzmöglichkeiten eines solchen Systems ist die Trennung von Substanzen nach ihrer Molekülgröße. Die dabei erreichte Auflösung hängt einerseits von den Eigenschaften des verwendeten GPC-Trennmaterials, wie z. B. Porengröße, Porenvolumen, Partikelgröße und Grad der Quervernetzung des GPC-Trennpolymeren, ab und andererseits von der Molekülgröße sowie der sterischen Anordnung der untersuchten Verbindungen. In Abbildung 15 ist beispielsweise die sterische Anordnung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan und einer Toxaphenkomponente (Octachlorbornan) aufgezeichnet [173].

Zur Optimierung der Trennung der PCA von Toxaphen und anderen COV wurde die Trennleistung zweier kommerzieller GPC-Trennpolymeren (Bio-Beads S-X3[®], 200-400 mesh und Phenogel 5 μ , 5 Å) für kleinere MG-Bereiche (MG = 600-300) untersucht. Bei Verwendung von Bio-Beads S-X3[®] wurden die GPC-Glassäule Nr. 1, die Probenschleife Nr. 1 (1,25 ml) (Abschnitt 3.1.3) und *n*-Hexan:DCM (1:1) als Elutionsmittel (Fördervolumen 2 ml/min) verwendet. Die Vorbereitung der Glassäule sowie die Überprüfung der Trennqualität sind in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

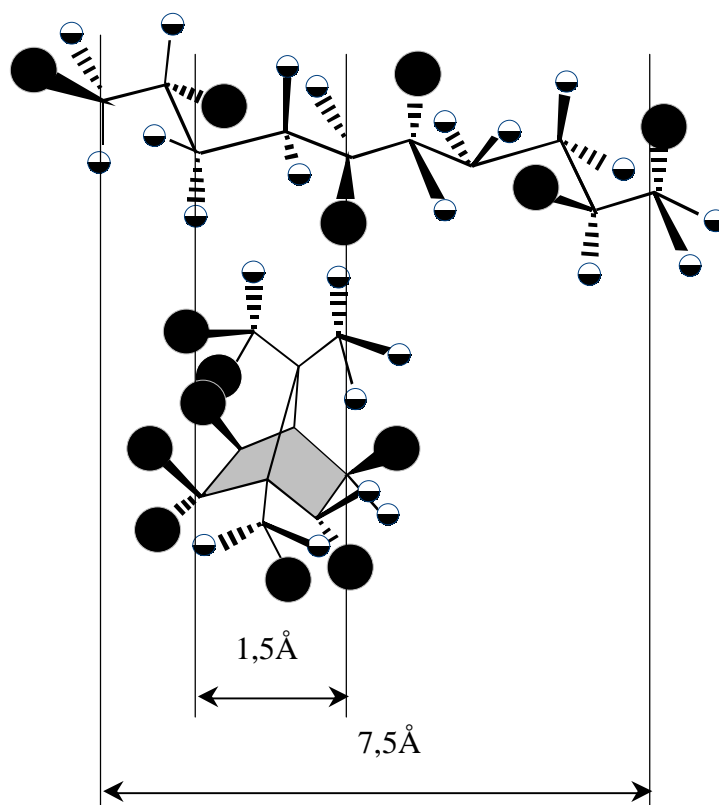


Abb. 15: Sterische Anordnung von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan und einem Octachlorbornan

Die GPC-Untersuchungen mit Phenogel 5 μ , 5 \AA wurden mittels einer handelsüblichen Stahlsäule Nr. 2, Probenschleife 200 μ l, Nr. 2 (Abschnitt 3.1.3) und THF als Elutionsmittel (Fördervolumen 0,25 ml/min) durchgeführt. Die Trennqualität der HPLC-Säule wurde mittels einer Standardlösung aus DOP (2,6 ng/ μ l), DBP (2,84 ng/ μ l) und DEP (2,94 ng/ μ l) in THF überprüft (UV-Detektor, $\lambda = 280$ nm).

Als Testlösungen wurden folgende Standards benutzt:

Lösung I: C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt in *n*-Hexan/DCM (10 ng/ μ l)

Lösung II: C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlor (Gew.-%) in *n*-Hexan/DCM (10 ng/ μ l)

Lösung III: technisches Toxaphen und HCB in *n*-Hexan/DCM (10 ng/ μ l)

Lösung IV: CB-Standard in *n*-Hexan/DCM (10 ng/ μ l)

Lösung V: C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (10 ng/ μ l), γ -HCH (25 pg/ μ l), technisches Toxaphen (10 ng/ μ l) und HCB (15 pg/ μ l) in *n*-Hexan/DCM.

Lösung VI: *n*-Hexan/DCM-Fraktion aus der EPA-Minisäulen-Trennung von Lösung V.

Lösung Ia: C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt in THF (50 ng/μl)

Lösung IIa: C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) in THF (50 ng/μl)

Lösung IIIa: technisches Toxaphen in THF (50 ng/μl)

Lösung IVa: CB-Standard in THF (50 ng/μl)

Lösung Va: C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (50 ng/μl), γ-HCH (125 pg/μl), technisches Toxaphen (50 ng/μl) und HCB (75 pg/μl) in THF

Lösung VIa: Die *n*-Hexan/DCM-Fraktion aus der EPA-Minisäulen-Trennung von Lösung V wurde bis zur Trockene eingengt, in Tetrahydrofuran aufgenommen und für die GPC-Untersuchung weiter verwendet.

Die Elutionsbereiche von C₁₀-C₁₃-PCA (Lösung I) und C₁₄-C₁₇-PCA (Lösung II) mit dem Material Bio-Beads S-X3[®] sind in Abschnitt 3.2.2 angegeben (C₁₀-C₁₇-PCA: 26-42 min). Unter den gleichen GPC-Bedingungen wurde mit den Standardlösungen III und IV der Elutionsbereich der Toxaphen-Komponenten ermittelt. Die HRGC/ECD-Analyse der GPC-Frak-tionen zeigte, dass sie zwischen 35 und 45 min eluieren.

Für die GPC-Trennung mittels Phenogel wurde zuerst die Trennqualität des Polymers mit Hilfe einer DOP-, DBP- und DEP-Standardlösung untersucht und optimiert. Die Arbeitsbe-dingungen sind in Abschnitt 3.1.3 angegeben. Anschließend wurden die Elutionsbereiche der C₁₀-C₁₇-PCA mittels der Standardlösungen Ia und IIa sowie des Toxaphens mittels der Standardlösungen IIIa und IVa bestimmt. Dabei wurden für jede Standardlösung Fraktionen von je 0,5 ml gesammelt, unter N₂ bis zur Trockene konzentriert, im 500 μl *n*-Hexan aufge-nommen und mittels HRGC/ECD analysiert. Die ermittelten Elutionsbereiche waren:

23-27 min für die C₁₀-C₁₇-PCA und 26-32 min für Toxaphen.

- Dieses Ergebnis zeigt, dass eine quantitative Trennung der PCA-Komponenten von Toxa-phen, unter diesen Bedingungen nicht möglich ist.

Wie in Abschnitt 3.2.4.3 beschrieben, wurden die PCA-Extrakte mittels einer Kombination von 1 g SiO₂/30 % H₂O und 1 g SiO₂/44 % H₂SO₄ konz. bis zu 90 % von interferierenden COV befreit. Die nachfolgende GPC-Reinigung der Lösungen VI bzw. VIa zeigte, dass sowohl

durch Bio Beads S-X3[®] als auch mit der HPLC-Stahlsäule (Phenogel 5 μ , 5 Å) eine vollständige Abtrennung der restlichen Interferenzen erreicht wurde.

- Diese Befunde deuten darauf hin, dass eine quantitative Trennung der PCA-Komponenten von Toxaphen nur dann möglich ist, wenn eine Vortrennung der Komponenten mittels Adsorptionschromatographie stattgefunden hat.

Wegen des niedrigeren Lösungsmittelverbrauchs (Fördervolumen 0,25 ml/min THF) und des geringeren Zeitaufwandes (4 min) wurde die Trennung mittels einer HPLC-Stahlsäule mit Phenogel 5 μ , 5 Å als Trennmaterial gegenüber der Trennung mittels Bio Beads S-X3[®] bevorzugt. Die untersuchten PCA-Gemische (C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt und C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt) wurden mit einer **Wiederfindungsrate** von über 95 % in der Fraktion 23-27 min eluiert.

3.2.6 Zusammenfassung des Aufarbeitungsverfahrens

Um die Leistungsfähigkeit des Aufarbeitungsverfahrens zu überprüfen, wurde eine Vielzahl simulierter fetthaltiger Proben ohne und mit definierten Mengen an PCA, Toxaphen, anderen COV, Fett und Kieselgel vorbereitet und analysiert. Die Effizienz des Verfahrens wurde bei jedem Schritt gaschromatographisch überprüft. Die Arbeitsschritte und die zugehörigen Gaschromatogramme sind in den Abbildungen 16 bzw. 17 aufgeführt.

Das hier entwickelte Verfahren enthält drei Reinigungsschritte (Abb. 16). **Der erste Schritt** umfaßt die simultane Extraktion der Fette, der mit den Fetten angereicherten PCA und anderen COV sowie die Zersetzung der Fette und anderer H₂SO₄-labiler Verbindungen.

- Die nach diesem Schritt durchgeführte Fettbestimmung (gravimetrisch) ergab, dass 99,9 % der Lipiden entfernt wurden (Abschnitt 3.2.2).
- Der Extrakt enthielt danach außer PCA noch 0,1 % Restfett, Toxaphen, PCBs und andere H₂SO₄-beständige COV.

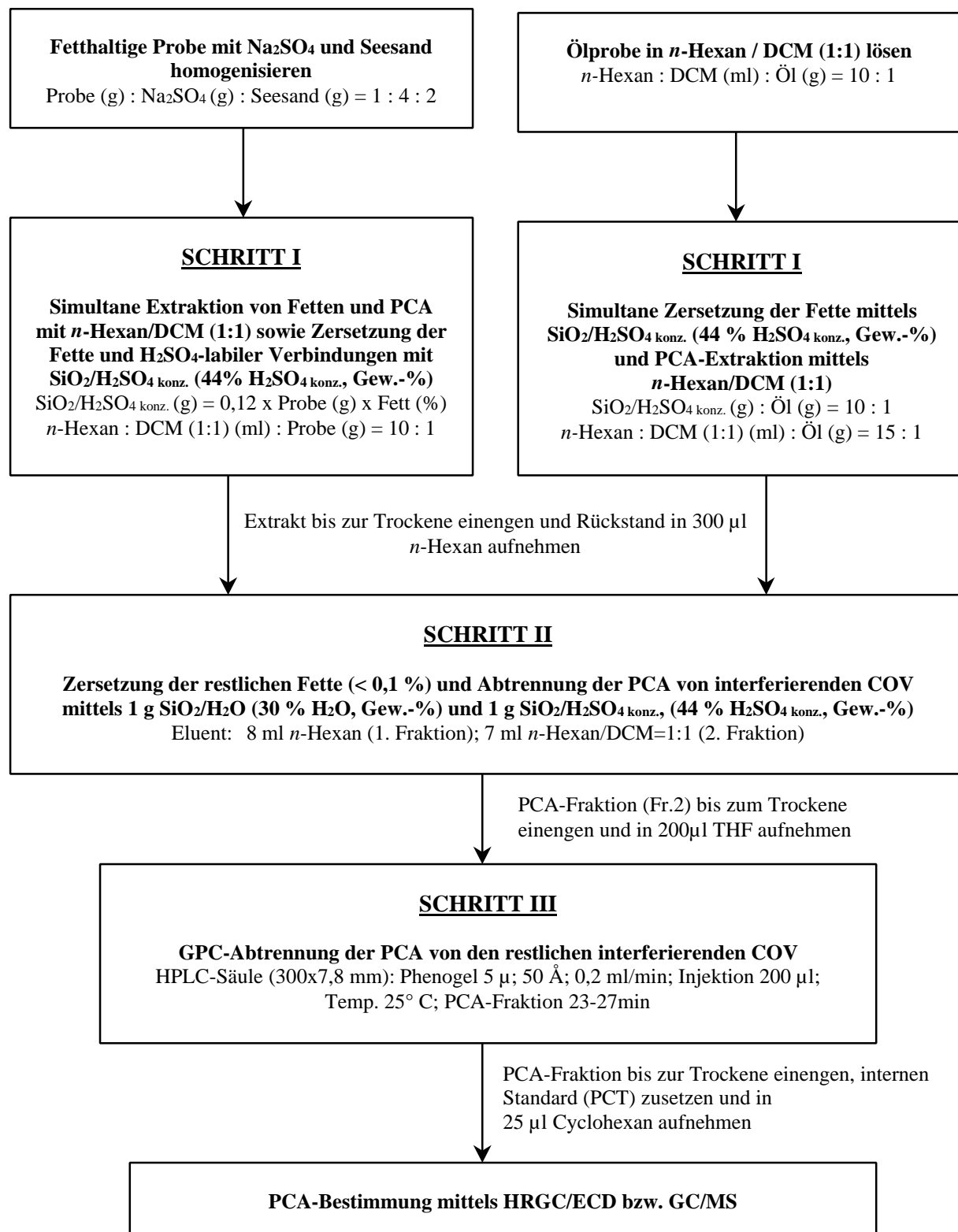


Abb. 16: Entwickeltes Clean-up-Verfahren zur PCA-Bestimmung in fetthaltigen Proben

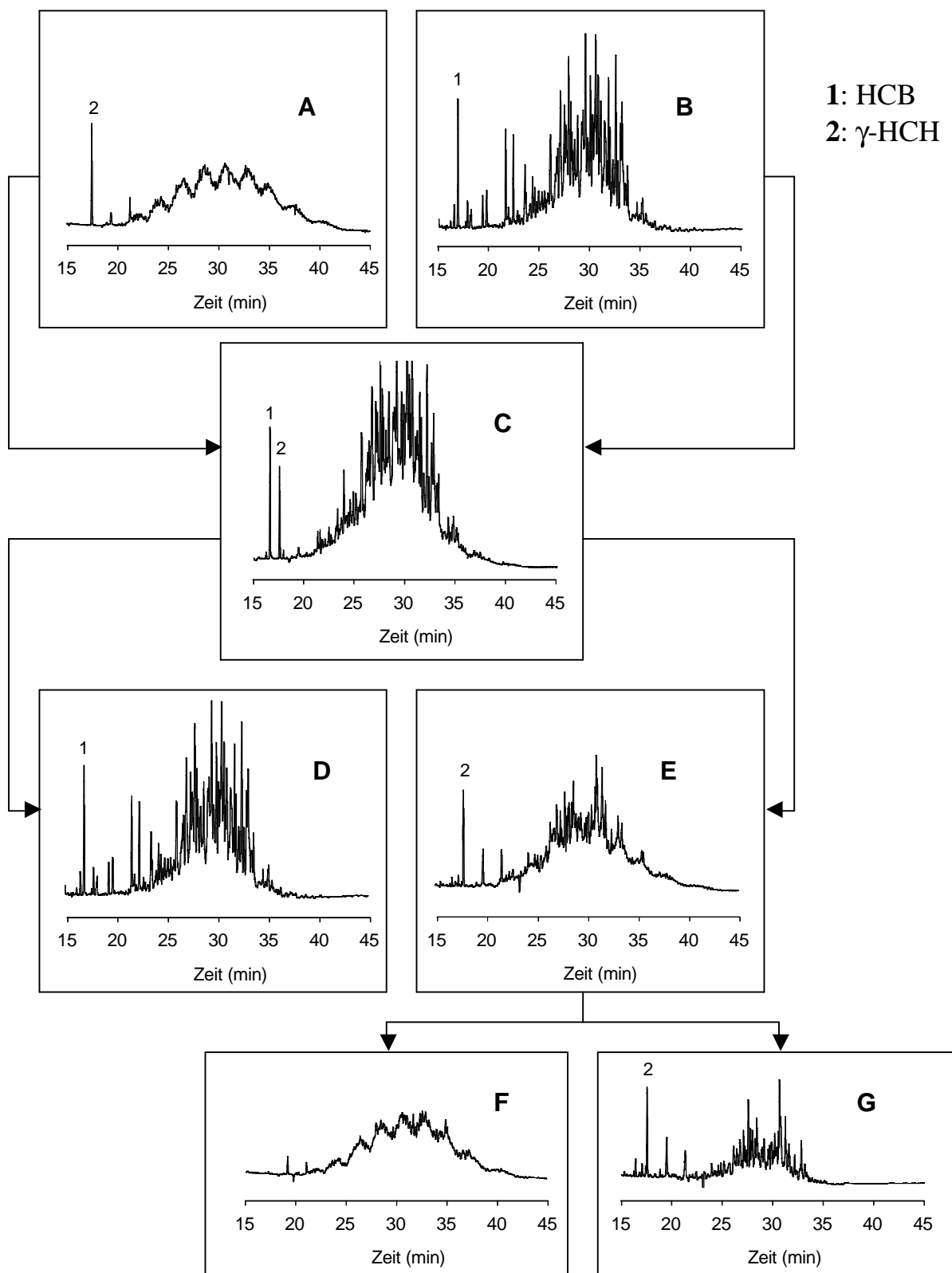


Abb. 17: Kapillargaschromatogramme (ECD) von **A**: C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (20 ng/μl); **B**: technisches Toxaphen (24 ng/μl); **C**: Extrakt nach dem 1. Schritt des Clean-up; **D** und **E**: 1. bzw. 2. Fraktion nach dem 2. Clean-up-Schritt; **F** und **G**: Fraktion 23-27 min bzw. 27-32 min nach GPC-Trennung (3. Clean-up-Schritt).

Im **zweiten Schritt** fand die Zersetzung der restliche Fette (0,01 %) sowie die PCA-Abtrennung von den meisten interferierenden COV (OCS, Mirex, p,p'-DDE, α -cis-Chordan, PCB 209 sowie ca. 90 % des gesamten Toxaphens) statt. Die PCA-Fraktion enthielt danach das restliche Toxaphen (< 10 %), α -, β - und γ -HCH (>90 %) sowie einen Teil des p,p'-DDD und p,p'-DDT (ca. 10-20 %).

Anschließend erfolgte im **dritten Schritt** die quantitative PCA-Abtrennung von den übrig gebliebenen Interferenzen. Die Wiederfindungsraten von C₁₀-C₁₃-PCA mit 45 %, 56 % und 63 % Chlorgehalt betragen ca. 90 %, 92 % bzw. 94 %. Bei dem C₁₄-C₁₇-PCA-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) betragen die ermittelten Wiederfindungsraten ca. 93 %.

Die für den ersten Schritt notwendige **Fettgehaltsbestimmung** wurde wie folgt durchgeführt: Es wurden 5 g der homogenisierten fetthaltigen Probe mit wasserfreiem Na₂SO₄ und Seesand im Gewichtsverhältnis 1:4:2 vermischt, homogenisiert und mit 100 ml *n*-Hexan:DCM (1:1) extrahiert. Der Probenextrakt wurde danach am Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum im Wasserbad (40 °C) eingengt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der quantitativen Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand ausgewogen und als extrahierbare Lipide berechnet.

3.2.6.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Eine Substanz gilt allgemein als nachweisbar, wenn das Substanzsignal ein bestimmtes Vielfaches der Rauschbreite übersteigt. Die **Nachweisgrenze** wird grundsätzlich als Substanzmenge oder Konzentration angegeben und kann dennoch als qualitative Menge angesehen werden. Die **Bestimmungsgrenze** eines Messverfahrens ist im Gegensatz zur Nachweisgrenze statistisch abgesichert und gibt die untere Grenzkonzentration an, die eindeutig quantitativ erfaßt werden kann und sich signifikant vom Blindwert unterscheidet [174]. Da eine Verbindung nur bestimmt werden kann, wenn sie auch nachgewiesen wird, ist je nach Erfordernis die Bestimmungsgrenze entsprechend größer als die Nachweisgrenze zu wählen .

Die ECD-Nachweisgrenzen einiger untersuchter PCA sind beispielsweise in Tab. 33 angegeben. Je nach Messverfahren und den jeweiligen Analysenbedingungen wurden bei einer Probenmenge von 50 g Fisch, 4 g Öl (Fisch- bzw. Lebertran) bzw. 20 g Fischfutter und einem angereicherten Probenextraktvolumen von 25 µl die Bestimmungsgrenzen ermittelt. Die Werte in µg/Kg bzw. ng/Kg sind in folgenden aufgelistet.

- Bei der HRGC/ECD-Analyse mit C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (**A**) bzw. 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (**B**) als externe Standard:

A	0,8 µg/Kg Fisch	B	24,7 ng/Kg Fisch
	10,3 µg/Kg Öl		309,4 ng/Kg Öl
	2,1 µg/Kg Fischfutter		61,9 ng/Kg Fischfutter.

- Bei der HRGC/LRMS-ECNI-SIM-Analyse mit C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (**C**) als externe Standard:

C	0,6 µg/Kg Fisch
	7,0 µg/Kg Öl
	1,4 µg/Kg Fischfutter.

- Bei der SCGC/LRMS-ECNI-Fullscan-Analyse mit C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (**D**) bzw. C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (**E**) als externe Standard:

D	0,8 µg/Kg Fisch	E	1,5 µg/Kg Fisch
	10,0 µg/Kg Öl		18,0 µg/Kg Öl
	1,9 µg/Kg Fischfutter		3,7 µg/Kg Fischfutter.

3.3 Bestimmung von PCA in ausgewählten fetthaltigen Umweltproben

Nach der Reinigung der fetthaltigen Umweltproben mit dem hier neu entwickelten Clean-up-Verfahren wurde die Bestimmung der PCA-Rückstände sowohl mittels HRGC/ECD als auch mit Hilfe einer GC/MS-Kombination durchgeführt.

3.3.1 Identifizierung und Quantifizierung mittels HRGC/ECD

Mit der gaschromatographischen Bestimmung von PCA-Gemischen mit Hilfe eines EC-Detektors ist es nicht möglich, substanzspezifische Informationen zu erhalten. Aus diesem Grund erfolgte die HRGC/ECD-Identifizierung bzw. Quantifizierung der eluierenden PCA durch den Vergleich von deren Retentionszeiten, gemessen am Hauptmaximum des gesamten Elutionsbereichs (RT_{\max}) mit denen eines externen PCA-Standards. Die Ermittlung von RT_{\max} -Werten sowie Responsefaktoren verschiedener PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt lieferte die benötigten Hinweise hinsichtlich der Wahl des geeigneten PCA-Standards.

3.3.1.1 Standards, Linearitätsbereiche und Nachweisgrenzen

In der PCA-Analytik werden zur Zeit immer noch handelsübliche PCA-Gemische als externe Standards verwendet. Da diese aber wegen der gleichzeitigen Koelution von vielen Homologen und Isomeren nicht quantitativ getrennt werden können (Abb. 18 und 19) und die Gemische untereinander nicht vergleichbar sind, ist die Identifizierung und Quantifizierung mit kommerziellen Gemischen nur begrenzt möglich. Deshalb werden dringend Einzelverbindungen für die Quantifizierung benötigt. Von den über 6000 möglichen PCA-Komponenten pro Gemisch [23] stehen aber zur Zeit nur fünf Einzelkomponenten als Vergleichsubstanzen zur Verfügung (Tab. 25, Abschnitt 3.1.4 sowie Tab. 36 und Abb. 20, Abschnitt 3.3.1.2) [146], und entsprechend ist selbst damit eine gaschromatographische Bestimmung noch zu unsicher.

Nach Festlegung der GC-Parameter und der Auswahl von Kapillarsäule, Injektionsvolumen sowie Temperaturprogramm (Abschnitt 3.1.3) wurden für eine Vielzahl von kommerziellen

PCA-Gemischen bzw. im Labor synthetisierten, reinen PCA die Linearitätsbereiche des Detektors sowie die Nachweisgrenzen ermittelt (Abschnitt 3.2.3.1, Tab. 33). In Abb. 32 und 33, Anhang sind beispielsweise die HRGC-ECD-Eichgeraden von C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%), 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan, HCB und γ -HCH graphisch dargestellt.

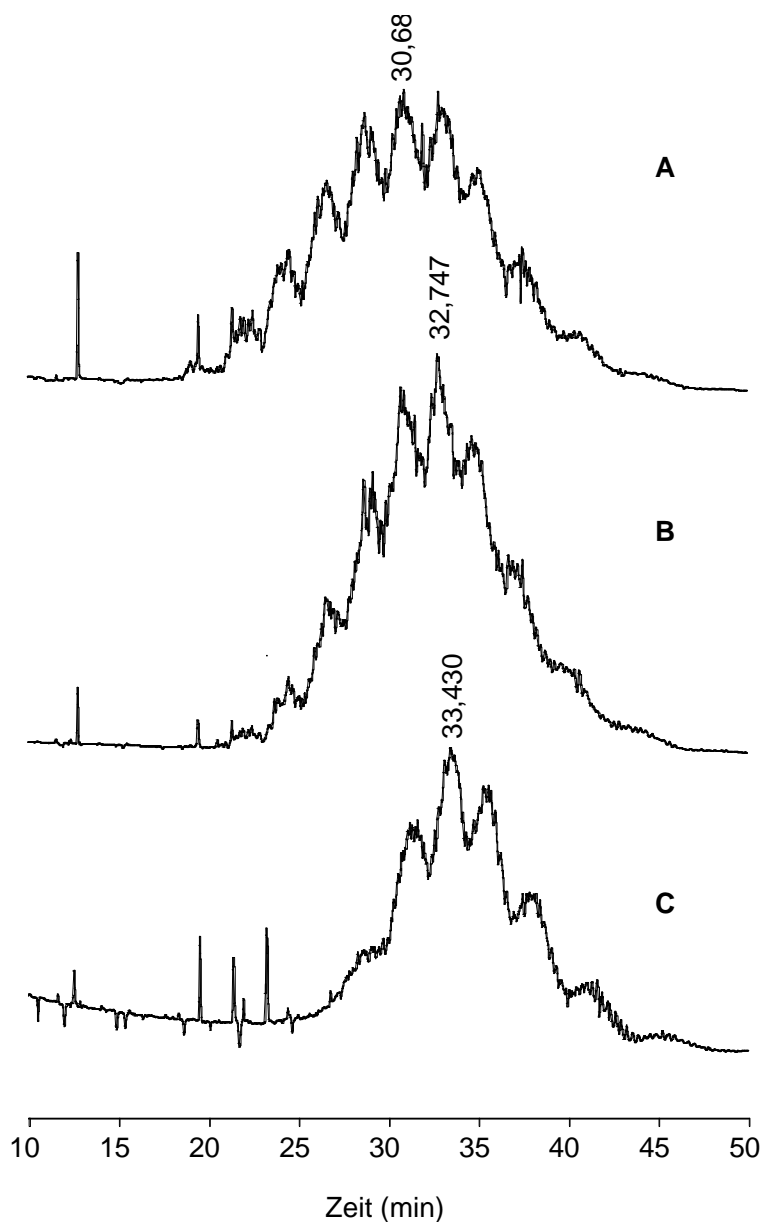


Abb. 18: HRGC-ECD-Chromatogramme von C₁₀-C₁₃-PCA mit **A**: 63 % bzw. **B**: 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) und **C**: C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%)

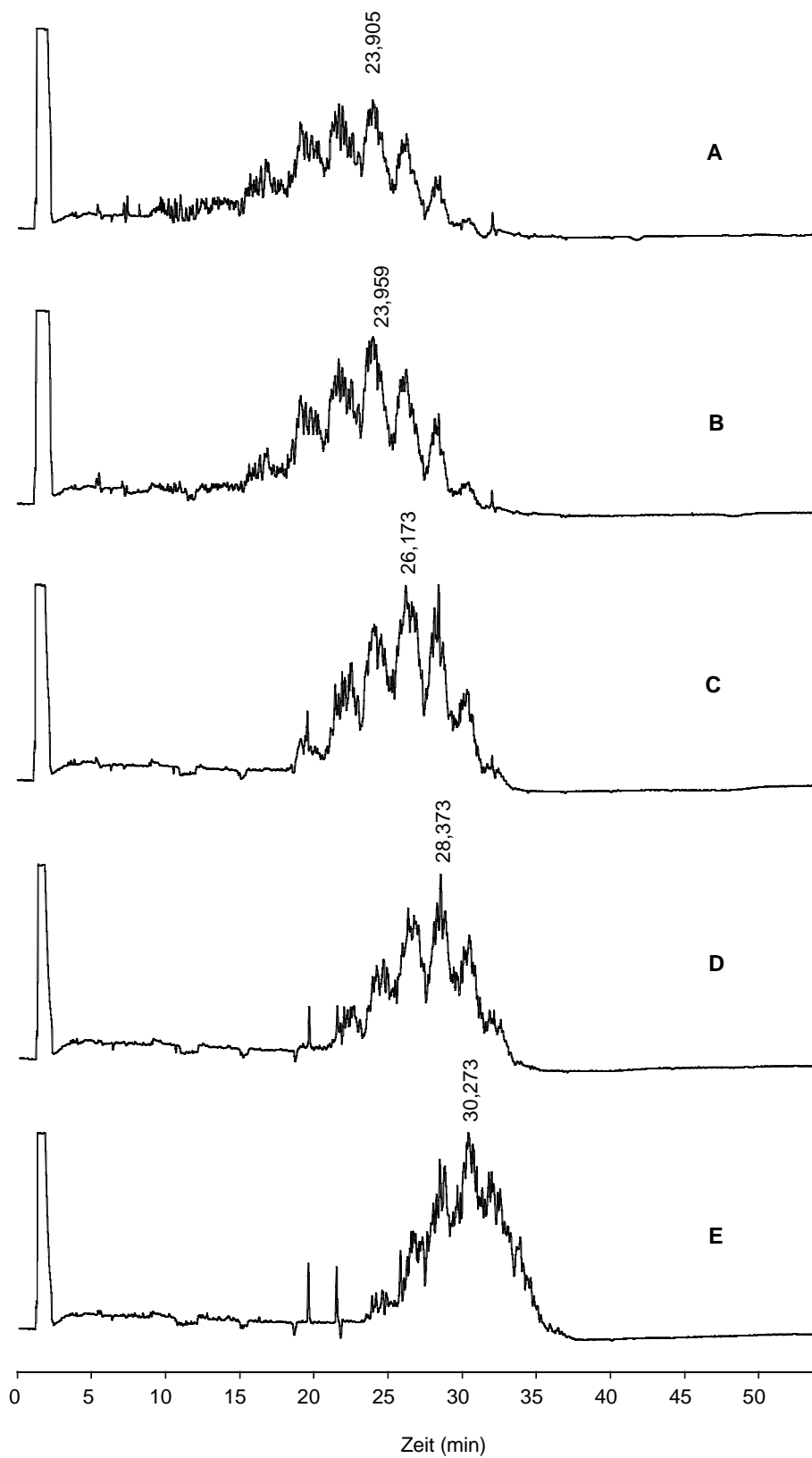


Abb. 19: HRGC-ECD-Chromatogramme von C₁₀-PCA mit **A**: 50-, **B**: 55-, **C**: 60-, **D**: 65- und **E**: 70 % Chlorgehalt (Gew.-%)

3.3.1.2 Response- und Korrekturfaktoren

Für die Berechnung von stoffspezifischen **Responsefaktoren (RF)** wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$RF_i = [i(\text{pg}) \times F_{st}] / [st(\text{pg}) \times F_i] \quad (16)$$

$i(\text{pg})$: Menge des in der Probe enthaltenen Analyten in pg

$st(\text{pg})$: Menge des als interner Standard verwendeten Stoffes in pg

F_{st} : Peakfläche des internen Standards

F_i : Peakfläche des Analyten

In Tabelle 36 sind die mit HRGC-ECD ermittelten RF-Werte von den fünf rein synthetisierten polychlorierten *n*-Decanen [2,5,6,9-Tetrachlordecan (CP 1), 1,2,9,10-Tetrachlordecan (CP 2), 1,2,5,6,9-Pentachlordecan (CP 3) sowie 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (CP 4 und CP 5)], die in der Standardmischung Chlorparaffin Mix 1 (CP-Mix) enthalten sind, relativ zu HCB und Dieldrin sowie CP 2 und CP 4 angegeben. Die Responsefaktoren der Verbindungen CP 1, CP 3 und CP 5 wurden berechnet unter der Annahme, dass die Diastereomere relativ zueinander gleiche Responsefaktoren am ECD aufweisen. Die für die Verbindungen CP 4 und CP 5 (beide Diastereoisomere von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan) ermittelten Responsefaktoren zeigen wie erwartet, dass die Peakintensität nicht nur von der Anzahl der Chloratome im Molekül, sondern auch von der Struktur des Moleküls abhängt (Abb. 20).

Wie aus den Gaschromatogrammen in den Abbildungen 18 und 19 ersichtlich ist, konnten für die Gemische C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % bzw. 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) und C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) sowie C₁₀-PCA mit 50-, 55-, 60-, 65- und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) keine definierten RF-Werte ermittelt werden. Der Begriff RF für solche Gemische wird im folgenden nur als Vergleichswert bezogen auf die integrierten Gesamtflächen der jeweiligen PCA benutzt.

Tab. 36: Übersicht über die gaschromatographischen Retentionszeiten (RT) in min und Responsefaktoren (RF) von synthetisierten, reinen Chlordecanen relativ zu CP 2, CP 4, HCB und Dieldrin

Verbindung	RT (min)	RF-Werte relativ zu			
		CP 2	CP 4	HCB	Dieldrin
HCB	16,70	46,360	13,704	1,000	1,245
CP 1	a	0,827	0,293	0,017	0,024
	b				
	c				
CP 2	19,71	1,000	0,301	0,022	0,027
CP 3	a	2,259	0,675	0,048	0,061
	b				
Dieldrin	26,25	37,107	11,131	0,803	1,000
CP 4	26,55	3,314	1,000	0,073	0,091
CP 5	a	2,911	0,835	0,061	0,079
	b				

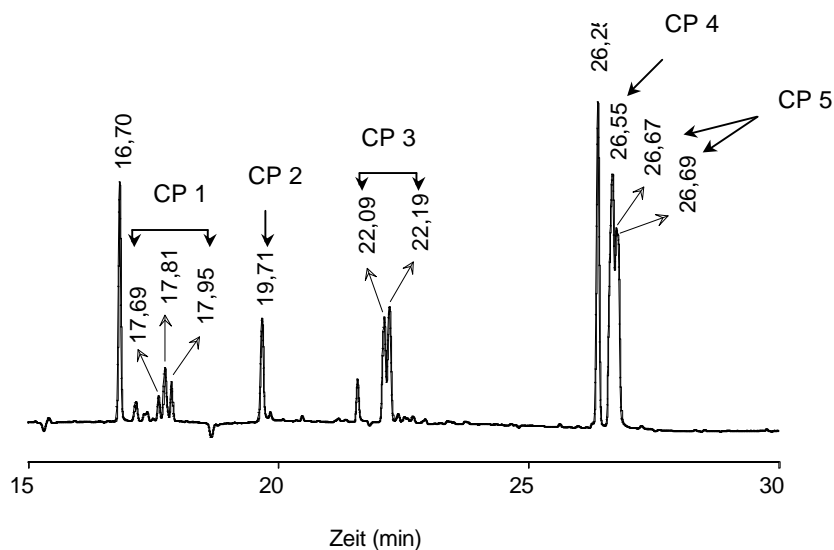


Abb. 20: HRGC-ECD-Chromatogramm der Standardmischung CP-Mix sowie von Hexachlorbenzol (RT=16,70 min) und Dieldrin (RT=26,25 min)

In Tabelle 37 sind die GC-Retentionszeiten RT_{max} im PCA-Elutionsprofil sowie die Responsefaktoren der ausgewählten Standards relativ zu den C₁₀-PCA mit 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) bzw. C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) zusammengefasst.

Tab. 37: RT_{max} und Responsefaktoren von direkt synthetisierten bzw. kommerziellen PCA-Gemischen verschiedener Kettenlänge und unterschiedlichen Chlorgehaltes relativ zu zwei ausgewählten PCA-Gemischen

PCA		RT_{max} (min)	Responsefaktoren relativ zu	
Kettenlänge	Chlorgehalt (Gew.-%)		C ₁₀ -PCA mit 70 % Chlorgehalt	C ₁₀ -C ₁₃ -PCA mit 63 % Chlorgehalt
C ₁₀	45	23,893	0,2138	0,3419
	50	23,905	0,2445	0,3910
	55	23,893	0,2511	0,3968
	60	26,173	0,5084	0,8130
	65	28,373	0,8599	1,3265
	70	30,273	1,0000	1,5991
C ₁₁	45	26,433	0,1683	0,2691
	50	26,568	0,2438	0,3392
	55	26,453	0,2448	0,3914
	60	28,773	0,4822	0,7711
	65	30,800	0,7420	1,1866
	70	32,893	0,8795	1,4063
C ₁₂	45	28,924	0,1113	0,1780
	50	28,963	0,1468	0,2348
	55	31,189	0,1672	0,2673
	60	31,287	0,2451	0,3920
	65	35,023	0,4688	0,7496
	70	37,550	0,5306	0,8485
C ₁₃	45	31,030	0,0974	0,1559
	50	33,077	0,1299	0,2077
	55	33,438	0,1580	0,2527
	60	33,390	0,2420	0,3870
	65	38,111	0,3515	0,5621
	70	41,107	0,4699	0,7514
C ₁₀ -C ₁₃	63	30,763	0,6532	1,0000
C ₁₄	47	33,110	0,0828	0,1324
C ₁₅	50,2	35,233	0,0994	0,1590
C ₁₆	46	37,993	0,0716	0,1145
C ₁₄ -C ₁₇	52	33,430	0,1824	0,2918

Tabelle 37 zeigt, dass es kaum möglich ist, ausschließlich auf der Basis der Retentionszeit (RT) des Maximum-Signals im Gaschromatogramm zwischen C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt und C₁₁-PCA mit 65 % Chlorgehalt bzw. zwischen C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt und C₁₃-PCA mit 55 % Chlorgehalt zu unterscheiden, obwohl sie sich bezüglich ihrer Kettenlänge und ihres Chlorierungsgrades unterscheiden.

Wie erwartet, wird innerhalb der Reihe C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-PCA mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 % und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) das schwächste ECD-Signal beim C₁₃-PCA-Gemisch mit 45 % Chlorgehalt registriert. Relativ zu C₁₀-PCA mit 70 % Chlorgehalt, das das intensivste ECD-Signal aufweist, ist die Intensität bei dem C₁₃-PCA-Gemisch mit 45 % Chlorgehalt ca. eine Zehnerpotenz niedriger.

Auffallend ist der Vergleich der am häufigsten zur Quantifizierung von PCA-Rückständen in Umweltproben verwendeten Standards C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt und C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt [23,123]. Die integrierten Flächen beider Gemische bei gleichen injizierten Mengen stehen zueinander in einem Verhältnis von ca. 3:1 (Tab. 37). Dieser Befund zeigt, dass die Quantifizierung von Umweltproben, die neben kurzkettigen auch mittelkettige PCA enthalten, unabhängig vom verwendeten Standard zu ungenauen Ergebnissen führt.

Für die Ermittlung von **Korrekturfaktoren (KF)** wurden eine Reihe von direkt synthetisierten C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-PCA mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 % und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) bekannter Konzentration mit Hilfe von 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (CP 4) und dem CP-Mix als externen Standards quantifiziert. Aus den mit HRGC-ECD ermittelten Konzentrationen wurden die Wiederfindungsraten und die zugehörigen KF-Werte berechnet (Tab. 38 und Abb. 21). Dabei ergab sich, dass die Wiederfindungsraten der PCA-Gemische sowohl von der Kettenlänge als auch vom Chlorierungsgrad des verwendeten externen Standards abhängt.

Die Abhängigkeit der ermittelten Korrekturfaktoren vom Chlorgehalt bei der Quantifizierung ausgewählter PCA mit Hilfe des CP-Mixes ist in Abbildung 21 graphisch dargestellt.

Tab. 38: Wiederfindungsrate in % und zugehöriger Korrekturfaktor ausgewählter PCA-Gemische, ermittelt mit HRGC/ECD mit 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (CP 4) bzw. CP-Mix als externen Standards

PCA-Kettenlänge, Chlorgehalt in % (Gew.-%)	RT _{max} (min)	Standard CP 4		Standard CP-Mix	
		Wiederfindungsrate (%)	KF	Wiederfindungsrate (%)	KF
C ₁₀ , 45	23,893	50,2	1,992	79,6	1,256
C ₁₀ , 50	23,905	57,4	1,742	91,0	1,098
C ₁₀ , 55	23,893	58,8	1,700	93,4	1,070
C ₁₀ , 60	26,173	99,2	1,008	189,2	0,528
C ₁₀ , 65	28,373	194,4	0,514	308,8	0,323
C ₁₀ , 70	30,273	234,4	0,426	372,0	0,268
C ₁₁ , 45	26,433	39,4	2,538	62,6	1,597
C ₁₁ , 50	26,568	57,1	1,750	90,8	1,102
C ₁₁ , 55	26,453	57,4	1,743	91,0	1,098
C ₁₁ , 60	28,773	113,1	0,883	179,5	0,557
C ₁₁ , 65	30,800	170,8	0,587	276,3	0,362
C ₁₁ , 70	32,893	206,2	0,484	327,4	0,306
C ₁₂ , 45	28,924	26,1	3,817	41,5	2,415
C ₁₂ , 50	28,963	36,2	2,762	57,5	1,736
C ₁₂ , 55	31,189	39,2	2,551	62,2	1,608
C ₁₂ , 60	31,287	57,5	1,742	91,2	0,912
C ₁₂ , 65	35,023	109,9	0,903	174,5	0,573
C ₁₂ , 70	37,550	124,4	0,804	197,6	0,506
C ₁₃ , 45	31,030	24,3	4,120	38,5	2,594
C ₁₃ , 50	33,077	30,4	3,285	48,4	2,068
C ₁₃ , 55	33,438	37,0	2,699	58,8	1,699
C ₁₃ , 60	33,390	56,7	1,762	90,1	1,110
C ₁₃ , 65	38,111	82,4	1,213	130,9	0,764
C ₁₃ , 70	41,107	110,1	0,908	174,9	0,572
C ₁₀ -C ₁₃ , 45	25,523	25,6	3,906	40,7	2,457
C ₁₀ -C ₁₃ , 63	30,763	149,0	0,671	236,5	0,422
C ₁₀ -C ₁₃ , 70	32,747	198,7	0,503	315,5	0,317
C ₁₄ -C ₁₇ , 52	33,430	56,0	1,785	89,2	1,121

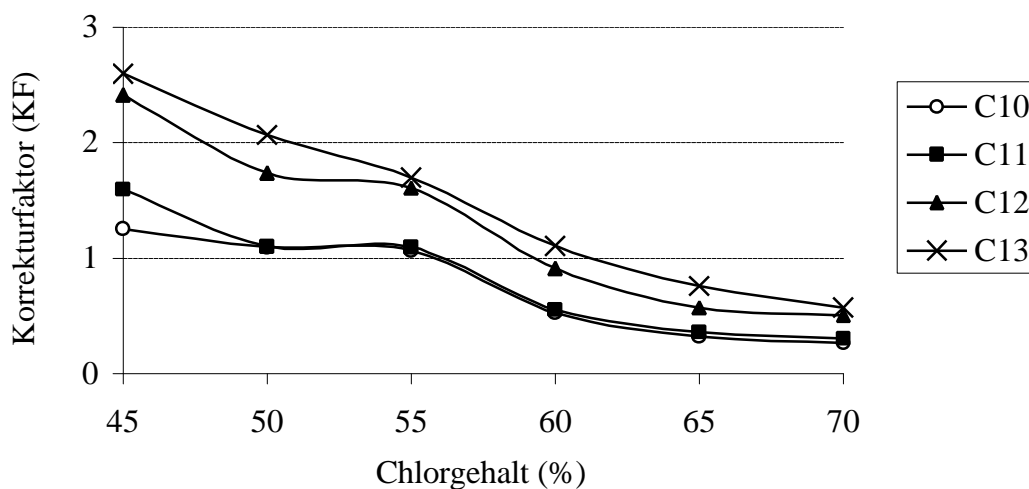


Abb. 21: Abhängigkeit des Korrekturfaktors vom Chlorgehalt (Gew.-%) der reinen C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-PCA-Gemische quantifiziert mit Hilfe des CP-Mixes als externem Standard

Bei der Quantifizierung eines C₁₀- bzw. C₁₁-PCA-Gemisches mittels CP-Mix als externem Standard ist der KF-Wert bei einem Chlorgehalt von ca. 56 % gleich eins. Genau am Wendepunkt der Kurve stimmen der Chlorgehalt des C₁₀-PCA-Gemisches und der des externen Standards überein. Je länger die Kette des *n*-Alkans bzw. je niedriger der Chlorgehalt in dem PCA-Gemisch ist, desto größer ist die Abweichung vom Wendepunkt (KF=1) und umgekehrt.

3.3.1.3 Analyse der Realproben und Ergebnisse

Insgesamt wurden 57 Realproben (23 Fisch-, 2 Muschel-, 14 Fischöl- und 16 Lebertranproben, eine Tiefseegarnelen- und eine Fischfutterprobe) auf die Anwesenheit von PCA-Rückständen hin untersucht. Sie wurden mit dem neu entwickelten Clean-up-Verfahren gereinigt, auf 25 µl Cyclohexan konzentriert und mittels HRGC/ECD analysiert. Für die gaschromatographische Trennung der PCA-Rückstände in Realprobenextrakten wurde eine Kapillarsäule DB 5, 30 m×0,25 mm i.D. verwendet. Die ECD-Quantifizierung erfolgte sowohl mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) als auch mit einem direkt synthetisierten CP-Mix bzw. 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (CP 4); bei der Berechnung wurden Korrekturfaktoren berücksichtigt.

Bei der Bestimmung mit kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) wurden die Flächen der Proben und Standard integriert und ausgewertet. Insgesamt ergab sich folgendes:

- In ca. 67 % der untersuchten Realprobenextrakte (Tab. 39 bis 40) wurden PCA-Rückstände nachgewiesen.
- Das erhaltene Elutionsmuster in den untersuchten Realprobenextrakten ähnelte dem der kommerziellen PCA-Gemische. Der Elutionsbereich bzw. die Retentionszeit an der Spitze des PCA-Elutionsprofils (RT_{max}) deutete auf Unterschiede im Belastungsmuster bzw. in der Zusammensetzung der PCA-Komponenten in den untersuchten biologischen Proben (Tab. 39 und 40) hin.
- Bei der meisten untersuchten biologischen Proben (ca. 70 %) wurde für die PCA-Rückstände eine RT_{max} im Bereich 28-29 min registriert, was auf die Anwesenheit von C₁₀-C₁₃-PCA deutete. Im Gegensatz dazu eluierten unter den gleichen GC-Bedingungen die PCA-Rückstände der Fischöl- und Lebertranextrakte in einem späteren RT-Bereich (RT_{max} meistens zwischen 31-33 min). Sehr stark abweichend war das PCA-Elutionsprofil in der Fischfutterprobe mit einem RT_{max} von 35,33 min. Die Verschiebung der RT_{max} nach rechts (höhere RT-Werte) deutete auf die Anwesenheit von mittelkettigen PCA bei den entsprechenden Probenextrakten hin und zwar vor allem bei der Fischfutterprobe.

Bezüglich der Quantifizierung mit CP-Mix und 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan als externe Standards wurde zuerst RT_{max} im HRGC/ECD-Elutionsprofil der PCA-Rückstände in der jeweiligen Probe ermittelt, dieser dann mit dem RT_{max} der rein synthetisierten C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-PCA mit 45 % bis 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) bzw. der kommerziellen C₁₀-C₁₃- und C₁₄-C₁₇-PCA verglichen und dann der KF-Wert ausgewählt (Tab. 38). Die durch den direkten Vergleich der Flächen von CP-Mix bzw. 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan mit derjenigen der Realprobe ermittelten PCA-Mengen wurden schließlich anhand der korrespondierenden KF-Werte korrigiert.

Für die endgültige Berechnung wurden die gefundenen Konzentrationen auf die Menge an extrahierbaren Lipiden bezogen. Die Ergebnisse sind in den Tabelle 39 und 40 zusammengefaßt. Insgesamt ergab sich folgendes:

- Bei Quantifizierung mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) lagen die Rückstände
 - bei den untersuchten Organismen zwischen 83,4 und 823,2 µg/Kg Fett,
 - bei den untersuchten Fischölen zwischen 111,9 und 203,4 µg/Kg,
 - bei den untersuchten Lebertranen zwischen 138,9 und 282,2 µg/Kg
 - und bei der Fischfutterprobe 517,7 µg/Kg Fett.

- Bei Quantifizierung mit dem CP-Mix als externem Standard lagen die Rückstände
 - bei den untersuchten Organismen zwischen 80,8 und 602,0 µg/Kg Fett,
 - bei den untersuchten Fischölen zwischen 184,4 und 691,4 µg/Kg
 - bei den untersuchten Lebertranen zwischen 62,9 und 661,1 µg/Kg
 - und bei der Fischfutterprobe 763,4 µg/Kg Fett.

- Bei Quantifizierung mit dem CP4 als externem Standard lagen die Rückstände
 - bei den untersuchten Organismen zwischen 80,8 und 603,0 µg/Kg Fett,
 - bei den untersuchten Fischölen zwischen 185,1 und 773,4 µg/Kg
 - bei den untersuchten Lebertranen zwischen 63,0 und 663,6 µg/Kg
 - und bei der Fischfutterprobe 756,5 µg/Kg Fett.

- Die Quantifizierung mit CP-Mix bzw. 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (CP 4) als externem Standards ergab im Vergleich zu der quantifizierten PCA-Mengen mit kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) allgemein höhere PCA-Konzentrationen.

Bei der hier verwendeten Detektionsmethode wurde allerdings nur die Summe der gesamten PCA-Rückstände (C₁₀-C₁₃-, C₁₄-C₁₇- und C_{>17}-PCA) ermittelt.

Tab. 39: Konzentration an Gesamt-PCA ($\mu\text{g/Kg}$ Fett) in Fischproben und Fischfutter, quantifiziert mittels HRGC/ECD und mit $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) (A), CP-Mix (B) und CP 4 (C) als externe Standards

Nr. *	Probenart	Fett (%)	RT _{Max} (min)	Konzentration ($\mu\text{g/Kg}$ Fett) **		
				A	B*** (KF)	C*** (KF)
1	Sprotte	7,08	28,98	113,8	259,7 (1,736)	260,2 (2,762)
2	Sprotte	5,83	28,74	276,7	202,7 (0,557)	202,3 (0,883)
3	Seehecht	1,49	28,58	273,5	330,4 (0,557)	329,8 (0,883)
5	Rotbarsch	1,79	28,80	285,5	209,2 (0,557)	208,9 (0,883)
6	Rotbarsch	5,4	31,43	134,2	161,1 (0,912)	193,8 (1,742)
7	Rotbarsch	2,10	29,25	170,9	389,9 (1,736)	390,7 (2,762)
8	Rotbarsch	2,84	31,29	209,3	251,4 (0,912)	302,4 (1,742)
9	Lachs	15,40	28,82	113,7	83,3 (0,557)	83,1 (0,883)
10	Lachs	16,87	31,32	126,4	151,7 (0,912)	182,4 (1,742)
11	Seeteufel	4,9	28,56	103,4	124,0 (0,557)	149,1 (0,883)
12	Seeteufel	5,00	28,95	83,4	190,4 (1,736)	190,8 (2,762)
14	Scholle	0,42	28,50	823,2	602,0 (0,557)	603,0 (0,883)
16	Hering	14,50	28,84	128,6	94,3 (0,557)	94,1 (0,883)
17	Hering	17,48	28,68	110,5	80,8 (0,557)	80,8 (0,883)
19	Makrele	13,20	28,78	123,6	134,2 (0,557)	134,0 (0,883)
20	Schwarzes Heilbutt	12,67	28,61	229,7	168,3 (0,557)	168,0 (0,883)
21	Baltische Tellmuschel	1,71	31,17	332,1	702,4 (1,608)	701,7 (2,551)
22	Miesmuschel	2,86	30,38	410,1	491,9 (0,268)	591,6 (0,426)
23	Sardellen	14,35	28,92	153,4	230,2 (1,736)	230,7 (2,762)
24	Seebrasse	5,25	28,90	148,3	471,3 (2,415)	469,1 (3,817)
25	Makrele	29,4	29,45	100,8	230,2 (1,736)	230,7 (2,762)
26	Zuchtforelle	11,05	29,44	202,5	462,5 (1,736)	463,4 (2,762)
27	Fischfutter	20,75	35,82	517,7	763,4 (1,121)	756,5 (1,785)

* In den Proben 4,13,15 und 18 (Tab. 26, Abschnitt 3.1.5) wurden keine PCA nachgewiesen (Nachweisgrenze $500 \text{ pg}/\mu\text{l}$ auf $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) bezogen), ** Mittelwerte aus drei Messungen, *** Die Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren berechnet

Tab. 40: Konzentration an Gesamt-PCA ($\mu\text{g/Kg}$) in Fischölen, quantifiziert mittels HRGC/ECD und mit C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) (A), CP-Mix (B) und CP 4 (C) als externe Standards

Nr.*	Probenherkunft	RT _{Max} (min)	Konzentration ($\mu\text{g/Kg}$)**		
			A	B*** (KF)	C*** (KF)
	Fischöle				
2	Deutschland	33,81	203,4	259,9 (1,121)	300,8 (1,785)
5	Deutschland	33,57	139,4	205,5 (1,121)	206,1 (1,785)
7	England	33,44	143,2	211,2 (1,121)	211,7 (1,785)
8	England	32,79	125,2	184,4 (0,306)	185,1 (0,484)
10	Island	28,91	302,8	691,4 (1,736)	773,4 (2,762)
11	Island	30,99	111,9	381,8 (2,594)	381,9 (4,120)
	Lebertrane				
1	Frankreich	32,92	138,9	204,8 (0,306)	205,3 (0,484)
2	Island	31,21	149,9	313,7 (1,608)	313,5 (2,551)
3	USA	33,48	143,3	213,0 (1,121)	213,6 (1,785)
4	England	30,97	118,8	62,9 (0,422)	63,0 (0,671)
8	England	28,37	231,1	98,0 (0,323)	98,4 (0,514)
9	England	28,92	229,2	522,0 (2,415)	523,4 (3,817)
10	England	31,13	282,2	277,6 (1,608)	277,4 (2,551)
12	Frankreich	31,62	143,2	199,8 (0,912)	240,4 (1,742)
13	USA	35,33	448,8	661,1 (1,121)	663,6 (1,785)

* In den Fischölproben 1,3,4,6,9,12,13 und 14 sowie in den Lebertranproben 5,6,7,11,14 und 16 (Tab. 27 und 28, Abschnitt 3.1.5) wurden keine PCA nachgewiesen (Nachweisgrenze 500 pg/ μl auf C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) bezogen), ** Mittelwerte aus drei Messungen, *** Die Konzentrationen wurden unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren berechnet.

3.3.2 Identifizierung und Quantifizierung mittels GC/MS

Die massenspektrometrische PCA-Bestimmung erfolgte mit zwei unterschiedlichen Meßverfahren:

- **HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster** [23]
- **SCGC/LRMS-ECNI** [121].

Je nach ausgewählter Bestimmungsmethode wurden PCA-Standards mit verschiedener Kettenlänge und unterschiedlichem Chlorgehalt herangezogen.

3.3.2.1 Bestimmung mittels HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus mit Zeitfenstern

Wie aus dem theoretischen Teil ersichtlich ist (Abschnitt 2.3.4.2), stellt die Detektion mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM eine alternative Quantifizierungsmethode für PCA-Rückstände in Umweltproben dar. Dabei wurde für einen empfindlichen Nachweis von dieser Gruppe sowie für ihre Identifizierung und Quantifizierung eine limitierte, aber noch ausreichende Zahl von $[M-Cl]^-$ -ECNI-Hauptfragmenten ausgewählt. Das intensivste Fragmentation wurde zur Quantifizierung und jeweils noch ein weiteres (Bestätigungssion) zur sicheren Identifizierung der entsprechenden PCA-Komponente benutzt.

Vor der Einstellung der **Zeitfenster** wurden die Elutionsbereiche für alle ausgewählten Ionen bestimmt. Dafür wurden Cyclohexan-Lösungen (40 ng/ μ l) von C_{10} - C_{13} -PCA-Standards mit 60 %, 63 % bzw. 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) verwendet. In den Abbildungen 22 und 23 sind beispielsweise die HRGC/LRMS-Elutionsbereiche für die C_{10} - und C_{11} - bzw. C_{12} - und C_{13} -PCA der ausgewählten $[M-Cl]^-$ -Quantifizierungsfragmentationen von einem C_{10} - C_{13} -PCA Gemisch mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) graphisch dargestellt. Tabelle 41 enthält die ausgewählten Zeitfenster und die zugehörigen Massenfragmente für die Analyse von C_{10} - C_{13} -PCA Gemischen. Als interner Standard wurde Pentachlortoluol verwendet.

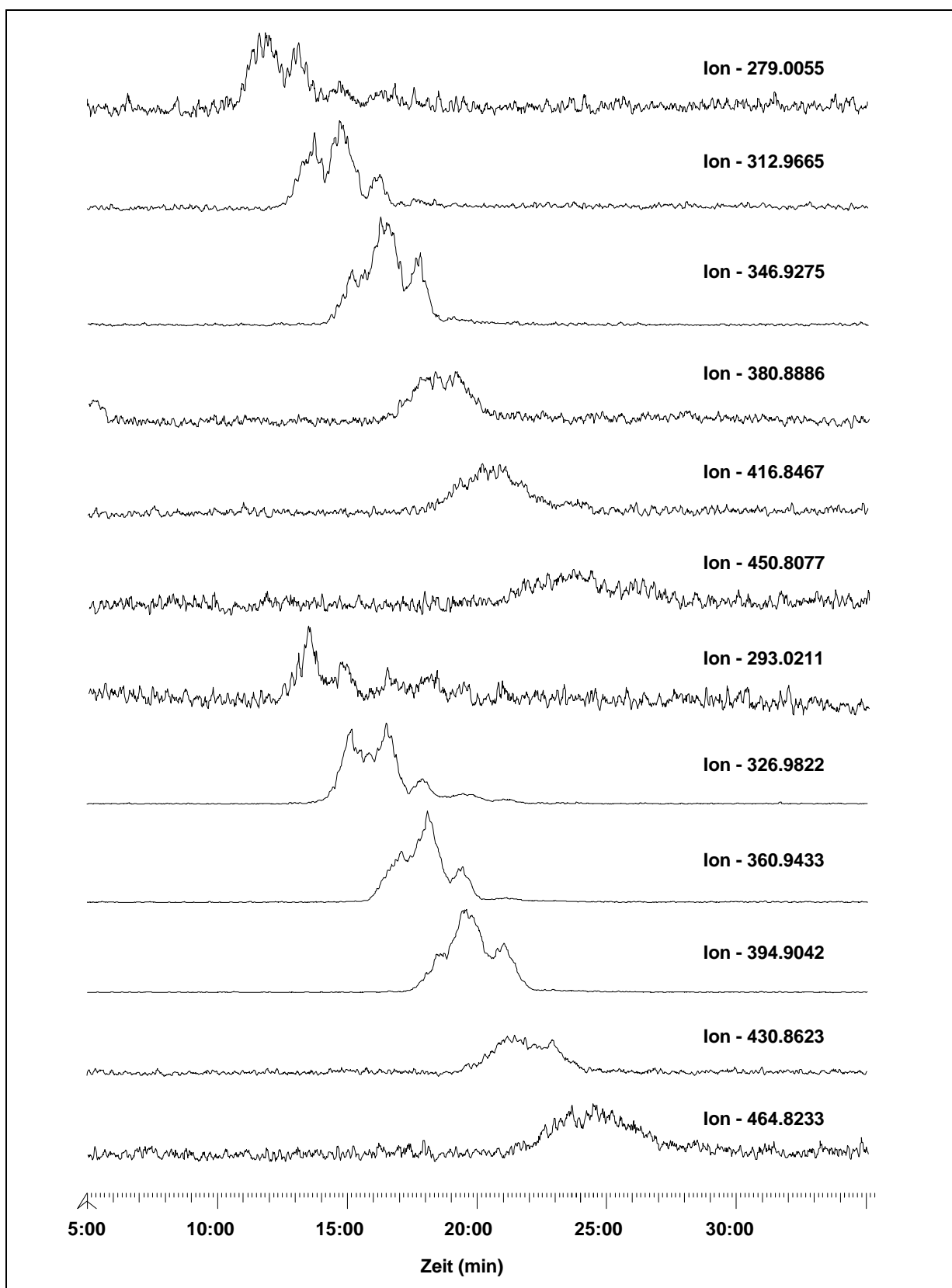


Abb. 22: HRGC/LRMS-Elutionsbereiche für die für C_{10} - bzw. C_{11} -PCA ausgewählten $[M-Cl]^-$ -Ionen von einem C_{10} - C_{13} -PCA-Gemisch mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%)

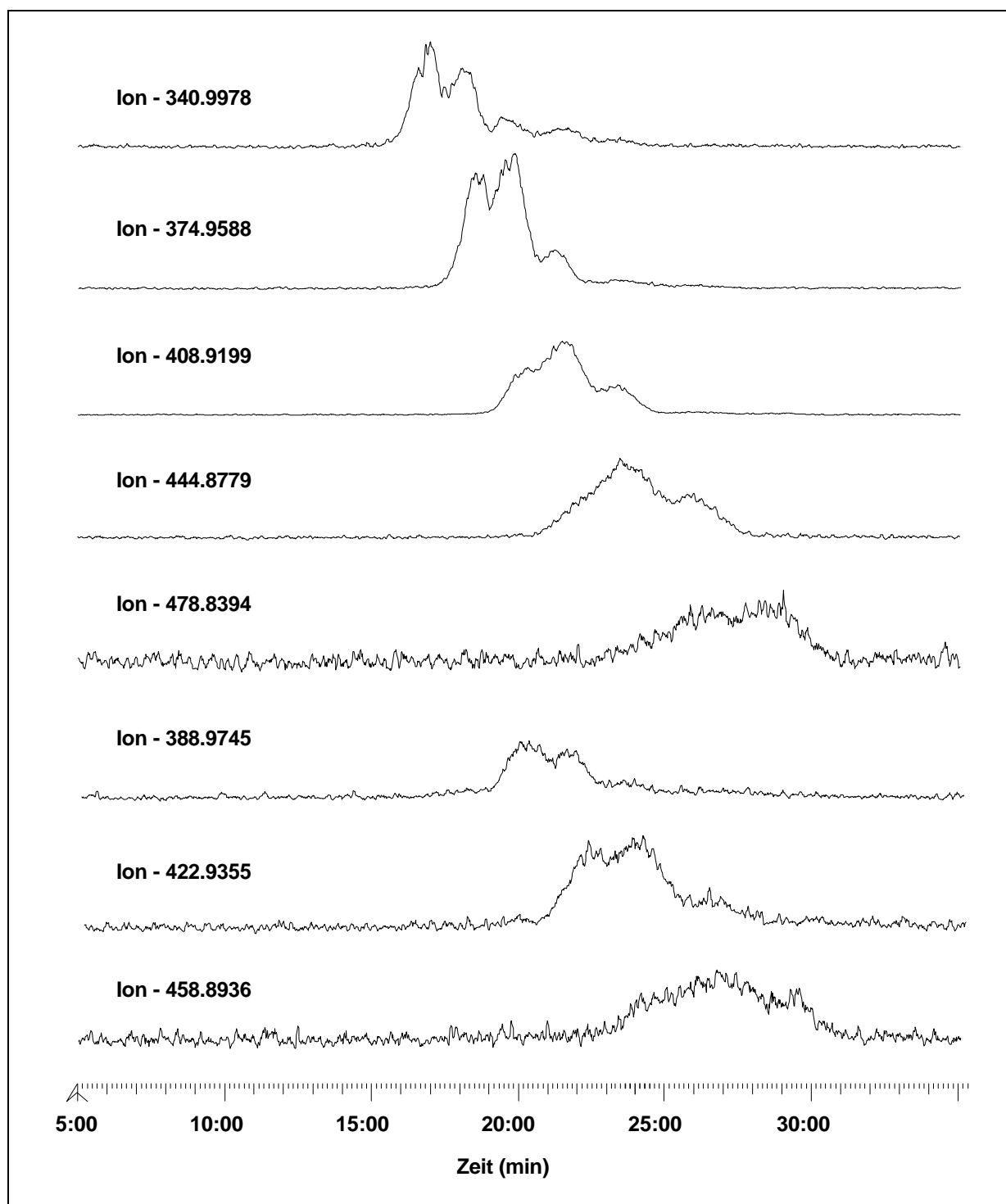


Abb. 23: HRGC/LRMS-Elutionsbereiche für die für C_{12} - bzw. C_{13} -PCA ausgewählten $[M-Cl]^-$ -Ionen von einem C_{10} - C_{13} -PCA-Gemisch mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%)

Tab. 41: Zeitfenster (min:sek) mit Massenfragmenten für die HRGC/LRMS-ECNI-SIM Analyse von C₁₀-C₁₃-PCA-Gemischen

SIM-Zeitfenster		RZ (ms)	Quantifizierung/Bestätigung (Verbindung)
Nr.	Min:Sek		
1	00:00-16:00	71	279,0055/277,0084 (C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅); 293,0211/291,0241 (C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅); 312,9665/314,9636 (C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆); 326,9822/328,9792 (C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆); 340,9978/342,9949 (C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆); 346,9275/348,9246 (C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇)
2	16:00-17:10	83	312,9665/314,9636 (C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆); 326,9822/328,9792 (C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆); 340,9978/342,9949 (C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆); 346,9275/348,9246 (C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇); 360,9432/362,9402 (C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇); 380,8886/382,8856 (C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈)
3	17:10-18:20	71	326,9822/328,9792 (C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆); 340,9978/342,9949 (C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆); 346,9275/348,9246 (C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇); 360,9432/362,9402 (C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇); 374,9588/376,9559 (C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇); 380,8886/382,8856 (C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈); 394,9042/396,9013 (C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈)
4	18:20-20:20	50	326,9822/328,9792 (C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆); 340,9978/342,9949 (C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆); 360,9432/362,9402 (C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇); 374,9588/376,9559 (C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇); 380,8886/382,8856 (C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈); 388,9745/390,9715 (C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇); 394,9042/396,9013 (C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈); 408,9199/410,9169 (C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈); 416,8467/414,8496 (C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉); 430,8623/428,8656 (C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉)
5	20:20-21:00	62	374,9588/376,9559 (C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇); 388,9745/390,9715 (C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇); 394,9042/396,9013 (C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈); 408,9199/410,9169 (C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈); 416,8467/414,8496 (C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉); 422,9355/424,9326 (C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈); 430,8623/428,8656 (C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉); 444,8779/442,8809 (C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉)
6	21:00-22:40	50	374,9588/376,9559 (C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇); 388,9745/390,9715 (C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇); 394,9042/396,9013 (C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈); 408,9199/410,9169 (C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈); 416,8467/414,8496 (C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉); 422,9355/424,9326 (C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈); 430,8623/428,8656 (C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉); 444,8779/442,8809 (C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉); 450,8077/448,8106 (C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀); 464,8233/462,8263 (C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀)
7	22:40-25:00	50	388,9745/390,9715 (C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇); 408,9199/410,9169 (C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈); 416,8467/414,8496 (C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉); 422,9355/424,9326 (C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈); 430,8623/428,8656 (C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉); 444,8779/442,8809 (C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉); 450,8077/448,8106 (C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀); 458,8936/456,8966 (C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉); 464,8233/462,8263 (C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀); 478,8390/476,8491 (C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀)
8	25:00-35:00	83	422,9355/424,9326 (C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈); 444,8779/442,8809 (C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉); 450,8077/448,8106 (C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀); 458,8936/456,8966 (C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉); 464,8233/462,8263 (C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀); 478,8390/476,8491 (C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀)

RZ Registrierungszeit

Die Quantifizierung erfolgte nach der von TOMY et al. beschriebenen Methode [19,23]. Diese umfaßt die Integration der $[M-Cl]^-$ -Signale der Quantifizierungsionen (SIM-Werte), die Ermittlung der TRIS-Werte, der RAIS-Werte, letztere durch Normalisierung der TRIS-Werte, der RC-Werte sowie des Molekulargewicht (MG) des untersuchten PCA-Gemisches mit Hilfe der folgenden Beziehungen:

$$TRIS = SIM / (0,01 \times Fna) \quad (17)$$

$$RC = RAIS / \text{Zahl der Chloratome im Molekül} \quad (18)$$

$$\% RC_i = RC_i / \sum RC_i \quad (19)$$

$$MG \text{ (g/mol)} = \sum (\% RC_i \times 0,01 \times MG_i) \quad (20)$$

TRIS	true relative integrated signal
Fna	fractional natural abundance
RAIS	relative adjusted ion signal
RC	relative concentration

Hierbei wurden zuerst die relativen Konzentrationen der PCA-Komponenten in Standard und Probe berechnet, entsprechend wurde die Zusammensetzung der PCA-Gemische ermittelt und nach Gleichung 21 quantifiziert. In den Abbildungen 24 und 25 sind die berechneten relativen Konzentrationen (%) der PCA-Komponenten in drei kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Gemischen mit 60 % (A), 63 % (B) und 70 % (C) Chlorgehalt (Gew.-%) bzw. in C₁₀- und C₁₁-PCA-Gemischen mit 45 % bis 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) graphisch dargestellt.

$$\frac{\text{Inj. Menge (Probe)}}{\text{Inj. Menge (e.St.)}} = \frac{\text{SIM (Probe)}}{\text{SIM (e.St.)}} \times \frac{\text{Fna (e.St.)}}{\text{Fna (Probe)}} \times \frac{\text{Ffg (e.St.)}}{\text{Ffg (Probe)}} \times \frac{\text{MG (Probe)}}{\text{MG (e.St.)}} \times \frac{\text{SIM (i.St. Probe)}}{\text{SIM (i.St. in e.St.)}} \quad (21)$$

e. St.	externer Standard
i. St.	interner Standard
inj. Menge	injizierte Mengen (ng/µl)
SIM (Probe)	das größte integrierte Signal in der Probe
SIM (e. St.)	das größte integrierte Signal in dem externen Standard
Ffg	relative Häufigkeit des größten integrierten Signal

$$Ffg = 0,01 \times (\% RC) \quad (22)$$

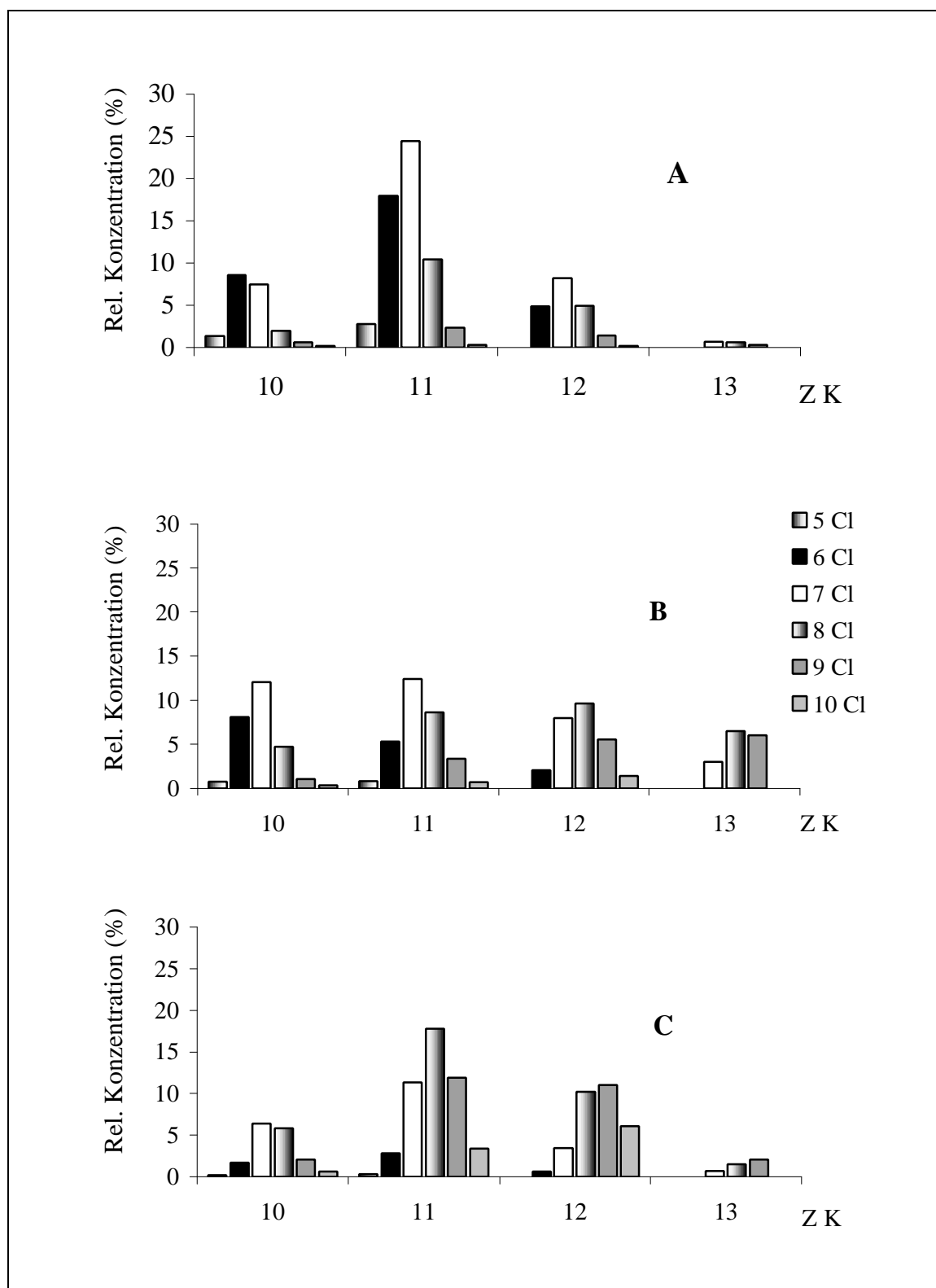


Abb. 24: Relative Konzentration in % von PCA-Komponenten in C_{10} - C_{13} -PCA mit 60 % (A), 63 % (B) bzw. 70 % (C) Chlorgehalt (Gew.-%) ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster. **ZK**: Zahl der Kohlenstoffatome

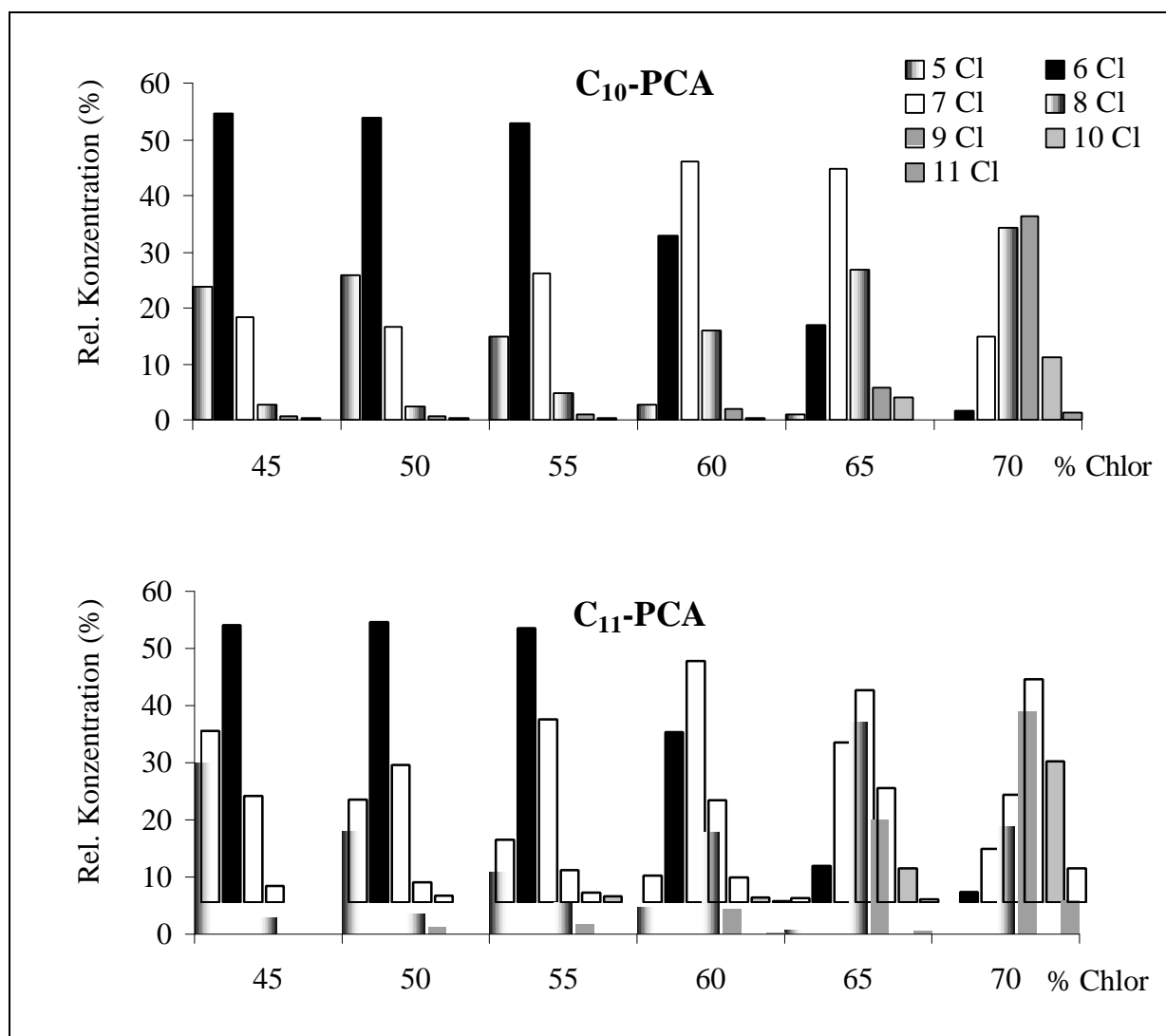


Abb. 25: Relative Konzentration in % von PCA-Komponenten in C₁₀- bzw. C₁₁-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster

Die Eignung dieser Methode für die Bestimmung von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen in Umweltproben wurde 1997 im Rahmen der Teilnahme an einem Ringversuch (organisiert vom Department of Chemistry, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2, Kanada) getestet [166]. Als Testproben dienten Isooctanlösungen eines synthetisierten 1,2,3,4,5,6-Hexachlordecans bekannter Konzentration (PCA-1), eines kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisches mit 70 % Chlorgehalt ebenfalls bekannter Konzentration (PCA-70) sowie eines Extraktes einer biologischen Probe (FE2). Als Quantifizierungsstandard wurde ein kommerzielles

C₁₀-C₁₃-PCA mit 60 % Chlorgehalt (Gew.-%) gelöst in Isooctan benutzt. Die Bewertung der eigenen Ergebnisse aus diesem Ringtest ergab:

- eine relativ gute Treffgenauigkeit bezüglich der Quantifizierung der Probe PCA-1. Die gemessenen Mengen betragen $81,0 \pm 1,0$ ng/μl bei einem richtigen Wert von 74,0 ng/μl. Der Mittelwert der Konzentrationen, die von den sieben anderen Laboratorien gemessen wurden, lag bei $99,3 \pm 19,5$ ng/μl, wobei die höchste bzw. niedrigste gemessene Konzentration $128,0 \pm 1,0$ ng/μl bzw. 75,0 ng/μl betragen.
- eine geringere Treffgenauigkeit für die Quantifizierung der Probe PCA-70 mit einer Konzentration von 309 ± 19 ng/μl bei einem richtigen Wert von 118 ng/μl. Der Mittelwert der Konzentrationen, die von den anderen Laboratorien gemessen wurde, betrug 297 ± 132 ng/μl. Sowohl die höchste als auch die niedrigste Konzentration (480 ng/μl bzw. 78 ± 8 ng/μl) wurde unter LRMS-SIM-Bedingungen gemessen. Mit Ausnahme von zwei Laboratorien, bei denen die gemessenen Werte 30-40 % über dem richtigen Wert lagen, betrug der Fehler bei dem Rest der Teilnehmer -30 bis +310 %. Die Organisatoren des Ringversuchs hielten die unterschiedliche Reinheit der industriell hergestellten PCA-Formulierungen, die als Standard dienten, für eine mögliche Erklärung der erhöhten Quantifizierungswerte und plädierten für die Herstellung von rein im Labor synthetisierten PCA-Standards, die im Lauf der Zeit immer mehr in der PCA-Analytik eingesetzt werden sollten [20,121,167].
- Für die Probe FE2 betrug die von uns gemessene PCA-Konzentration $58,0 \pm 6,0$ ng/μl (Mittelwert innerhalb der Laboratorien 41 ± 19 ng/μl). Der höchste bzw. niedrigste gemessene Wert betrug 80 ± 20 ng/μl bzw. 22 ± 6 ng/μl. Diese wurden unter LRMS-SIM Bedingungen ermittelt. Diese Probe wurde als gereinigter Extrakt geliefert. Die erhöhten Werte könnten deswegen auf ein ungenügendes Clean-up der Probe zurückgeführt werden. Dies ist ein Beweis für die Notwendigkeit der Entwicklung eines effektiven Clean-up-Verfahrens zur Reinigung der Realproben, bevor ihre Quantifizierung unter HRGC/LRMS-ECNI-SIM-Bedingungen durchgeführt wird.

3.3.2.2 Analyse der Realproben und Ergebnisse

Zusätzlich zur HRGC/ECD-Analyse wurden mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster insgesamt 26 Realprobenextrakte auf C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände hin analysiert. Für die Analyse wurden bevorzugt solche Extrakte ausgewählt, bei denen die HRGC/ECD-Untersuchung Hinweise auf die Dominanz von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen (RT_{max} im Bereich 28-31 min) ergab. Nach Auswahl von [M-Cl]⁻-ECNI-m/z-Hauptfragmenten, Festlegung ihrer Elutionsbereiche und Einstellung der Zeitfenster mit Hilfe der C₁₀-C₁₃-PCA-Standards mit 60 %, 63 % bzw. 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) wurden die Realprobenextrakte sowie auch der Quantifizierungsstandard (handelübliches C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt) wie im Abschnitt 3.3.2.1 beschrieben auf C₁₀-C₁₃-PCA analysiert. Die Abbildungen 26 sowie 34 bis 37 in Anhang zeigen für einige ausgewählte Realproben beispielsweise die relativen Konzentrationen (%) der gefundenen C₁₀-C₁₃-PCA-Komponenten.

Die gemessenen Konzentrationen in den ausgewählten 10 Fisch-, 2 Muschel-, 6 Fischöl- und 7 Lebertranproben sowie in einer Fischfutterprobe sind in den Tabellen 42 bis 47 zusammengefaßt.

- Die gefundenen C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände lagen in allen untersuchten Proben zwischen 7,0 und 131,3 µg/Kg Fett. Damit ist die Belastung insgesamt relativ niedrig im Vergleich zu anderen COV.
- Bei den untersuchten Meerestieren wurde die höchste C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentration in Miesmuscheln aus der Nordsee bei Dorumneufeld (131,3 µg/Kg Fett) und die niedrigste in Makrele von der Doggerbank, Nordsee (7,4 µg/Kg Fett) (Tab. 43) gemessen. Bei den untersuchten Fischölen und Lebertranen lagen die gemessenen C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentrationen zwischen 7,0 und 34,0 µg/Kg (Tab. 45) bzw. 7,1 und 49,9 µg/Kg (Tab. 47). In Fischfutter wurden C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände von 68,2 µg/Kg Fett (Tab. 43) gefunden.
- Als Hauptkomponenten wurden in 58 % der untersuchten Meerestierproben (Tab. 43), 83 % der Fischölproben (Tab. 45), 71 % der untersuchten Lebertrane (Tab. 47), sowie in dem Fischfutter die C₁₁-PCA (Tab. 43) gefunden. Dies kann möglicherweise daran lie-

gen, dass die C_{11} - n -Alkanfraktion auch während der industriellen Herstellung von kurzkettigen PCA als Hauptfraktion vorliegt.

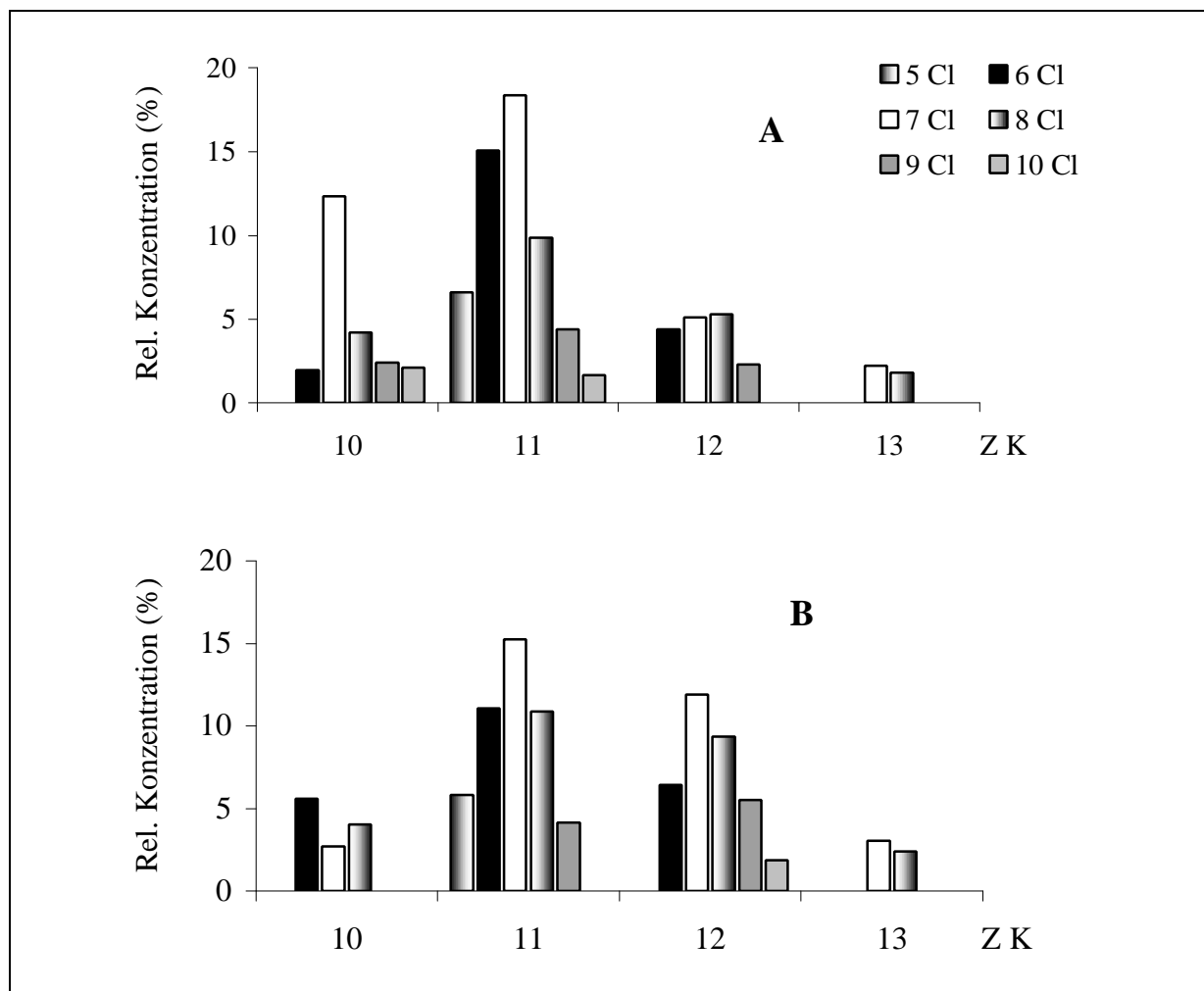


Abb. 26: Relative Konzentrationen (%) von C_{10} - C_{13} -PCA-Komponenten (A) in einem Fischextrakt (Hering, Probe 16, Tab. 26) und einer Lebertranprobe (B) aus England (Probe 4, Tab. 29) ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster. **ZK**: Zahl der Kohlenstoffatome

- Innerhalb der C_{10} -PCA-Reihe bildeten die Hexa- und Heptachlordecane die Hauptvertreter (Tab. 42, 44 und 46). Geringfügige Schwankungen konnten bei einigen Lebertranproben (Tab. 46) beobachtet werden.
- In fast allen untersuchten Fischen einschließlich der Muscheln und dem Fischfutter wiesen die Heptachlorundecan-Isomere im Vergleich zu anderen chlorierten Undecanen

die höchsten Konzentrationen auf (Tab. 42). Bemerkenswert ist die Tatsache, dass im Fall der untersuchten Öle größere Mengen an höher chlorierten Undecanen, wie Octa- bzw. Nonachlorundecane, auftraten (Tab. 44 und 46).

- Innerhalb der C₁₂-PCA-Reihe wurden die Hepta-, Octa- und Nonachlordodecane in höheren Konzentrationen gemessen. Das trifft bei allen untersuchten Meerestieren, den Fischölen und der Fischfutterprobe ohne Berücksichtigung ihrer Herkunft zu (Tab. 42 und 44). Ein anderes Belastungsmuster lag dagegen bei den Lebertranproben vor (Tab. 46). Hier waren bevorzugt die niedrig chlorierten Dodecane (Cl₆- bis Cl₈-PCA) angereichert.
- Bezüglich der chlorierten Tridecane (C₁₃-PCA) konnte keine genaue Aussage über den Anreicherungsgrad gemacht werden. Der geringe Anteil von C₁₃-PCA-Komponenten in den kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Formulierungen zusammen mit den niedrigen ECNI-Reponsefaktoren, der C₁₃-PCA-Komponenten erschwerte ihre Bestimmung in den Proben.

Tab. 42: Konzentration von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen je nach Chlorgehalt in µg/Kg Fett in Fischproben und Fischfutter quantifiziert mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster, mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) als externem Standard

Nr	Fischart	Fett (%)	Konzentration (µg/Kg Fett)*																			
			C ₁₀ -PCA						C ₁₁ -PCA						C ₁₂ -PCA					C ₁₃ -PCA		
			Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉
1	Sprotte	7,08	1,6	2,8	2,2	1,6	1,3	0,8	1,5	2,7	3,4	2,9	3,1	1,6	0,5	0,9	1,2	1,3	0,5	0,3	0,8	0,5
2	Sprotte	5,83	1,1	2,9	3,2	2,2	1,8	0,8	0,7	1,6	4,3	4,8	3,7	1,7	1,3	3,2	3,8	3,0	1,3	0,9	2,2	1,6
9	Lachs	15,40	n.n.	2,6	3,4	0,5	0,6	0,2	n.n.	2,5	4,2	2,1	1,5	1,0	0,8	1,4	1,4	1,1	0,7	0,6	n.n.	n.n.
10	Lachs	16,87	0,3	1,6	0,9	0,4	0,5	0,2	0,6	1,0	1,2	1,0	0,8	0,5	1,0	0,9	1,3	0,7	0,6	n.n.	n.n.	0,6
16	Hering	14,50	n.n.	0,4	2,4	0,8	0,5	0,4	1,3	3,0	3,6	2,0	0,9	0,3	0,9	1,0	1,1	0,5	n.n.	0,4	0,4	n.n.
17	Hering	17,48	0,2	0,8	0,8	0,4	0,3	n.n.	0,6	0,8	1,4	0,6	0,3	n.n.	0,5	0,5	0,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
19	Makrele	13,20	n.n.	1,1	0,9	0,3	n.n.	n.n.	n.n.	1,2	1,7	0,9	n.n.	n.n.	0,3	0,6	0,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
20	Schwarzer Heilbutt	12,67	0,4	1,3	0,9	0,4	0,3	n.n.	n.n.	0,6	1,0	0,4	n.n.	n.n.	0,6	0,9	0,4	n.n.	n.n.	0,4	0,3	n.n.
21	Baltische Tellmuschel	1,71	3,4	18,5	9,2	2,6	1,8	1,0	2,7	5,6	6,8	6,0	5,1	2,5	1,7	2,4	3,6	2,9	1,5	0,8	1,6	1,4
22	Miesmuschel	2,86	1,4	26,6	16,7	8,3	3,6	2,1	1,5	7,6	11,5	10,8	9,3	4,8	2,0	5,0	6,0	4,7	2,1	1,4	3,5	2,5
23	Sardellen	14,35	n.n.	1,7	1,1	0,7	0,4	0,5	n.n.	1,0	1,0	0,9	0,6	0,6	0,4	0,6	2,3	0,6	0,5	0,2	0,6	0,5
24	Seebrasse	5,25	0,7	2,3	1,7	0,2	n.n.	n.n.	0,4	1,0	1,8	0,5	n.n.	n.n.	0,4	1,0	0,5	n.n.	n.n.	0,7	n.n.	n.n.
27	Fischfutter	20,75	1,0	7,0	7,5	4,9	2,4	0,1	n.n.	2,6	5,0	4,8	4,6	3,2	4,8	4,6	3,2	4,7	4,6	1,6	2,2	2,1

* Mittelwerte aus drei Messungen, n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 340 pg/µl auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt bezogen)

Tab. 43: Gesamtkonzentration von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen in µg/Kg Fett in Fischproben und Fischfutter quantifiziert mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster, mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) als externem Standard

Nr.	Fischart	Fett (%)	Konzentration (µg/Kg Fett)*				
			S C ₁₀ -PCA	S C ₁₁ -PCA	S C ₁₂ -PCA	S C ₁₃ -PCA	S C ₁₀ -C ₁₃ -PCA
1	Sprotte	7,08	10,3	15,2	4,4	1,5	31,4
2	Sprotte	5,83	12,1	16,9	12,5	4,7	46,1
9	Lachs	15,40	7,2	11,3	5,4	0,6	24,5
10	Lachs	16,87	3,8	5,2	4,5	0,6	14,1
16	Hering	14,50	4,6	11,1	3,4	0,8	19,9
17	Hering	17,48	2,4	3,8	1,3	n.n.	7,5
19	Makrele	13,20	2,3	3,8	1,3	n.n.	7,4
20	Schwarzer Heilbutt	12,67	3,2	2,1	1,8	0,7	7,8
21	Baltische Tellmuschel	1,71	36,5	28,8	12,0	3,8	81,2
22	Miesmuschel	2,86	58,7	45,5	19,7	7,4	131,3
23	Sardellen	14,35	4,3	4,2	4,5	1,4	14,3
24	Seebrasse	5,25	4,9	3,6	1,9	0,7	11,2
27	Fischfutter	20,75	23,1	20,2	19,0	5,9	68,2

* Mittelwerte aus drei Messungen, n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 340 pg/µl auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt bezogen)

Tab. 44: Konzentration von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen je nach Chlorgehalt in µg/Kg in Fischölen quantifiziert mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster, mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt als externem Standard

Nr.	Herkunft der Fischöle	Konzentration (µg/Kg)*																				
		C ₁₀ -PCA						C ₁₁ -PCA						C ₁₂ -PCA						C ₁₃ -PCA		
		Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	
2	Deutschland	0,5	0,9	0,7	0,6	0,7	0,4	0,9	0,7	1,2	1,4	1,4	1,1	0,4	1,0	1,0	n.n.	n.n.	0,4	n.n.	n.n.	
5	Deutschland	n.n.	0,5	0,6	1,2	0,5	n.n.	n.n.	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3	0,7	0,8	0,3	n.n.	0,2	n.n.	n.n.	
7	England	0,4	0,9	0,3	0,3	0,4	0,6	0,7	0,5	0,6	0,4	0,9	0,6	0,4	0,4	0,9	0,6	n.n.	0,3	n.n.	n.n.	
8	England	n.n.	0,7	0,4	n.n.	0,3	0,5	n.n.	0,7	0,8	0,4	0,7	0,6	0,4	0,6	0,5	n.n.	n.n.	0,3	n.n.	n.n.	
10	Island	n.n.	3,3	2,8	1,9	1,1	n.n.	1,2	2,3	3,3	2,1	2,4	0,7	4,4	4,9	1,4	n.n.	0,6	0,8	n.n.	0,6	
11	Island	n.n.	1,4	0,3	0,1	n.n.	n.n.	1,3	1,2	0,6	0,4	n.n.	n.n.	0,6	0,8	0,1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	

* Mittelwerte aus drei Messungen, n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 340 pg/µl auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt bezogen)

Tab. 45: Gesamtkonzentration von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen in µg/Kg in Fischölen quantifiziert mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster, mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) als externem Standard

Nr.	Herkunft der Fischöle	Konzentration (µg/Kg)*				
		S C ₁₀ -PCA	S C ₁₁ -PCA	S C ₁₂ -PCA	S C ₁₃ -PCA	S C ₁₀ -C ₁₃ -PCA
2	Deutschland	3,9	6,7	2,5	0,4	13,5
5	Deutschland	2,7	2,2	2,1	0,2	7,2
7	England	2,9	3,9	2,3	0,3	9,4
8	England	2,0	3,2	1,5	0,3	7,0
10	Island	9,2	12,0	11,4	1,4	34,0
11	Island	1,8	3,5	1,7	n.n.	7,0

* Mittelwerte aus drei Messungen, n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 340 pg/µl auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt bezogen)

Tab. 46: Konzentration von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen je nach Chlorgehalt in µg/Kg in Lebertranproben quantifiziert mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster, mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt als externem Standard

Nr	Herkunft der Lebertrane	Konzentration (µg/Kg)*																				
		C ₁₀ -PCA						C ₁₁ -PCA						C ₁₂ -PCA					C ₁₃ -PCA			
		Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₅	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₆	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	Cl ₁₀	Cl ₇	Cl ₈	Cl ₉	
1	Frankreich	n.n.	2,4	2,0	1,2	1,1	5,0	n.n.	1,5	3,4	2,9	4,7	4,5	1,8	2,4	4,2	3,4	3,0	2,1	1,9	2,4	
2	Island	n.n.	n.n.	n.n.	0,7	0,7	1,1	n.n.	1,3	2,0	1,7	2,1	1,3	0,9	n.n.	0,7	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
3	USA	0,4	1,1	0,6	0,2	0,3	0,4	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,4	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,2	0,4	0,2	
4	England	n.n.	0,7	0,3	0,5	n.n.	n.n.	0,7	1,4	1,9	1,4	0,5	n.n.	0,8	1,5	1,2	0,7	0,2	0,4	0,3	n.n.	
9	England	n.n.	3,0	0,5	0,3	0,3	n.n.	n.n.	0,6	0,7	0,4	n.n.	n.n.	0,6	1,0	0,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
10	England	n.n.	0,5	0,4	0,5	0,4	n.n.	n.n.	1,1	0,6	0,6	0,3	0,2	0,5	0,5	0,5	0,3	0,1	0,3	0,1	n.n.	
13	USA	n.n.	1,6	1,3	1,5	1,2	0,6	n.n.	1,0	2,1	1,9	1,7	1,2	0,7	1,7	3,0	1,5	0,9	3,4	4,7	2,7	

* Mittelwerte aus drei Messungen, n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 340 pg/µl auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt bezogen)

Tab. 47: Gesamtkonzentration von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen (µg/Kg) in Lebertranproben quantifiziert mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster, mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA, 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) als externem Standard

Nr.	Herkunft der Lebertrane	Konzentration (µg/Kg)*				
		S C ₁₀ -PCA	S C ₁₁ -PCA	S C ₁₂ -PCA	S C ₁₃ -PCA	S C ₁₀ -C ₁₃ -PCA
1	Frankreich	11,6	17,0	14,9	6,4	49,9
2	Island	2,6	8,4	1,6	n.n.	12,6
3	USA	2,9	3,3	2,4	0,8	9,4
4	England	1,6	6,0	4,4	0,7	12,7
9	England	4,1	1,6	2,1	n.n.	7,8
10	England	1,9	2,8	2,0	0,4	7,1
13	USA	6,2	8,0	7,7	10,8	32,7

* Mittelwerte aus drei Messungen, n.n. nicht nachgewiesen (Nachweisgrenze 340 pg/µl auf C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt bezogen)

3.3.3 Bestimmung mittels SCGC/LRMS-ECNI

Wie im theoretischen Teil beschrieben (Abschnitt 2.3.4.2) stellt die von COELHAN 1999 entwickelte Fullscan-Detektionsmethode eine erfolgversprechende Alternative für die Bestimmung von PCA-Rückständen in Umweltproben [121] dar und wurde deshalb hier ebenfalls eingesetzt. Allerdings wurden andere Quantifizierungsionen zugrunde gelegt, um den ganzen Bereich von C₁₀-C₁₃- und C₁₄-C₁₇-PCA abzudecken. Dazu wurden für jede Gruppe (z. B. C₁₀-C₁₃-PCA) nur solche m/z-Fragmentationen herangezogen, die in der Lücken zwischen den ECNI-Clustern der jeweils anderen Gruppen (C₁₄-C₁₇-PCA) lagen (Abb. 27). Die ausgewählten m/z-Fragmentationen von C₁₀-C₁₃- und C₁₄-C₁₇-PCA sind in Tabelle 48 aufgelistet.

Durch Verwendung der Kurzkapillarsäule wurden alle PCA-Komponenten ohne Trennung als ein Einzelpeak eluiert, was zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit um den Faktor 10² im Vergleich zu früheren MS-Untersuchungen im Fullscan-Modus führte. Darüber hinaus konnte die Analysenzeit im Vergleich zu der HRGC/ECD- bzw. HRGC/MS-ECNI-SIM-Methode um den Faktor 20 verkürzt werden.

Tab. 48: Ausgewählte Massenfragmenten für die SCGC/LRMS-ECNI-Quantifizierung von C₁₀-C₁₇-PCA

PCA-Kettenlänge	Quantifizierungsion (Verbindung)
C ₁₀	313 (C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆); 349 (C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇); 379 (C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈); 413 (C ₁₀ H ₁₃ Cl ₉); 447 (C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀);
C ₁₁	327 (C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆); 361 (C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇); 397 (C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈); 431 (C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉); 463 (C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀)
C ₁₂	341 (C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆); 375 (C ₁₂ H ₁₉ Cl ₇); 411 (C ₁₂ H ₁₈ Cl ₈); 445 (C ₁₂ H ₁₇ Cl ₉); 481 (C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀)
C ₁₃	353 (C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆); 389 (C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇); 423 (C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈); 459 (C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉); 493 (C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀)
C ₁₄	369 (C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆); 402 (C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇); 438 (C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈); 473 (C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉)
C ₁₅	416 (C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇); 453 (C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈); 487 (C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉)

Bei der Quantifizierung von C_{14} - C_{17} -PCA wurden keine C_{16} - bzw. C_{17} -m/z-Fragmentionen herangezogen, da wegen ihrer schlechten Responsefaktoren bzw. dem möglicherweise geringen Anteil am kommerziellen C_{14} - C_{17} -PCA-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) die Identifizierung und Quantifizierung dieser m/z-Fragmentionen zu unsicher war. Für $C_{>17}$ -PCA Gemische lief die Bestimmung mittels dieser MS-Technik ohne Erfolg.

Als externe Standards wurden rein im Labor synthetisierte C_{10} -, C_{11} -, C_{12} -, C_{13} -PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt (Abb. 28 sowie 38 bis 40, Anhang) sowie kommerzielle C_{14} - C_{17} -PCA mit 52 % Chlorgehalt (Abb. 27) verwendet.

Die Bestimmung wurde wie folgt durchgeführt:

- Die Intensitäten der ausgewählten m/z-Fragmentionen wurden ermittelt.
- Die Intensitätswerte der für eine bestimmte Kettenlänge ausgewählten m/z-Fragmentionen wurden normalisiert.
- Dieselbe Berechnung wurde für die gleichen m/z-Fragmentionen der chlorgehaltsspezifischen Standards durchgeführt.
- Es wurden die Differenzen zwischen den normalisierten Werten der Probe und den normalisierten Werten der chlorgehaltsspezifischen Standards für die ausgewählten Ionen berechnet.
- Die Quadrate dieser Differenzen wurden für jeden Chlorgehalt summiert (Summe der Abstandsquadrate). Diese Berechnung wurde für alle Kettenlängen einzeln durchgeführt.
- Der Standard mit der kleinsten Summe der Abstandsquadrate wurde für jede Kettenlänge als Quantifizierungsstandard ausgewählt.
- Durch Vergleich der Summen der integrierten Flächen der Einzelionen des ausgewählten Standards und der Probe wurde die Konzentration für jede Kettenlänge ermittelt.

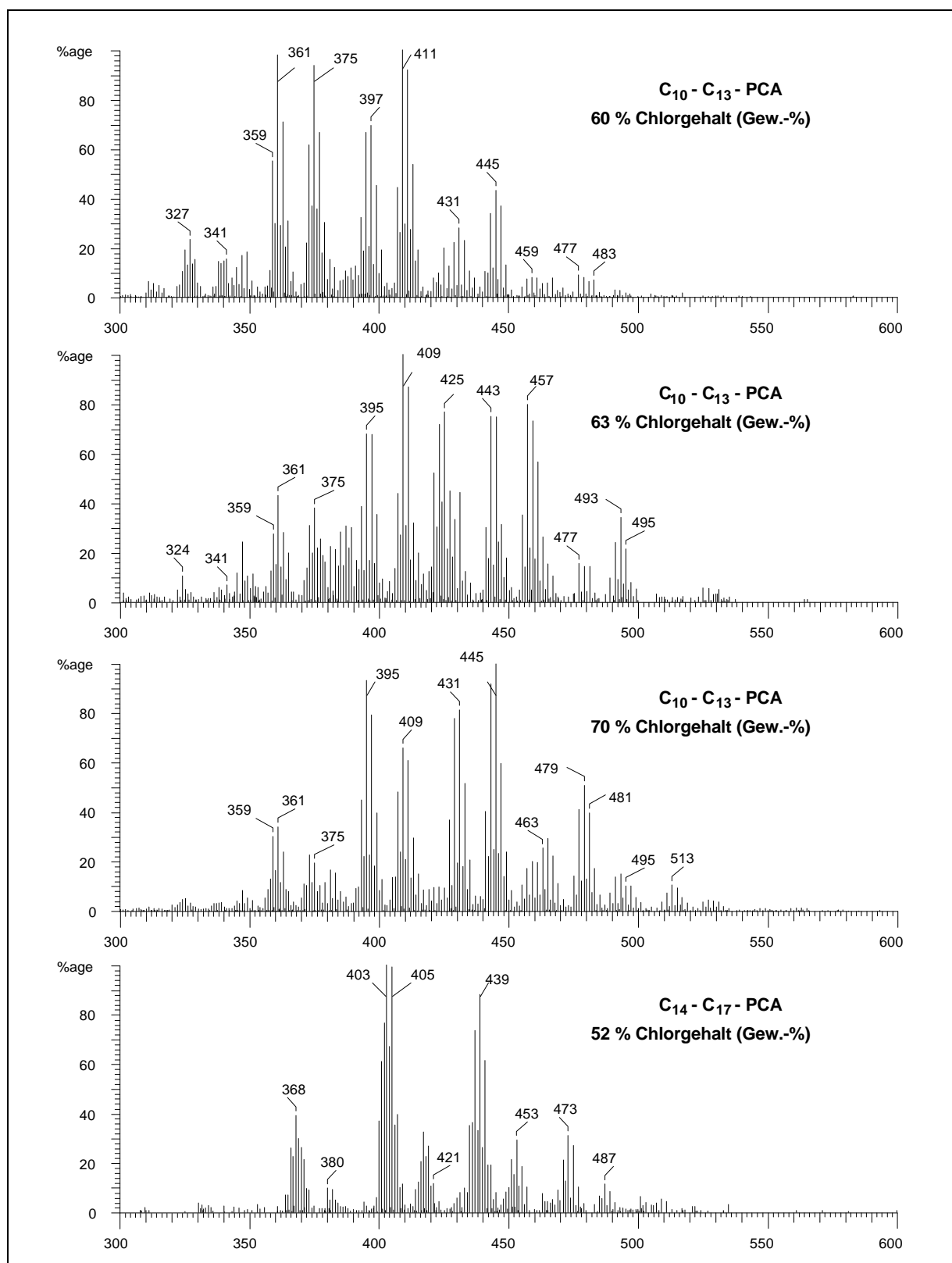


Abb. 27: SCGC/LRMS-ECNI-Massenspektren von C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₇-PCA-Gemischen mit unterschiedlichem Chlorgehalt

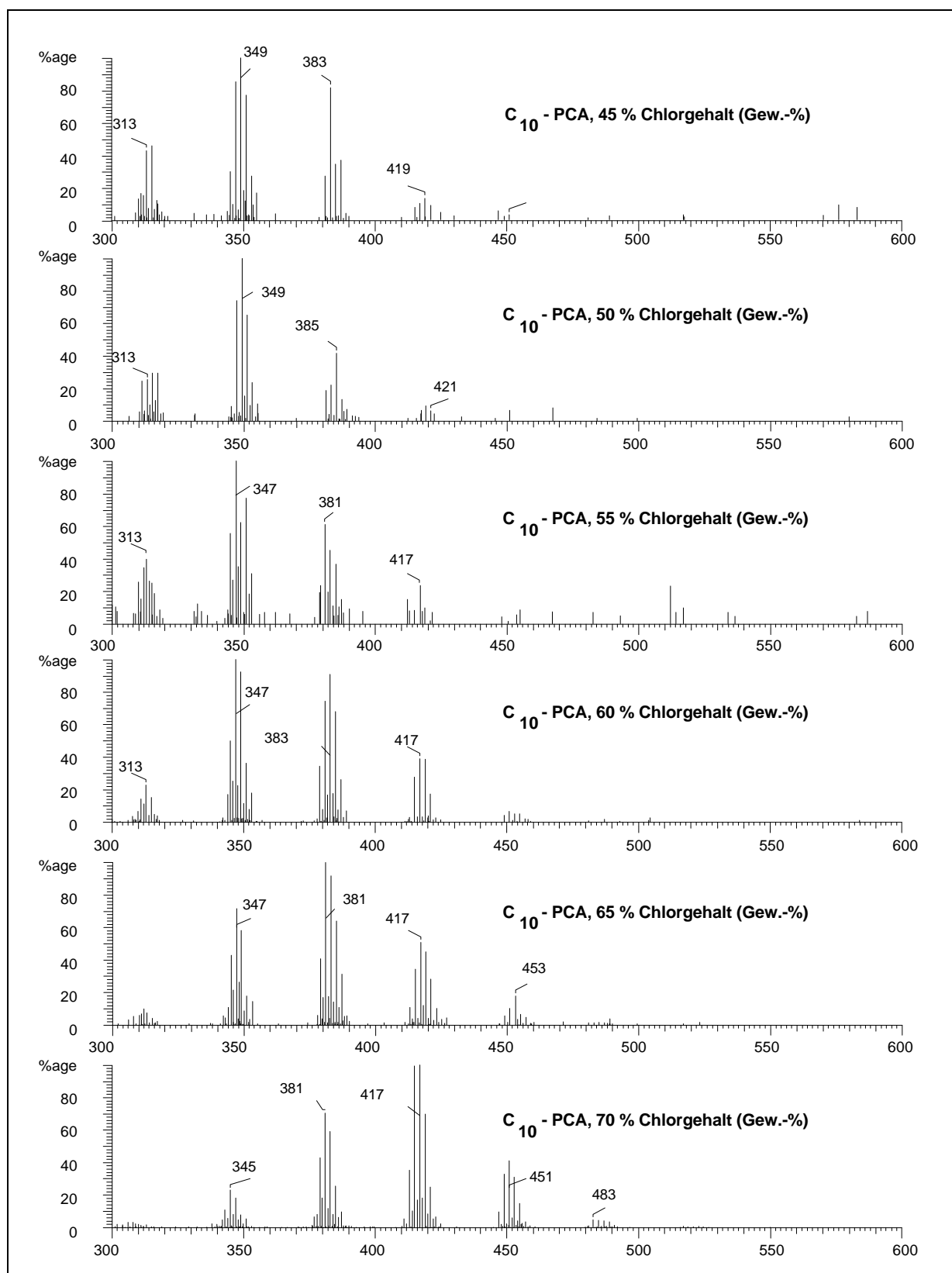


Abb. 28: SCGC/LRMS-ECNI-Massenspektren von rein synthetisiertem C_{10} -PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt

3.3.3.1 Analyse der Realproben und Ergebnisse

Mittels SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus wurden insgesamt 23 Fisch-, 2 Muschel-, 14 Fischöl- und 16 Lebertranproben sowie eine Tiefseegarnelen- und eine Fischfutterprobe auf C₁₀-C₁₇-PCA-Rückstände hin untersucht. Die 56 Proben wurden vor die Analyse mit dem neu entwickelten Clean-up-Verfahren gereinigt. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte mit rein synthetisierten C₁₀-, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt und mit kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt als externe Standards. Die gemessenen Konzentrationen sind in den Tabellen 49 und 50 zusammengefaßt. Für die Berechnung wurden die gefundenen Konzentrationen auf die Menge an extrahierbaren Lipiden bezogen. Dabei ergab sich folgendes:

- In 35 der Proben (oder ca. 63 % der Fälle) wurden C₁₀-C₁₇-PCA-Rückstände nachgewiesen, die zwischen 116,0 und 1719,3 µg/Kg Fett lagen (Tab. 49 und 50). Die höchste Konzentration von PCA wurde im Fischfutter und die niedrigste in Lachs aus Bergen, Norwegen gemessen (Tab. 49).
- Interessant ist die Beobachtung, dass bei den Realproben, in denen PCA-Rückstände nachgewiesen wurden, nicht nur C₁₀-C₁₃- sondern auch C₁₄-C₁₇-PCA enthalten sind. In Abbildung 29 sowie 41 bis 44 im Anhang sind beispielsweise die SCGC/LRMS-ECNI Fullscan-Massenspektren von C₁₀-C₁₇-PCA-Gemischen in einigen der Proben dargestellt.
- Je nach Art und Herkunft der untersuchten Proben lag das Verhältnis von kurzkettigen zu mittelkettigen PCA zwischen 0,11 und 5,89 (Tab. 49 und 50). In Abbildung 30 ist der prozentuale Anteil von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen an der insgesamt quantifizierten PCA-Menge graphisch dargestellt.
- Aus Abbildung 30 ist ersichtlich, dass in 22 Realproben der Anteil von C₁₀-C₁₃-PCA im Vergleich zur Gesamt-PCA-Menge zwischen 60 und 80 % liegt; in nur 3 Realproben war dieser Anteil größer als 80 %. In 10 von der 35 Realproben war der Anteil an kurzkettige PCA kleiner als 60 %; in 3 der oben genannten Proben waren weniger als 20 % der kurzkettigen PCA enthalten.

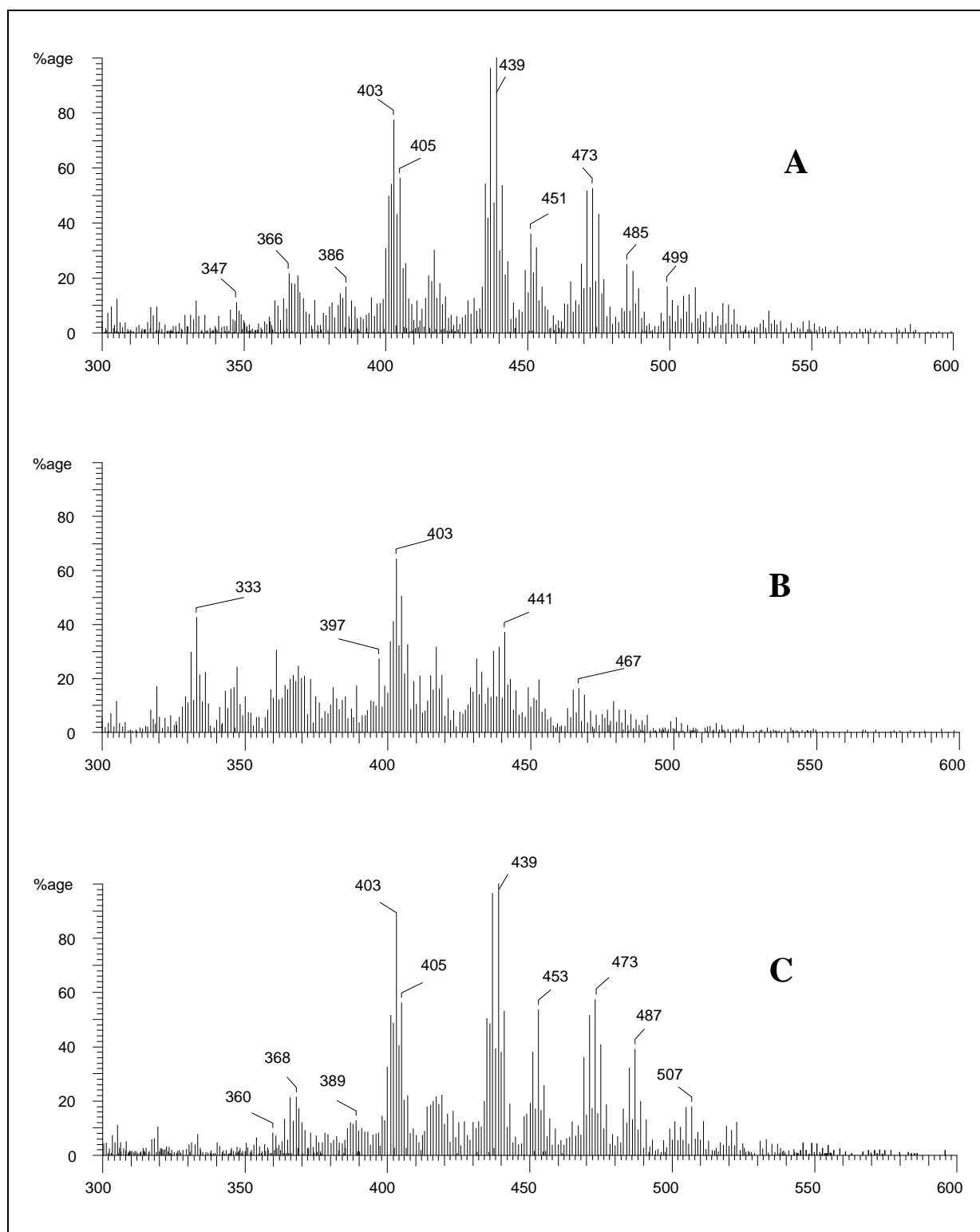


Abb. 29: Massenspektrum von C₁₀-C₁₇-PCA in **A**: Fischfutter (Abschnitt 3.1.5), **B**: Fischöl aus Deutschland (Probe 2, Tab. 27, Abschnitt 3.1.5) und **C**: Lebertran aus USA (Probe 13, Tab. 28, Abschnitt 3.1.5) ermittelt mittels SCGC/LRMS-ECNI

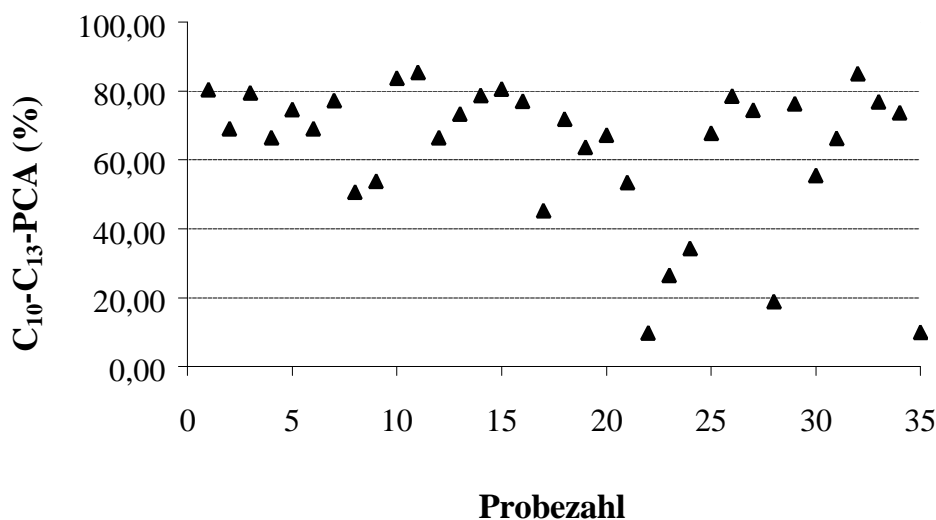


Abb. 30: Anteil in % der C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände im Vergleich zu den insgesamt quantifizierten PCA-Mengen in der untersuchten Realproben

In der Fischfutterprobe aus Deutschland (Probe 27, Tab. 49 und Abb. 30) sowie in den Lebertranproben aus Frankreich (Probe 1, Tab. 50 und Abb. 30) bzw. den USA (Probe 13, Tab. 50) wurden die höchsten Mengen an mittelkettigen PCA gemessen.

- Bei den untersuchten Meerestieren wurde die höchste C₁₀-C₁₇-PCA-Konzentration in Tellmuscheln aus der Nordsee bei Dorumneufeld (839,3 µg/Kg Fett) und die niedrigste in Lachs aus Bergen, Norwegen (116,0 µg/Kg Fett) gemessen. Ähnliche Konzentrationen an C₁₀-C₁₇-PCA wurden auch in Lebertranen gemessen (zwischen 237,9 und 757,1 µg/Kg). In den Fischölextrakten betrug die höchste gemessene C₁₀-C₁₇-PCA-Konzentration 431,90 µg/Kg.
- Als Hauptkomponenten wurden in 40 % der Fischölproben, 50 % der untersuchten Lebertrane sowie in 45 % der untersuchten Meerestiere die C₁₁-PCA gefunden. In einigen der übrigen Proben wurden dagegen die C₁₄-PCA als Hauptkomponenten ermittelt. Ein typisches Beispiel dafür ist die Fischfutterprobe mit 1017,0 µg/Kg Fett C₁₄-PCA.
- Bei der Quantifizierung von C₁₀-C₁₃-PCA-Rückständen mit rein synthetisierten C₁₀-, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt als externe Standards wurde beobachtet,

dass das C₁₀-PCA-Muster in ca. 86 % der Realproben, in denen PCA nachgewiesen wurden, demjenigen der C₁₀-PCA-Gemische mit 65 und 70 % Chlorgehalt ähnelte.

- Bei dem C₁₁-PCA-Muster der Realproben kam das dagegen selten vor: nur ca. 9 % der untersuchten Proben zeigten ein ähnliches Fragmentierungscluster wie das C₁₁-PCA-Gemisch mit 65 % Chlorgehalt. In ca. 51 % der Extrakte wurden deshalb als Quantifizierungsstandards die C₁₁-PCA-Gemische von 50 bis 60 % Chlorgehalt (Gew.-%) verwendet.
- Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Quantifizierung der C₁₂-PCA-Rückstände erzielt. Für 11 % der Realproben mussten C₁₂-PCA-Standards mit einem Chlorgehalt höher als 60 % (Gew.-%) ausgewählt werden, dagegen in 51 % solche mit einem Chlorgehalt von 50 bis 60 % (Gew.-%).
- Im Gegensatz dazu wurden bei der Quantifizierung von C₁₃-PCA-Rückständen in Realproben in keinem Fall C₁₃-PCA-Gemische mit einem höheren Chlorgehalt als 60 % (Gew.-%) benötigt. In 54 % der Realproben wurde die Quantifizierung von C₁₃-PCA-Rückständen mit C₁₃-PCA-Standards durchgeführt, deren Chlorgehalt zwischen 50 und 60 % (Gew.-%) lag, und bei den übrigen ca. 46 % mit einem C₁₃-PCA mit 45 % Chlorgehalt (Gew.-%).

Um die Ergebnisse der SCGC/LRMS-ECNI- und der HRGC/LRMS-ECNI-SIM-Methode miteinander vergleichen zu können, wurden die Realprobenextrakte ebenfalls mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisch mit 63 % Chlorgehalt als externem Standard quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 51 zusammengefaßt.

Tab. 49: Konzentration von C₁₀-C₁₇-PCA-Rückständen in µg/Kg Fett in Fischproben und Fischfutter quantifiziert mittels SCGC/LRMS-ECNI und mit C₁₀-, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt sowie C₁₄-C₁₇-PCA, 52 % Chlorgehalt als externen Standards

Nr.*	Fischart	Fett in %	Konzentration (µg/Kg Fett)***								
			C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	S C ₁₀ -C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	S C ₁₄ -C ₁₇	S C ₁₀ -C ₁₇
1	Sprotte	7,08	32,3 (65)**	77,4 (50)	94,9 (45)	9,3 (60)	213,9	36,2	16,0	52,2	266,1
2	Sprotte	5,83	22,7 (70)	41,0 (60)	26,9 (60)	91,2 (45)	181,8	48,7	32,6	81,4	263,2
3	Seehecht	1,49	188,56 (45)	127,5 (50)	126,4 (45)	45,3 (55)	487,8	72,9	52,7	125,5	613,3
5	Rotbarsch	1,79	29,1 (65)	96,7 (45)	29,9 (50)	15,1 (60)	170,8	64,4	21,4	85,8	256,6
6	Rotbarsch	5,4	13,4 (65)	34,5 (50)	34,8 (45)	32,5 (45)	115,2	25,5	13,4	38,9	154,1
7	Rotbarsch	2,10	47,6 (65)	70,1 (55)	113,0 (45)	107,1 (45)	337,8	88,9	62,4	151,3	489,1
8	Rotbarsch	2,84	25,8 (65)	93,1 (45)	37,6 (55)	94,9 (45)	251,4	47,5	26,6	74,1	325,5
9	Lachs	15,40	25,8 (65)	29,9 (60)	24,1 (60)	8,1 (60)	87,9	49,5	36,2	85,7	173,6
10	Lachs	16,87	8,2 (70)	46,0 (50)	5,1 (65)	3,2 (65)	62,5	29,7	23,8	53,5	116,0
11	Seeteufel	4,9	21,1 (65)	59,6 (55)	24,6 (55)	41,7 (45)	147,0	16,7	11,9	28,6	175,6
12	Seeteufel	5,00	51,3 (45)	37,7 (50)	50,0 (45)	21,8 (45)	160,8	18,9	8,4	27,3	188,1
14	Scholle	0,42	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
16	Hering	14,50	17,9 (65)	50,8 (55)	22,3 (55)	44,5 (45)	135,5	41,3	27,0	68,3	203,8
17	Hering	17,48	19,3 (65)	49,6 (50)	55,7 (45)	8,2 (55)	132,8	37,1	11,1	48,2	181,0
19	Makrele	13,20	16,2 (65)	33,4 (50)	49,9 (45)	7,3 (55)	106,8	19,2	9,6	28,8	135,6
20	Schwarz Heilbutt	12,67	32,0 (65)	135,2 (50)	38,6 (45)	31,0 (45)	236,8	40,6	16,0	56,6	293,4
21	Tellmuschel	1,71	95,5 (65)	403,8 (45)	115,3 (55)	32,5 (60)	647,1	138,0	54,2	192,2	839,3
22	Miesmuschel	2,86	60,8 (70)	57,2 (65)	72,3 (60)	43,8 (60)	234,1	174,0	108,2	282,2	516,3
23	Sardellen	14,35	15,3 (65)	73,1 (55)	30,0 (50)	46,7 (45)	165,1	50,9	13,8	64,7	229,8
24	Seebrasse	5,25	48,2 (65)	40,4 (50)	91,9 (45)	60,2 (45)	240,7	98,4	38,2	136,6	377,3
25	Makrele	29,4	16,5 (70)	99,0 (50)	8,5 (65)	25,9 (50)	149,9	53,4	19,5	72,9	222,8
26	Zuchtforelle	11,05	17,2 (70)	81,4 (50)	6,3 (65)	10,0 (60)	114,9	60,2	39,5	99,7	214,6
27	Fischfutter	20,75	47,5 (70)	39,7 (70)	33,6 (65)	48,3 (60)	169,1	1017,0	533,2	1550,2	1719,3

* in den Proben 4,13,15 und 18 (Tab. 26, Abb. 3.1.5) wurden keine PCA nachgewiesen (Abschnitt 3.2.6.1), ** Die Zahlen in Klammern geben den Chlorgehalt des entsprechenden PCA-Standards an, *** Mittelwerte aus drei Messungen; n.u. nicht untersucht

Tab. 50: Konzentration von C₁₀-C₁₇-PCA-Rückständen in µg/Kg in Fischölen und Lebertranen quantifiziert mittels SCGC/LRMS-ECNI und mit C₁₀-, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt sowie C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt als externen Standards

Nr.*	Herkunft der Proben	Konzentration (µg/Kg)**								
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	S C ₁₀ -C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	S C ₁₄ -C ₁₇	S C ₁₀ -C ₁₇
	Fischöle									
2	Deutschland	11,4 (70)**	16,7 (65)	20,3 (60)	20,6 (55)	69,0	121,1	69,8	190,9	259,9
5	Deutschland	7,3 (70)	14,4 (65)	11,9 (60)	11,3 (55)	44,9	56,9	28,8	85,7	130,6
7	England	28,2 (55)	87,1 (45)	9,9 (55)	8,2 (55)	133,4	49,6	13,5	63,1	196,5
10	Island	26,7 (70)	109,8 (45)	57,4 (55)	89,7 (45)	283,6	47,8	29,9	77,7	361,3
11	Island	84,6 (55)	86,1 (50)	43,3 (55)	107,4 (45)	321,4	79,2	31,3	110,5	431,9
	Lebertrane									
1	Frankreich	9,5 (70)**	8,2 (70)	15,8 (60)	24,4 (55)	57,9	146,9	101,2	248,1	306,0
2	Island	54,2 (55)	92,1 (50)	174,6 (45)	39,4 (45)	360,3	85,5	25,6	111,1	471,4
3	USA	10,9 (70)	59,5 (50)	41,0 (50)	20,9 (50)	132,3	64,1	41,5	105,6	237,9
4	England	15,1 (70)	117,6 (45)	26,8 (60)	26,4 (55)	185,9	64,1	30,5	94,6	280,5
8	England	19,9 (70)	396,4 (45)	162,0 (45)	66,1 (45)	644,4	84,1	28,6	112,7	757,1
9	England	22,5 (65)	205,7 (45)	99,5 (45)	56,3 (45)	384,0	82,1	33,1	115,2	499,2
10	England	22,6 (65)	103,9 (45)	83,5 (45)	52,7 (45)	262,7	59,3	34,1	93,4	356,1
13	USA	13,7 (70)	8,9 (70)	13,8 (60)	22,9 (60)	59,3	333,6	204,9	538,5	597,8

* in den Fischölproben 1,3,4,6,8,9,12,13 und 14 (Tab. 27, Abschnitt 3.1.5) sowie in den Lebertranproben 5,6,7,9,11,12,14,15 und 16 (Tab. 28, Abb. 3.1.5) wurden keine PCA nachgewiesen (Abschnitt 3.2.6.1), ** Mittelwerte aus drei Messungen, *** Die Zahlen in Klammern geben den Chlorgehalt des entsprechenden PCA-Standards an

Tab. 51: Konzentration von C₁₀-C₁₇-PCA-Rückständen in µg/Kg Fett quantifiziert mittels SCGC/LRMS-ECNI mit C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt

Nr.*	Probenart	Konzentration (µg/Kg Fett)**				
		C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	S C ₁₀ -C ₁₃
	Wasserorganismen (Fett in %)					
1	Sprotte (7,08)	10,3	14,1	11,4	4,1	39,9
2	Sprotte (5,83)	11,7	16,2	13,7	10,4	52,0
3	Seehecht (1,49)	20,2	23,2	15,2	11,4	70,0
5	Rotbarsch (1,79)	9,3	10,9	6,6	6,5	33,3
6	Rotbarsch (5,40)	4,3	6,3	4,2	3,7	18,5
7	Rotbarsch (2,10)	15,3	13,5	13,8	12,2	54,8
8	Rotbarsch (2,84)	8,2	10,4	11,5	10,8	40,9
9	Lachs (15,40)	8,3	11,8	12,3	3,4	35,8
10	Lachs (16,87)	4,2	8,4	4,5	2,6	19,7
11	Seeteufel (4,90)	6,7	11,4	7,5	4,8	30,4
12	Seeteufel (5,00)	5,5	6,8	6,0	2,5	20,8
14	Scholle (0,42)	40,0	49,4	37,7	34,7	161,8
16	Hering (14,50)	5,7	9,7	6,9	5,1	27,4
17	Hering (17,48)	6,1	9,0	6,7	2,1	23,9
19	Makrele (13,20)	5,2	6,1	6,0	1,7	19,0
20	Schwarzer Heilbutt (12,67)	10,2	15,2	11,9	4,7	42,0
21	Baltische Tellmuschel (1,71)	30,5	45,3	35,5	13,9	125,2
22	Miesmuschel (2,86)	31,4	41,9	36,8	18,8	128,9
23	Sardellen (14,35)	4,9	14,0	6,6	5,3	30,8
24	Seebrasse (5,25)	15,4	7,3	11,0	6,9	40,6
25	Makrele (29,40)	8,5	18,0	7,4	6,1	40,0
26	Zuchtforelle (11,05)	8,9	14,8	5,5	4,3	33,5
	Fischfutter (20,75)	24,4	36,3	29,2	20,7	110,6
	Fischöle					
2	Deutschland	5,9	12,2	10,3	5,2	33,6
5	Deutschland	3,8	10,5	6,1	2,8	23,2
7	England	3,2	9,8	3,0	2,1	18,1
10	Island	13,8	12,3	17,7	10,2	54,0
11	Island	9,6	15,7	13,3	12,3	50,9
	Lebertrane					
1	Frankreich	4,9	7,6	8,0	6,1	26,6
2	Island	6,1	16,7	21,1	4,6	48,5
3	USA	5,6	10,8	9,1	5,0	30,5
4	England	7,8	13,2	13,7	6,6	41,3
8	England	10,3	44,5	19,6	7,5	81,9
9	England	7,2	23,1	12,0	6,4	48,7
10	England	7,2	11,7	10,1	6,0	35,0
13	USA	7,0	8,2	7,0	9,9	32,1

4 DISKUSSION

4.1 Zur Trennung der PCA von Organochlorinterferenzen

Zur Bestimmung von PCA-Rückständen in fetthaltigen Umweltproben wurde – wie in der Aufgabenstellung dieser Arbeit erläutert – ein dreistufiges Reinigungsverfahren (Clean-up) für die Trennung der PCA von störenden Lipiden und Organochlorinterferenzen, und zwar insbesondere von Toxaphen, entwickelt. Um die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zu überprüfen, wurde eine Vielzahl simulierter fetthaltiger Proben mit definierten Mengen an PCA, Toxaphen, anderen COV, Fett und Kieselgel vorbereitet und mit dem entwickelten Clean-up gereinigt. Die so erhaltenen Extrakte wurden nach jedem Reinigungsschritt mittels GC bzw. GC/MS analysiert und die Wiederfindungsraten bestimmt. Als externe Standards wurden eine Vielzahl von COV und rein im Labor synthetisierte PCA bzw. kommerziellen C₁₀-C₁₃- sowie C₁₄-C₁₇-PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt (Gew.-%) verwendet.

Im ersten Schritt des Clean-up-Verfahrens wurde simultan eine Säulenextraktion der Fette, der mit den Fetten angereicherten PCA und eine Fettzersetzung durchgeführt. Die Zersetzung der Fette und H₂SO₄-labilen interferierenden COV, wie z. B. HE, Dieldrin, Endrin, β -Endosulfan u.a., erfolgte mittels Kieselgel 60 desaktiviert mit H₂SO₄ konz. (44 % H₂SO₄ konz.). Als Laufmittel wurde *n*-Hexan:DCM 1:1 benutzt. Durch Modifikation der Mengen an SiO₂/H₂SO₄ konz. (44 % H₂SO₄ konz.) in Abhängigkeit vom Fettgehalt der untersuchten Proben wurde eine Fettzersetzung von über 99,9 % erreicht. Nach diesem Schritt enthält der Probenextrakt außer den kurzkettigen- und mittelkettigen PCA (Wiederfindungsraten von über 90 %) noch Spuren von Fetten (ca. 0,01 %), Toxaphen, PCBs und andere H₂SO₄-beständige COV.

Durch die Kombination wichtiger Aufarbeitungsstufen wie Extraktion, Fettzersetzung und Isolierung der PCA zu einem einzigen Schritt wurde der benötigte Zeitaufwand entscheidend verkürzt. Außerdem wurden erhebliche Energie und Wassereinsparungen erzielt und viele manuelle Operationen und damit mögliche Kontaminationsquellen eliminiert. Ferner wurden durch die schonenden Bedingungen während der Extraktion eine mögliche PCA-Zersetzung und Verluste, die bei anderen Extraktionsverfahren auftreten können (vor allem bei der Soxh-

letextraktion bzw. Wasserdampfdestillation) vermieden. Schließlich wurde noch durch die Wahl der Säulen-Technik zur Fettabtrennung im Vergleich zu der direkten Behandlung mit H_2SO_4 bzw. zu der GPC-Technik die Bearbeitung von Proben auch mit höheren Fettmengen ermöglicht.

Im zweiten Schritt wurde die Zersetzung der restlichen Fette (0,01 %) und die Entfernung der meisten COV, insbesondere des Toxaphens, mit Erfolg unternommen. Von den angewandten Methoden zur Trennung der PCA von jeglichen COV-Interferenzen (DFG-Methode S19, photochemische Dechlorierung bzw. säulenchromatographische Methoden) erwies sich die Minisäulenchromatographie mit Kieselgel als die beste. Die durchgeführten Experimenten mit Kieselgel, Florisil und Aluminiumoxid zeigten, dass das Kieselgel die beste Selektivität aufwies. Durch Modifikation des Wassergehaltes des Adsorbens konnten bei einem Desaktivierungsgrad des Kieselgels mit 30 % Wasser (Gew.-%) über 90 % des Toxaphens sowie eine Vielzahl von anderen interferierenden COV aus der PCA-Fraktion quantitativ eliminiert werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Trennung mittels Kieselgel desaktiviert mit konzentrierter H_2SO_4 (44 % $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ konz.}}$) erreicht. Aus diesem Grund wurde zur simultanen Eliminierung der Lipidreste und Abtrennung der PCA von den meisten interferierenden COV eine Kombination aus Kieselgel 60 desaktiviert mit 30 % Wasser und Kieselgel 60 desaktiviert mit 44 % $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ konz.}}$ als stationäre Phase (je 1 g) in geeichte EPA-Minisäulen benutzt. Als mobile Phasen wurden *n*-Hexan (1. Fraktion) und *n*-Hexan:DCM 1:1 (2. Fraktion) verwendet.

Die unter standardisierten Bedingungen durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass in der 1. Fraktion mehr als 90 % der untersuchten Toxaphen-Komponenten, ca. 90 % p,p'-DDT, ca. 80 % p,p'-DDD, mehr als 98 % PCT, HCB, α -Chlorden, OCS, α -cis-Chlordan, p,p'-DDE sowie PCB 209 eluieren. In der 2. Fraktion befinden sich über 90 % der C_{10} - C_{13} - und C_{14} - C_{17} -PCA-Gemischen, α -, β - und γ -HCH, 10-20 % der Verbindungen p,p'-DDD und p,p'-DDT sowie noch ca. 10 % an restlichem Toxaphen (Abschnitt 3.2.4.3). Mit steigendem Chlorgehalt des PCA-Gemisches steigt die Wiederfindungsrate in der 2. Fraktion an.

Im dritten und letzten Schritt des Clean-up-Verfahrens wurde die Reinigung der Extrakte mittels GPC fortgesetzt, um die restlichen interferierenden COV quantitativ zu entfernen

(Abschnitt 3.2.5). Dafür wurde die Trennleistung für kleinere MG-Bereiche (MG = 600-300) bei zwei kommerziellen GPC-Trennpolymeren, Bio-Beads S-X3[®], 200-400 mesh (Laufmittel *n*-Hexan/DCM 1:1) und Phenogel 5 μ , 5 Å (Laufmittel THF), untersucht. Wegen des niedrigeren Lösungsmittelverbrauches (ca. 8 mal weniger) und des geringeren Zeitaufwandes (ca. 2 mal kürzer) wurde die Trennung mittels einer HPLC-Stahlsäule mit Phenogel 5 μ , 5 Å als Trennmaterial und THF als Laufmittel bevorzugt. Die Wiederfindungsraten von C₁₀-C₁₃-PCA mit 45 %, 56 % und 63 % Chlorgehalt betragen ca. 90 %, 92 % bzw. 94 %. Bei dem C₁₄-C₁₇-PCA-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) betragen die ermittelten Wiederfindungsraten ca. 93 %.

Mit diesem Clean-up-Verfahren werden sowohl die kurz- als auch mittel- und langkettigen-PCA in der gleichen Fraktion gesammelt. Insgesamt erlaubt es eine stufenweise quantitative Entfernung aller störenden Substanzen, gestattet die Aufarbeitung von Proben auch mit höheren Fettmengen und stellt ein flexibles Verfahren, anwendbar auf eine Vielzahl unterschiedlicher fetthaltiger Matrices für die Routineanalytik dar. Die so erhaltenen PCA-Extrakte können direkt einer GC bzw. GC/MS-Analyse unterworfen werden.

4.2 Zur Bestimmung der PCA-Rückstände in Realprobenextrakten

Die Richtigkeit und Wiederholbarkeit einer Quantifizierungsmethode kann allgemein durch die Verwendung zertifizierter Referenzmaterialien bzw. die Anwendung mehrerer unabhängiger Analysenmethoden oder Ringversuche verifiziert werden [60]. Da bezüglich der PCA-Analytik keine zertifizierten Referenzmaterialien vorhanden sind, wurde hier die Quantifizierung der Rückstände in Realprobenextrakten mit Hilfe dreier unabhängiger Detektionsmethoden – HRGC/ECD, HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus mit Zeitfenster und SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus – vorgenommen. Beide GC/MS-Methoden wurden in den letzten fünf Jahren entwickelt und mit Erfolg in der PCA-Analytik eingesetzt.

Im folgenden werden die gefundenen PCA-Rückstände in Realprobenextrakten, die durch Verwendung verschiedener Detektionssysteme und mit unterschiedlichen externen Standards ermittelt wurden, verglichen. Hierbei handelt es sich um die Überprüfung, ob eine nicht zu-

fallsbedingte Unterschiedlichkeit der Datenreihen vorliegt. So wird eine Nullhypothese (H_0) gebildet, dass die Mittelwerte zweier Datenreihen, gewonnen mit unterschiedlichen Messverfahren, gleich sind (die Differenz beträgt Null). Mittels eines t-Testes für verbundene Stichproben wird diese Hypothese überprüft. Verbundenheit bedeutet in diesem Zusammenhang, dass gleiche Proben mit unterschiedlichen Meßverfahren untersucht wurden. Die Berechnungen wurden mit dem Programm Microsoft EXCEL durchgeführt. Je größer der t-Test-Wert bzw. je kleiner der P-Wert ist, desto unwahrscheinlicher ist ein Zutreffen der Hypothese.

Erster Vergleich: Mit Hilfe der statistischen Datenauswertung wurde die Wahrscheinlichkeit berechnet, mit der die Nullhypothese für die Ergebnisse der PCA-Quantifizierung mittels unterschiedlicher Detektionssysteme, aber mit gleichen externen Standards, zutrifft.

H_0 : die Stichproben, die aus diese Datenreihen stammen sind gleich.

Untersuchte PCA:	kurzkettige (C ₁₀ -C ₁₃ -PCA)
Methode A:	HRGC/ECD
Methode B:	HRGC/LRMS-ECNI in SIM-Modus
Methode C:	SGGC/LRMS-ECNI in Fullscan-Modus
externer Standard:	C ₁₀ -C ₁₃ -PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%)

1. Vergleich	N	t-Test	P-Wert
A-B	26	6,9	<0,001
A-C	26	6,2	<0,001
B-C	25	-0,8	0,459

N Anzahl der Proben in den Datenreihen, die miteinander verglichen wurden

Die ermittelten Werte für den t-Test bzw. P-Wert zeigen, dass im Fall der ersten beiden Methoden A und B bzw. der ersten und der dritten A und C die Nullhypothese kaum annehmbar erscheint. Im Gegensatz dazu trifft die Nullhypothese mit großer Wahrscheinlichkeit im Fall des Vergleiches der Messergebnisse der Methode B und C zu. In Abbildung 31 sind die gemessenen PCA-Konzentrationen graphisch dargestellt.

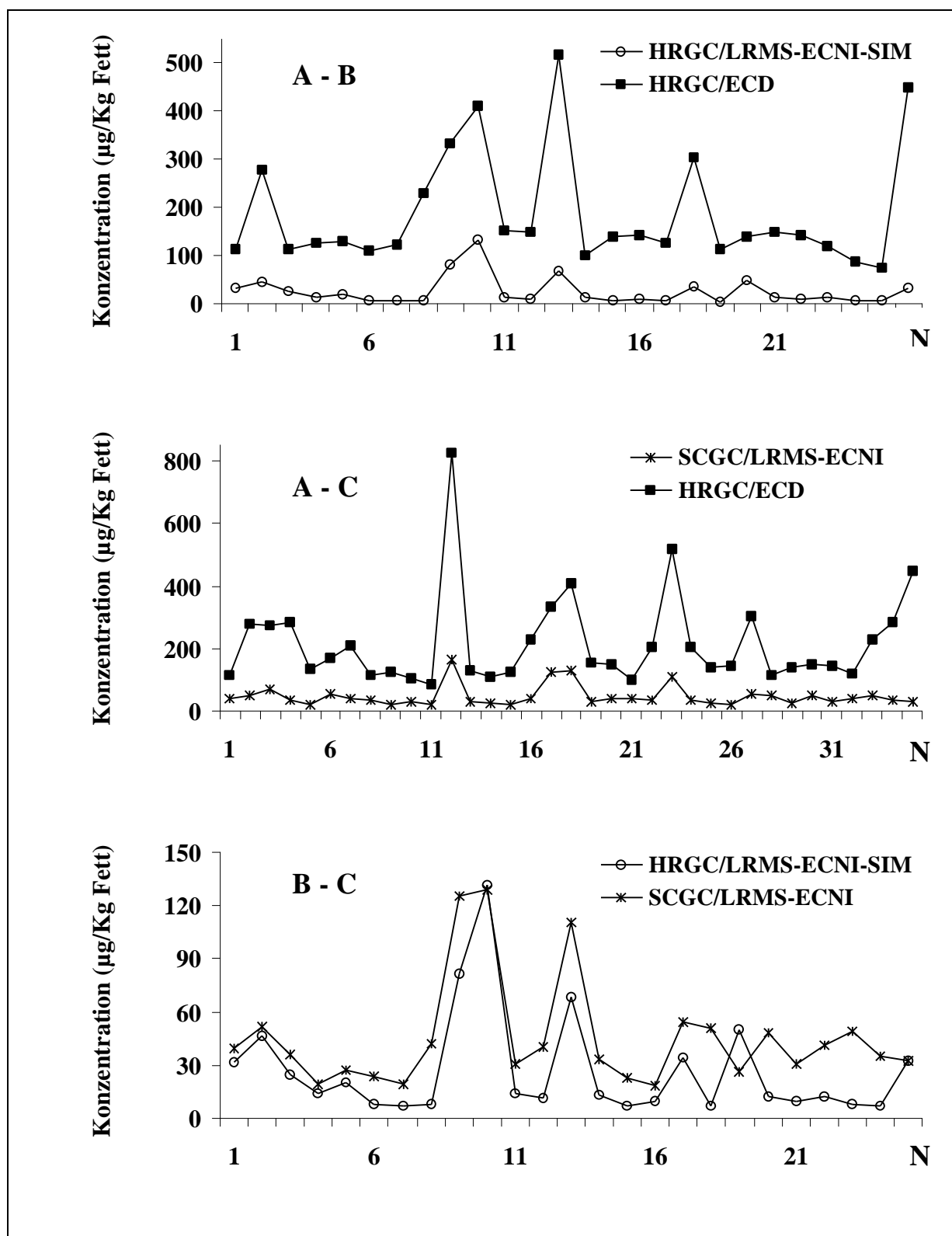


Abb. 31: $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ -Rückstände ($\mu\text{g}/\text{Kg}$ Fett) in Realprobenextrakten quantifiziert mittels (A) HRGC/ECD, (B) HRGC/LRMS-ECNI-SIM bzw. (C) SCGC/LRMS-ECNI mit einem kommerziellen $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}\text{-PCA}$ mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%). N Anzahl der Proben in den Datenreihen

Aus Abbildung 31 ist ersichtlich, dass die mit HRGC/ECD (Methode A) erhaltenen C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentrationen höher liegen als diejenigen, die mit GC/MS-ECNI (Methode B und C) gemessen wurden. Eine Erklärung dafür wäre, dass in den Extrakten außer den kurzkettigen PCA noch mittel- bzw. langkettige enthalten sind. Da sowohl mit dem neu entwickelten Clean-up-Verfahren als auch bei der folgenden gaschromatographischen Trennung die kurzkettigen von den anderen PCA nicht abgetrennt werden können, werden bei EC-Detektion entsprechend auch die mittel- bzw. langkettigen PCA mitquantifiziert, während bei MS-Detektion nur die gewünschten m/z-Fragmentionen ausgewertet werden können. Dies führt zu erhöhten Werten bei EC-Detektion; die gemessenen Konzentrationen geben hier die gesamten PCA-Rückstände in den untersuchten Proben wieder. Auch wenn bei Proben, in denen nur kurzkettige PCA vorhanden sind, der Chlorgehalt (Gew.-%) des externen Standards viel niedriger ist als derjenige der PCA in der jeweiligen Probe, können bei der Quantifizierung erhöhte Konzentrationswerte resultieren. **Aus diesem Grund ist die Analyse mittels HRGC/ECD nur für Screeninguntersuchungen bzw. für die Abschätzung von Gesamt-PCA-Rückständen in fetthaltigen Proben geeignet.**

Weiterhin wurde die Bestimmung von PCA-Rückständen in den Proben mittels HRGC/ECD nicht nur mit Hilfe eines kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Standards (Methode A), sondern auch mit 1,2,3,4,5,6-Hexachlordecan (CP4) (Methode D) und dem CP-Mix-Standard (Methode E) unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren durchgeführt (Abschnitt 3.3.1.3). Für diesen Fall soll durch einen **zweiten Vergleich** die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit die ermittelten PCA-Konzentrationen untereinander vergleichbar sind, beantwortet werden.

Untersuchte PCA:	C ₁₀ -C ₁₃ - und C ₁₄ -C ₁₇ - PCA
Bestimmungsmethode:	HRGC/ECD
externer Standard:	unterschiedliche
Methode A:	quantifiziert mit einem kommerziellen C ₁₀ -C ₁₃ -PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%)
Methode D:	quantifiziert mit reinem 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan unter Verwendung von Korrekturfaktoren
Methode E:	quantifiziert mit CP-Mix-Standard unter Verwendung von Korrekturfaktoren

2. Vergleich	N	t-Test	P-Wert
A-E	38	-2,2	0,033
A-D	38	-2,5	0,017
D-E	38	-0,3	0,782

N Anzahl der Proben in den Datenreihen, die miteinander verglichen wurden

Der durchgeführte t-Test ergab bei dem D-E-Vergleich einen sehr großen P-Wert. Das bedeutet, dass in diesem Fall die Nullhypothese annehmbar ist. Die Feststellung, dass zwischen den Datenreihen der Quantifizierung mit 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (Methode D) bzw. mit CP-Mix (Methode E) als externe Standards keine signifikanten Unterschiede bestehen, weist darauf hin, dass **die in den Umweltproben vorhandenen PCA-Rückstände auch mit einzelnen PCA-Komponenten quantifiziert werden können.**

Die mit den Methoden D bzw. E gemessenen Rückstände stellen ebenfalls die gesamte PCA-Konzentration in den Realproben dar. Dagegen wurden für die Quantifizierung mittels HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus (Methode B) und SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus (Methode C) nur C_{10} - C_{13} -m/z-PCA-Fragmentationen herangezogen, so dass bei der Verwendung eines kommerziellen C_{10} - C_{13} -PCA als externem Standard die ermittelten Konzentrationen tatsächlich nur die C_{10} - C_{13} -PCA-Rückstände wiedergeben. Deren Bestimmung mittels HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus (Methode B) wurde erst durchgeführt, nachdem die Anwendbarkeit der Methode in der PCA-Analytik im Rahmen der Teilnahme an einem Ringversuch zwischen sieben Laboratorien getestet worden war.

Die Quantifizierung eines kommerziellen C_{10} - C_{13} -PCA mit 70 % Chlorgehalt (Probe PCA-70) mit einem kommerziellen C_{10} - C_{13} -PCA mit 60 % Chlorgehalt als externem Standard ergab Werte, die ca. 260 % höher als der reale Wert lagen. Diese Abweichung deutet darauf hin, dass bei einem Quantifizierungsstandard mit niedrigerem Chlorgehalt als in der Probe mit erhöhten Quantifizierungsergebnissen gerechnet werden muss. Das Ausmaß dieser Abweichung hängt vom Unterschied im Chlorgehalt zwischen Probe und Standard ab.

Die in der biologischen Probe (FE2) gemessene PCA-Konzentration lag ca. 40 % höher als der Mittelwert der von den anderen Laboratorien gefundenen Mengen. Die erhöhten Werte

unter LRMS-Bedingungen könnten mit einer nicht vollständigen Eliminierung der interferierenden COV bei der Reinigung, die vom Veranstalter des Ringtests durchgeführt wurde, oder durch einen Unterschied im Chlorgehalt zwischen Probe und Standard erklärt werden.

Die Ergebnisse des Ringtests zeigen, dass die Abweichungen der gemessenen C₁₀-C₁₃-PCA Konzentrationen vom korrekten Wert entweder auf einen Methoden-Fehler oder auf die Verwendung eines ungeeigneten Standards oder aber auf beide Faktoren zurückgeführt werden können. Um eine Aussage darüber treffen zu können, wurde die Quantifizierung der C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände in den Realproben auch mit SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus unter Verwendung des gleichen externen Standards (Methode C) durchgeführt. Dabei waren **unter Verwendung des gleichen Standards die mit Methode B und C ermittelten C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentrationen untereinander vergleichbar** (erster Vergleich). Dies zeigt zusätzlich, dass kein Methoden-Fehler vorliegt und dass die Abweichungen vom richtigen Wert (Ringtest) auf einen ungeeigneten Standard zurückgeführt werden müssen.

Darüber hinaus liegen die unter Verwendung von SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus (Methode C) ermittelten C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände systematisch etwas höher als die mit HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus (Methode B) erhaltenen (Abb. 31). Eine Erklärung dafür wäre, dass zusätzliche Interferenzen von C_{>14}-PCA aufgrund des Fehlens der Trennung bei der SCGC-Analyse zu erhöhten PCA-Werten führt.

Um eine Antwort auf die Frage geben zu können, inwieweit bei der GC/MS-ECNI-Quantifizierung die Verwendung verschiedener kommerzieller C₁₀-C₁₃-PCA-Standards die erzielten Ergebnisse beeinflusst, wurde die Analyse der Realprobenextrakte zusätzlich mittels SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus und mit unterschiedlichen externen Standards durchgeführt und die Ergebnisse untereinander verglichen.

Hierbei sollte durch einen **dritten Vergleich** die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, mit der die Nullhypothese für die Quantifizierung mittels SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisch mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) (Methode C) bzw. mit einer Reihe von rein synthetisierten PCA-Gemischen (Methode F) zutrifft.

Untersuchte PCA:	kurzkettige (C ₁₀ -C ₁₃ -PCA)
Bestimmungsmethode:	SGGC/LRMS-ECNI
externer Standard:	unterschiedliche
Methode C:	quantifiziert mit einem kommerziellen C ₁₀ -C ₁₃ -PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%)
Methode F:	quantifiziert mit einer Reihe von rein synthetisierten C ₁₀ - bis C ₁₃ -PCA-Gemischen mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 % und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%)

Vergleich	N	t-Test	P-Wert
C-F	35	-4,8	<0,001

N Anzahl der Proben in den Datenreihen, die miteinander verglichen wurden

Auch im Fall der Verwendung von SGGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus als Detektionsmethode führt die Quantifizierung mit unterschiedlichen externen Standards zu Ergebnissen, die nur mit einer äußerst geringen Wahrscheinlichkeit vergleichbar sind. Die ermittelten Werte für den t-Test bzw. P-Wert zeigen, dass die Nullhypothese kaum annehmbar ist. Dieses Ergebnis ist auf die Wahl des externen Standards zurückzuführen.

Bei der Quantifizierung der C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände in den Realprobenextrakten mit C₁₀- bis C₁₃-PCA-Gemischen mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 % und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) wurden immer solche spezifischen Standards ausgewählt, bei denen nicht nur die Kettenlänge, sondern auch der Chorgehalt von Probe und Standard übereinstimmten. Bei der Quantifizierung mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisch mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) wird dagegen die erwünschte Übereinstimmung des Chlorgehaltes von Probe und externem Standard kaum erfüllt. Dies führt entsprechend zur Verfälschung der Ergebnisse. Dies bedeutet, dass **die Quantifizierung mit rein synthetisierten Komponenten (Gemischen) zu genaueren Rückstandswerten führt.**

Die mit EC-Detektion erhaltenen Hinweise auf eine mögliche Anwesenheit von C₁₄-C₁₇-PCA-Rückständen in den untersuchten Proben führten zu der Notwendigkeit von deren gezielter Bestimmung in den entsprechenden Umweltproben. Dafür wurde die

SCGC/LRMS-ECNI-Methode eingesetzt, wobei durch gezielte Auswahl von C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₇-charakteristischen m/z-Fragmentionen alle ausgesuchten PCA-Rückstände gleichzeitig quantifiziert wurden. Dabei wurden im Fall der C₁₄-C₁₇-PCA nur solche m/z-Fragmentionen herangezogen, die in den Lücken zwischen den ECNI-Clustern der C₁₀-C₁₃-PCA lagen. Als externe Standards wurden ein kommerzielles C₁₄-C₁₇-PCA-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) sowie rein synthetisierte C₁₀- bis C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) verwendet. Aus den o.g. Gründen wurden **für die Beurteilung der gemessenen C₁₀-C₁₇-PCA-Rückstände in den Umweltproben nur die Meßwerte berücksichtigt, die mittels SCGC/LRMS-ECNI-Fullscan und mit rein synthetisierten C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- und C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt sowie einem kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) ermittelt wurden.**

Da die Quantifizierung der gesamten PCA-Rückstände mittels HRGC/ECD, wenn auch mit einem systematischen Fehler, durchgeführt wurde, soll in einem **vierten Vergleich** die Wahrscheinlichkeit berechnet werden, mit der die Nullhypothese für die Quantifizierung mittels HRGC/ECD mit einer einzelnen PCA-Komponente (Methode D) bzw. dem CP-Mix-Standard (Methode E) unter Verwendung von Korrekturfaktoren und mittels SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus mit einer Reihe von rein synthetisierten C₁₀- bis C₁₃-PCA-Gemischen sowie einem kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA (Methode G) zutrifft.

Untersuchte PCA:	kurzkettige und mittelkettige (C ₁₀ -C ₁₇ -PCA)
Bestimmungsmethode:	unterschiedliche
externer Standard:	unterschiedliche
Methode D:	Detektion mittels HRGC/ECD und quantifiziert mit 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan unter Verwendung von Korrekturfaktoren
Methode E:	Detektion mittels HRGC/ECD und quantifiziert mit einem CP-Mix-Standard unter Verwendung von Korrekturfaktoren
Methode G:	Detektion mittels SCGC/LRMS-ECNI und quantifiziert mit einer Reihe von gezielt synthetisierte Gemische definierter Kettenlänge: C ₁₀ -, C ₁₁ -, C ₁₂ - und C ₁₃ -PCA mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %

und 70 % Chlorgehalt sowie einem kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA Gemisch mit 52 % Chlorgehalt

4. Vergleich	N	t-Test	P-Wert
D-G	35	-1,8	0,082
E-G	35	-2,1	0,045

N Anzahl der Proben in den Datenreihen, die miteinander verglichen wurden

Die oben durchgeführten Vergleiche zeigen, dass die Nullhypothese in beiden Fällen nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit zutrifft. **Bei der Bewertung der in dieser Arbeit gemessenen C₁₄-C₁₇-PCA-Konzentrationen muss also mit Fehlern gerechnet werden, da die Quantifizierung nur mit einem kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt, als dem einzigen zur Verfügung stehenden externen Standard durchgeführt werden konnte.**

4.3 PCA-Rückstände in ausgesuchten, fetthaltigen Umweltproben

Für die Beurteilung der gemessenen C₁₀-C₁₇-PCA-Werte werden im folgenden nur die Meßwerte betrachtet, die mittels SCGC/LRMS-ECNI-Fullscan und mit rein synthetisierten C₁₀-bis C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt sowie einem kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) ermittelt wurden (Abschnitt 3.3.3.1).

Die mittels HRGC/ECD durchgeführte Screeninguntersuchung zeigte, dass in 38 von 57 (ca. 67 %) ausgewählten Realproben PCA-Rückstände vorhanden waren. Dies gilt sowohl für Fische, als auch für Fischöle und Lebertrane. Bemerkenswert ist der Befund, dass in dem untersuchten Fischfutter ebenfalls PCA-Rückstände nachgewiesen wurden. In allen mit PCA kontaminierten Proben wurden nicht nur kurz-, sondern auch mittelkettige PCA-Rückstände nachgewiesen. Das Verhältnis von kurzkettigen zu mittelkettigen PCA hing allgemein von der Art der untersuchten Probe ab.

- In den Fisch- bzw. Muschelproben wurden ohne Berücksichtigung ihres Fangdatums und ihrer Herkunft regelmäßig höhere Mengen an kurzkettigen als an mittelkettigen PCA gefunden: **C₁₀-C₁₃-PCA zwischen 62,5 und 647,1 µg/Kg Fett** und **C₁₄-C₁₇-PCA zwischen 28,8 und 282,2 µg/Kg Fett**. Das Verhältnis von kurzkettigen zu mittelkettigen PCA lag zwischen 0,8 und 5,9. Wenn man von den Mittelwerten ausgeht, dann wurden die kurzkettigen PCA in dreimal höheren Konzentrationen als die mittelkettigen PCA gefunden.
- In den Fischöle betragen die Konzentrationen von **C₁₀-C₁₃-PCA zwischen 44,9 und 321,4 µg/Kg** und **C₁₄-C₁₇-PCA zwischen 63,1 und 190,9 µg/Kg**. Eine Ausnahme bildeten die Fischölproben aus Deutschland. Hier wurden die mittelkettigen PCA-Rückstände in höheren Konzentrationen (ca. 2,3 mal höher) als die kurzkettigen gefunden: **C₁₀-C₁₃-PCA, 44,9 bzw. 69,0 µg/Kg** und **C₁₄-C₁₇-PCA, 85,7 bzw. 190,9 µg/Kg**.

Da die Hersteller von Fischölen keine exakten Angaben über die dafür verwendeten Fischarten bzw. Organe geben, ist eine Erklärung der gefundenen Rückstände durch art- bzw. organspezifische Anreicherung nicht möglich. Es kann aber angenommen werden, dass die Fischöle aus Deutschland von solchen Fischen gewonnen wurden, die im gesamten Schelfmeerraum leben. Es handelt sich also wahrscheinlich um einen Durchschnittswert der Anreicherung im gesamten Fanggebiet.

- In den Lebertranen betragen die Konzentrationen: **C₁₀-C₁₃-PCA zwischen 57,9 und 644,4 µg/Kg** und **C₁₄-C₁₇-PCA zwischen 94,6 und 538,5 µg/Kg**. Ein ähnliches Belastungsmuster wie bei den beiden Fischölproben aus Deutschland wurde in zwei Lebertranproben aus Frankreich und den USA gefunden: **C₁₀-C₁₃-PCA, 57,9 bzw. 59,3 µg/Kg** und **C₁₄-C₁₇-PCA, 248,1 bzw. 538,5 µg/Kg**.

Eine Erklärung dafür wäre, dass in der Leber unpolare Verbindungen stärker angereichert werden als im Körperfett. Deswegen sind allgemein Lebertrane, die nur aus Dorschlebern gewonnen werden, höher mit mittelkettigen PCA belastet als Fischöle, die aus Gesamtfischfett hergestellt werden.

Diese Befunde zeigen eine Anreicherung von kurz- und mittelkettigen PCA in den untersuchten Wasserorganismen. Für den Anreicherungsweg der mittelkettigen PCA lässt sich wegen ihres größeren Molekülquerschnitts am ehesten Biomagnifikation annehmen. Die durch SCGC/LRMS-ECNI-Fullscan ermittelten Konzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung wie die bis jetzt in Deutschland, den USA und Japan gefundenen Werte. Das Gleiche gilt auch für das Verhältnis von kurzkettigen zu mittelkettigen PCA in Fischen, Fischölen und Lebertranen.

- Bemerkenswert sind dagegen die C₁₄-C₁₇-PCA-Rückstände, die in der Fischfutterprobe gemessen wurden: **C₁₀-C₁₃-PCA, 169,1 µg/Kg Fett** und **C₁₄-C₁₇-PCA, 1550,2 µg/Kg Fett**. Das Verhältnis der C₁₄-C₁₇- zu C₁₀-C₁₃-PCA erreichte Werte von ca. 9 zu 1.

Für das Vorhandensein dieser Rückstände im Fischfutter konnte keine zufriedenstellende Erklärung gefunden werden. Um Rückschlüsse über ihre Herkunft ziehen zu können, sollten gezielte Analysen von industriell hergestellten Futtermaterialien bzw. der Rohstoffe, die zu deren Herstellung dienen, durchgeführt werden.

Sicher ist aber, dass seit Mitte 1999, mit dem in Belgien aufgedeckten Skandal über die Belastung von Altfetten mit polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen [175], eine Branche in den Mittelpunkt gerückt ist, die bisher kaum wahrgenommen wurde, ohne die aber die Mischfutterindustrie nicht auskommt. Staubige Grundstoffe wie Tiermehl u. a. werden mit Altölen vermischt und für Tierfutter verwendet. Solche Zutaten können je nach Herkunft auch PCA-Rückstände enthalten und entsprechend die Nahrungskette kontaminieren. Auch aus diesem Grund ist eine Qualitätskontrolle für jegliche Tierfuttermittel dringend notwendig.

4.4 Ausblick

Polychlor-*n*-Alkane gehören weltweit noch immer zu den größten Gruppen an chlorierten Kohlenwasserstoffen, die in Westeuropa und Nordamerika produziert bzw. verbraucht werden. Über ihre globale Verteilung in der Ökosphäre liegen nur wenig Untersuchungen vor.

Die Gründe dafür sind das bisherige Fehlen von zertifizierten Referenzmaterialien, definierten Standards sowie von validierten Aufarbeitungs- und Bestimmungsmethoden.

Es wäre deshalb wichtig und notwendig, in naher Zukunft und im Rahmen einer gezielten Aktion auf nationaler bzw. internationaler Ebene ein geeignetes analytisches Meßverfahren für diese Substanzgruppe festzulegen. In diesem Zusammenhang wäre es sinnvoll, sowohl definierte C₁₀- bis C₁₇-PCA-Komponenten als auch zertifizierte Referenzmaterialien für unterschiedliche Matrices wie Luft, Wasser, Boden und biologisches Material herzustellen, mit deren Hilfe dann die Richtigkeit, Wiederholbarkeit und Anwendbarkeit des Verfahrens durch nationale bzw. internationale Ringversuche verifiziert werden könnte.

Vor allem die Bestimmung der langkettigen PCA in Umweltproben ist immer noch problematisch. Bei diesen Gemischen ist wegen ihrer niedrigen Responsefaktoren bzw. hohen Molekülgröße eine GC/ECD-Bestimmung nicht möglich. Deshalb müssen alternative Methoden optimiert werden.

Zur Abschätzung des aktuellen Eintrags von PCA in die Ökosphäre sollte ein Screening-Programm in ausgewählten Umweltkompartimenten durchgeführt werden. Darüber hinaus sollten über das Vorkommen von C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₇-PCA in der Atmosphäre – die bisher am wenigsten untersucht wurde – Luftuntersuchungen in der Nähe und weit entfernt von PCA-Herstellern und -Verbrauchern durchgeführt werden. Untersuchungen im Innenräumen wären ebenfalls von großer Bedeutung. Erst dann könnte effektiv beurteilt werden, inwieweit PCA zur allgemeinen Belastung durch chlororganische Verbindungen beitragen.

Nicht zuletzt sollte durch toxikologische Untersuchungen an Einzelverbindungen oder wenigstens definierten Gemischen die ökotoxikologische Relevanz dieser Verbindungsgruppe geklärt werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Polychlor-*n*-Alkane (PCA), auch bekannt als chlorierte Paraffine (CP), sind chlororganische Verbindungen, die seit Anfang der dreißiger Jahre des zwanzigsten Jahrhunderts zum industriellen Gebrauch hergestellt werden. Die großtechnische Produktion von PCA gewann jedoch erst in den letzten vierzig Jahren an Wichtigkeit, nachdem ihre große Bedeutung als Weichmacher und Brandschutzmittel in der Kunststoffindustrie erkannt worden war. Handelsübliche Formulierungen bestehen aus einem Gemisch von Tausenden von PCA-Komponenten und werden in kurzkettige (C₁₀-C₁₃), mittellange (C₁₄-C₁₇) und langkettige (C_{>17}) PCA unterteilt. Heute stellt diese Verbindungsklasse weltweit die größte Gruppe an chlorierten Kohlenwasserstoffen dar, die produziert bzw. verbraucht werden.

Durch die hohen Produktionszahlen und das breite Anwendungsmuster der PCA sowie deren Stabilität bzw. Persistenz unter Umweltbedingungen ist mit einer globalen Verteilung dieser Verbindungen in der Ökosphäre zu rechnen. Wegen ihrer ausgesprochen geringen Wasserlöslichkeit und großen Lipophilie können sie sich in Lebewesen anreichern und gelten für eine Anzahl von Wasserorganismen bei Konzentrationen oberhalb der Wasserlöslichkeit als giftig. Vor allem die kurzkettigen PCA sind unter Testbedingungen toxisch für Fische und andere Lebewesen. Die toxische Wirkung nimmt allgemein mit abnehmender Kettenlänge bzw. zunehmendem Chlorgehalt der PCA zu. Inzwischen haben viele Länder diese Verbindungen in ihre nationalen Gefahrstofflisten aufgenommen bzw. einem Verbot zugestimmt.

Die Bestimmung von PCA-Rückständen in Umweltproben stellt jedoch eine sehr schwierige Aufgabe dar. Die ausgesprochen komplexe Zusammensetzung der PCA und die damit verbundenen Schwierigkeiten, die bei der Probenaufarbeitung, gaschromatographischen Trennung sowie Bestimmung bestehen, hatten eine Vielzahl von widersprüchlichen Daten zur PCA-Kontamination einzelner Umweltbereiche zur Folge, was eine objektive Bewertung der Belastung oder auch den Vergleich verschiedener Bereiche unmöglich machte.

Ziel dieser Arbeit war deshalb in erster Linie die Entwicklung eines einfachen, selektiven und spezifischen Clean-up-Verfahrens für die Trennung der PCA von störenden Lipiden und Or-

ganochlorinterferenzen, insbesondere von Toxaphen, in ausgewählten fetthaltigen Proben (Fische, Muscheln, Tiefseegarnelen, Fischöle, Lebertrane sowie Fischfutter). Außerdem sollten für die Bestimmung der PCA verschiedene unabhängige Detektionsmethoden und unterschiedliche externe Standards herangezogen werden. Die mit den verschiedenen Methoden erzielten Ergebnisse sollten schließlich miteinander verglichen und beurteilt werden.

Für die Entwicklung des Clean-up-Verfahrens wurde eine Vielzahl von verschiedenen simulierten fetthaltigen Probengemischen aus definierten Mengen von PCA, Toxaphen, anderen COV, Fett und Kieselgel vorbereitet und mit unterschiedlichen Methoden vorgereinigt. Um die Leistungsfähigkeit der einzelnen Reinigungsschritte zu ermitteln, wurden die Teilextrakte mittels GC bzw. GC/MS analysiert und die Wiederfindungsraten mit Hilfe von externen Standards bestimmt. Das im folgenden beschriebene **dreistufige Clean-up-Verfahren** brachte die besten Ergebnisse. **Im ersten Schritt** wurden in einer Säule zuerst die Fette und die darin angereicherten PCA mittels *n*-Hexan:DCM 1:1 aus der Probe extrahiert und dann die Fette und andere H₂SO₄-labile Verbindungen im Extrakt mittels Kieselgel 60, desaktiviert mit H₂SO₄ konz., zu ca. 99,9 % zersetzt. Der Extrakt enthielt danach außer PCA noch 0,1 % Restfett, Toxaphen, PCBs und andere H₂SO₄-beständige COV. **Im zweiten Schritt** wurden in einer EPA-Minisäule, gefüllt von unten nach oben mit Kieselgel 60, desaktiviert mit 30 % Wasser, und Kieselgel 60, desaktiviert mit 44 % H₂SO₄ konz., sowohl die restlichen Fette zersetzt als auch die PCA von den meisten interferierenden COV mittels einer zweistufigen Elution (1. Fraktion: *n*-Hexan, 2. Fraktion: *n*-Hexan:DCM 1:1) abgetrennt. Die 2. Fraktion enthielt außer PCA noch restliches Toxaphen (<10 %), β-, δ- und γ-HCH (>90 %) sowie einen Teil des p,p'-DDD und p,p'-DDT (10-20 %). **Im dritten Schritt** erfolgte die quantitative Abtrennung der PCA von den letzten COV-Interferenzen mittels GPC mit Phenogel 5 μ, 5 Å als Trennmaterial und THF als Laufmittel. Die Wiederfindungsraten von C₁₀-C₁₃-PCA mit 45 %, 56 % und 63 % Chlorgehalt betragen ca. 90 %, 92 % bzw. 94 %. Bei dem C₁₄-C₁₇-PCA-Gemisch mit 52 % Chlorgehalt (Gew.-%) betragen die ermittelten Wiederfindungsraten ca. 93 %. Das so entwickelte Verfahren erlaubt eine quantitative Entfernung der Fette und interferierenden COV, gestattet die Aufarbeitung von Proben auch mit höheren Fettmengen und ist für eine Vielzahl unterschiedlicher fetthaltiger Matrices anwendbar. Darüber hinaus wurden durch dieses Clean-up-Verfahren noch einige zeitaufwendige und fehlerträchtige manuelle

Aufarbeitungsschritte vermieden. Die so erhaltenen PCA-Extrakte können direkt einer GC- bzw. GC/MS-Analyse unterworfen werden.

Zur Bestimmung der PCA-Rückstände in den ausgewählten fetthaltigen Umweltproben wurden die PCA-Komponenten zuerst mit dem neu entwickelten Clean-up-Verfahren extrahiert und gereinigt. Die anschließende Quantifizierung wurde mit Hilfe dreier unabhängiger Detektionsmethoden – **HRGC/ECD, HRGC/LRMS-ECNI im SIM-Modus mit Zeitfenster** und **SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus** – vorgenommen.

Mit der **ECD-Technik** wurden insgesamt 23 Fisch-, 2 Muschel-, 14 Fischöl- und 16 Lebertranproben sowie eine Tiefseegarnelen- und eine Fischfutterprobe verschiedener Herkunft (Deutschland, England, Frankreich, Spanien, Island, Chile und den USA) auf die Anwesenheit von PCA-Rückständen hin untersucht. Mit EC-Detektion wurden in ca. 67 % der untersuchten Realproben PCA-Rückstände nachgewiesen, die zwischen 63,0 bis 756,5 µg/Kg Fett lagen. Die Quantifizierung erfolgte sowohl mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt als auch mit direkt synthetisiertem 2,5,6,9-Tetrachlordecan, 1,2,9,10-Tetrachlordecan, 1,2,5,6,9-Pentachlordecan und 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan als Gemisch (CP-Mix) bzw. 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (CP4); bei der Bestimmung mit dem CP-Mix bzw. CP4 wurden Korrekturfaktoren eingesetzt. Durch die Verwendung der direkt synthetisierten einzelnen PCA-Komponenten zur Quantifizierung steht zum ersten Mal eine einheitliche, einfache und schnelle Bestimmungsmethode für PCA in Umweltproben zur Verfügung. Dass zwischen den Ergebnissen der Quantifizierung mit 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan bzw. CP-Mix als externen Standards keine signifikanten Unterschiede bestanden, weist darauf hin, dass die in den Umweltproben vorhandenen PCA-Rückstände auch mit einzelnen PCA-Komponenten quantifiziert werden können. Bei der hier verwendeten Detektionsmethode wurde allerdings nur die Summe der gesamten PCA-Rückstände (C₁₀-C₁₃-, C₁₄-C₁₇- und C_{>17}-PCA) ermittelt. Aus diesem Grund ist die Analyse mittels HRGC/ECD nur für Screeninguntersuchungen bzw. für die Abschätzung von Gesamt-PCA-Rückständen in fetthaltigen Proben geeignet.

Für eine selektive Bestimmung der einzelnen C₁₀- bis C₁₇-PCA sowie C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₇-PCA-Gemische in Umweltproben wurde HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster

und SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus benutzt. Beide Methoden wurden in den letzten fünf Jahren entwickelt und mit Erfolg in der PCA-Analytik eingesetzt.

Mittels **HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster** wurden insgesamt 10 Fisch-, 2 Muschel-, 6 Fischöl- und 7 Lebertranproben sowie eine Fischfutterprobe auf C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände hin analysiert. Da für diese Verbindungsklasse noch keine zertifizierten Referenzmaterialien vorhanden sind, wurde zuerst die Tauglichkeit der Methode im Rahmen der Teilnahme an einem Ringversuch (organisiert vom Department of Chemistry, University of Manitoba, Winnipeg, Manitoba R3T 2N2, Kanada) getestet. Die Ergebnisse des Ringtests zeigen, dass bei der Verwendung eines ungeeigneten Standards mit fehlerhaften Ergebnissen gerechnet werden muss. Die mit HRGC/LRMS-ECNI-SIM ermittelten C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände in den 26 untersuchten Realproben lagen zwischen 7,0 und 131,3 µg/Kg Fett. Bei den Wasserorganismen wurde die höchste C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentration in Miesmuscheln aus der Nordsee bei Dorumneufeld (131,3 µg/Kg Fett) und die niedrigste in Makrele von der Doggerbank, Nordsee (7,4 µg/Kg Fett) gemessen. Bei den untersuchten Fischölen und Lebertranen lagen die C₁₀-C₁₃-PCA-Konzentrationen zwischen 7,0 und 34,0 µg/Kg bzw. 7,1 und 49,9 µg/Kg. In Fischfutter wurden C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände von 68,2 µg/Kg Fett gefunden. Als Hauptkomponenten wurden in den meisten untersuchten Proben die C₁₁-PCA gefunden. In fast allen untersuchten Proben wiesen die Heptachlorundecan-Isomere im Vergleich zu anderen chlorierten Undecanen die höchsten Konzentrationen auf.

Die mit ECD erhaltenen Hinweise auf eine mögliche Anwesenheit von C₁₄-C₁₇-PCA-Rückständen in den untersuchten Proben führten zu der Notwendigkeit von deren Bestimmung in den entsprechenden Umweltproben. Dafür wurde die SCGC/LRMS-ECNI-Methode eingesetzt, wobei durch gezielte Auswahl von C₁₀-C₁₃- bzw. C₁₄-C₁₇- charakteristischen m/z-Fragmentationen alle ausgesuchten PCA-Rückstände gleichzeitig quantifiziert wurden. Durch Verwendung der Kurzkapillarsäule wurden alle PCA-Komponenten sehr schnell ohne Trennung als ein Einzelpeak eluiert, was nicht nur zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit um den Faktor 10² im Vergleich zu früheren MS-Untersuchungen im Fullscan-Modus führte, sondern auch die Analysenzeit im Vergleich zu der HRGC/ECD- bzw. HRGC/MS-ECNI-SIM-Methode um den Faktor 20 verkürzte.

Mittels **SCGC/LRMS-ECNI im Fullscan-Modus** wurden 23 Fisch-, 2 Muschel-, 14 Fischöl- und 16 Lebertranproben, eine Tiefseegarnelen- sowie die Fischfutterprobe auf C₁₀-C₁₇-PCA-Rückstände hin untersucht. Die Bestimmung erfolgte mit rein synthetisierten C₁₀- bis C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt und mit kommerziellen C₁₄-C₁₇-PCA mit 52 % Chlorgehalt als externe Standards. Dabei wurden in ca. 63 % der untersuchten Proben C₁₀-C₁₇-PCA-Rückstände nachgewiesen. Die höchste Konzentration von PCA wurde im Fischfutter (1719,3 µg/Kg Fett) und die niedrigste in Lachs aus Bergen, Norwegen (116,0 µg/Kg Fett) gemessen. In den meisten Proben lag der Anteil von C₁₀-C₁₃-PCA im Vergleich zur insgesamt quantifizierten PCA-Menge zwischen 60 und 80 %. Das Verhältnis von kurzkettigen zu mittelkettigen PCA hing allgemein von der Art der untersuchten Probe ab. In der Fischfutterprobe aus Deutschland sowie in den Lebertranproben aus Frankreich bzw. den USA wurden aber die höchsten Mengen an mittelkettigen PCA gemessen. Bemerkenswert sind die C₁₄-C₁₇-PCA-Rückstände in der Fischfutterprobe (1550,2 µg/Kg Fett), für deren Vorhandensein keine zufriedenstellende Erklärung gegeben werden konnte. Sicher ist aber, dass der 1999 in Belgien aufgedeckte Skandal über die Belastung von Altfetten mit polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen eine Branche in den Mittelpunkt gerückt hat, die bisher kaum wahrgenommen wurde, ohne die aber die Mischfutterindustrie nicht auskommt. Grundstoffe wie Tiermehl u. a. werden mit Altfetten und -ölen vermischt und für Tierfutter verwendet. Solche Zutaten können je nach Herkunft auch PCA-Rückstände enthalten und entsprechend die Nahrungskette kontaminieren.

Um die Ergebnisse der SCGC/LRMS-ECNI- und der HRGC/LRMS-ECNI-SIM-Methode miteinander vergleichen zu können, wurde die Quantifizierung der C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände in den Realproben unter Verwendung des gleichen externen Standards durchgeführt. Die Ergebnissen zeigten, dass unter Verwendung des gleichen Standards die ermittelten Konzentrationen untereinander vergleichbar waren. Bei der Verwendung der ersteren Methode wurden für die Quantifizierung der C₁₀-C₁₃-PCA-Rückstände in den Realprobenextrakten immer solche direkt synthetisierte C₁₀- bis C₁₃-PCA-Gemische mit 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 % und 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) als externe Standards ausgewählt, bei denen nicht nur die Kettenlänge, sondern auch der Chorgehalt der Probe und des Standards übereinstimmen. Dagegen wurde bei der Quantifizierung mit einem kommerziellen C₁₀-C₁₃-PCA-Gemisch mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) die erwünschte Übereinstimmung des Chlorgehaltes von Probe

und externem Standard kaum erfüllt. Dies führte entsprechend zur Verfälschung der Ergebnisse. Dies bedeutet, dass **die Quantifizierung mit rein synthetisierten Komponenten (Gemischen) zu genaueren Rückstandswerten führt**. Aus den o.g. Gründen wurden für die Bewertung der PCA-Belastung in den untersuchten Lebensmittelproben nur die Meßwerte berücksichtigt, die mittels SCGC/LRMS-ECNI-Fullscan mit rein synthetisierten C₁₀- bis C₁₃-PCA mit 45 bis 70 % Chlorgehalt (Gew.-%) ermittelt worden waren. Die so ermittelten Konzentrationen lagen insgesamt in der gleichen Größenordnung wie diejenigen, die bis jetzt in Deutschland, den USA, Kanada und Japan gefunden wurden.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1]. Korte, F., Klein, W., Parlar, H., Scheunert, I.:
Ökologische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1993)
- [2]. Svanberg, O., Lindén, E.:
Chlorinated Paraffins – an Environmental Hazard?, *Ambio*, Vol. **8**, No. 5, 206-209
(1979)
- [3]. Hardie, F.W.F.:
Chlorinated paraffins, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed.;
Standen, A., et al. Eds., John Wiley & Sons, New York, Vol. **5**, 231-240 (1964)
- [4]. Zitko, V.:
Chlorinated Paraffins, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. **3**, Part **A**:
Anthropogenic Compounds, Ed. O. Hutzinger, Springer Verlag, Berlin, 149-156
(1980)
- [5]. Strack, H.:
Chlorinated paraffins, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. **A6**, 5th
ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 323-327, 391 (1986)
- [6]. Taylor, G.R.:
Das Selbstmordprogramm, S. Fischer Verlag GmbH, Frankfurt am Main (1970)
- [7]. Rassaerts, H.:
Chlorparaffine, *Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*, Band **9**, 4. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim, 476-490 (1975)
- [8]. Howard, P.H., Santodonato, J., Saxena, J.:
Investigations of Selected Potential Environmental Contaminants: Chlorinated Paraf-
fins. *Rep. 68-01-3101*. Syracuse University Research Corporation, Syracuse, New
York, U.S., EPA-Document 560/2-75-007 (1975)
- [9]. Hüls:
Chlorparaffine Hüls (Lieferprogramm), Hüls AG, Marl (1982)
- [10]. Hoechst:
Chlorparaffine Hoechst (Lieferprogramm), Hoechst AG, Frankfurt/Main (1990)
- [11]. Hoechst:
Chlorparaffine Hoechst, Hordaflex, Hordaresin, Weichmacher und Bindemittel für
Lacke und Beschichtungen, Hoechst AG, Frankfurt/Main (1990)

- [12]. Tomy, G.T., Fisk, A.T., Westmore, J.B., Muir, D.C.G.:
Environmental Chemistry and Toxicology of Polychlorinated *n*-Alkanes, *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.*, Vol. **158**, 53-128 (1998)
- [13]. WEB:
Chloroparaffins, <http://www.chemexpo.com/news/>, 23.06.1999
- [14]. Stern, G.A., Tomy, G.:
An Overview of the Environmental Levels and Distribution of Polychlorinated Paraffins, *Organohalogen Compd.*, Vol. **47**, 135-138, Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut. & POPs, 20th (2000)
- [15]. Campbell, I., McConnell, G.:
Chlorinated Paraffins and the Environment. 1. Environmental Occurrence, *Environ. Sci. Technol.* Vol. **14**, No. 10, 1209-1214 (1980)
- [16]. Jansson, B., Andersson, R., Asplund, L., Bergman, Å., Litzén, K., Nylund, K., Reuter-gårdh, L., Sellström, U., Uvemo, U.B., Wahlberg, C., Wideqvist, U.:
Multiresidue Method for the Gas-Chromatographic Analysis of Polychlorinated and Polybrominated Pollutants in Biological Samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 439-445 (1991)
- [17]. Jansson, B., Andersson, R., Asplund, L., Litzén, K., Nylund, K., Sellström, U., Uvemo, U.B., Wahlberg, C., Wideqvist, U., Odsjö, T., Olsson, M.:
Chlorinated and Brominated Persistent Organic Compounds in Biological Samples from the Environment, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **12**, 1163-1174 (1993)
- [18]. Krautter, M.:
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg: Belastung von Säugetieren mit Umweltschadstoffen, 203-217 (1996)
- [19]. Tomy, G.T.:
The Mass Spectrometric Characterisation of Polychlorinated *n*-Alkanes and the Methodology for their Analysis in the Environment, *PhD Thesis*, University of Manitoba, Winnipeg (1997)
- [20]. Coelhan, M., Saraci, M., Parlar, H.:
A Comparative Study of Polychlorinated Alkanes as Standards for the Determination of C₁₀-C₁₃ Polychlorinated Paraffines in Fish Samples, *Chemosphere*. Vol. **40**, No. 6, 685-689 (2000)
- [21]. Sundström, G., Renberg, L.:
Bioaccumulation of Chlorinated Paraffins – A Review, *Org. Micropollut. Aquat. Environm.*, 230-244 (1986)
- [22]. Thompson, R., Comber, M.:
Current Issues in the Ecotoxicology of Chlorinated Paraffins, *Organohalogen Compd.*, Vol. **47**, 139-140, Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut. & POPs, 20th (2000)

- [23]. Tomy, G.T., Stern, G.A., Muir, D.C.G., Fisk, A.T., Cymbalisky, C.D., Westmore, J.B.: Quantifying C₁₀-C₁₃ Polychloroalkanes in Environmental Samples by High-Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* **69**, 2762-2771 (1997)
- [24]. Farrar, D.G.: Chlorinated Paraffins – Their Toxicology and Environmental Effects and Regulatory Implications, *Organohalogen Compd.*, Vol. **47**, 129-130, Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut. & POPs, 20th (2000)
- [25]. Stolzenberg, H.-Ch.: Risk Reduction in Germany for Chlorinated Paraffins used in Metal Working Fluids: Regulator's view on Triggers, Driving Forces, Perspectives, *Organohalogen Compd.*, Vol. **47**, 131-134, Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut. & POPs, 20th (2000)
- [26]. Asinger, F.: Über die Chlorierung und die Chlorierungsprodukte der Paraffinkohlenwasserstoffe, III Kapitel, 149-289, Über die Substitutionsverhältnisse bei den Paraffin-kohlenwasserstoffen, 9. Kapitel, 592-595, *Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe*, Akademie-Verlag-Berlin, (1956)
- [27]. Bolley, P.A.: Über die Producte der Einwirkung von Chlor auf Paraffin, *Lieb. Ann. Chem. Pharm.*, **106**, 230-235 (1858)
- [28]. Kharahash, M.S., Brown, H.C.: Chlorinations with Sulfuryl Chloride. I. The Peroxide-Catalysed Chlorination of Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **61**, 2143-2150 (1939)
- [29]. Asinger, F.: Über die Zusammensetzung der Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, Jahrg. **75**, 668-675 (1942)
- [30]. Asinger, F., Nagatz, H.-J.: Über den Einfluß des Umsetzungsgrades bei der Sulfochlorierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe auf die Bildung von Mono-, Di- und Polysulfochloriden, *J. Prakt. Chem.*, **4** Reihe, Band 2, 37-52 (1955)
- [31]. Asinger, F., Geiseler, G., Schmiedel, K.: Über das Ausmaß der Bildung primärer Monochloride bei der thermischen und photochemischen Chlorierung von *n*-Decan, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, Jahrg. **92**, 3085-3101 (1959)
- [32]. Houghton, K.L.: Chlorinated paraffins, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; Howe-Grant, M. Ed., John Wiley & Sons, New York, Vol. **6**, 78-87 (1993)

- [33]. Autorenkollektiv
Organikum, 8., Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1968)
- [34]. BUA-Stoffbericht 93:
Chlorparaffine (Paraffinwachse und Kohlenwasserstoffwachse, chloriert), *BUA-Stoffbericht 93*, GDCH-Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Juni (1992)
- [35]. Schenker, B.A.:
Chlorinated Paraffins, *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology*, Vol. **5**, 3^d ed., Mark, F.H. et al. Eds., John Wiley & Sons, New York, 786-791 (1979)
- [36]. Bergman, Å., Leonardsson, I., Wachtmeister, C.A.:
Synthesis of Polychlorinated ¹⁴C Alkanes (PCA) of High Specific Activity, *Chemosphere*, Vol. **10**, No **8**, 857-863 (1981)
- [37]. Ingold, K.U., Luszyk, J., Raner, K.D.:
The Unusual and the Unexpected in an Old Reaction. The Photochlorination of Alkanes with Molekular Chlorine in Solution, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 219-225 (1990)
- [38]. Müller, M.D., Schmid, P.P.:
GC/MS Analysis of Chlorinated Paraffins with Negative Ion Chemical Ionization, *J. High Resolut. Chromatogr. & Chromatogr. Commun.*, Vol. **7**, 33-37, January (1984)
- [39]. Drouillard, K.G., Hiebert, T., Tran, P., Tomy, G.T., Muir, D.C.G., Friesen, K.J.:
Estimating the aqueous solubilities of individual chlorinated *n*-alkanes (C₁₀-C₁₂) from measurements of chlorinated alkane mixtures, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **17**, No. **7**, 1261-1267 (1998)
- [40]. Sijm, D.T.H.M., Sinnige, T.L.:
Experimental Octanol/Water Partition Coefficients of Chlorinated Paraffins, *Chemosphere*, Vol. **31**, Nos 11/12, 4427-4435 (1995)
- [41]. Renberg, L., Sundström, G., Sundh-Nygård, K.:
Partition Coefficients of Organic Chemicals Derived from Reversed Phase Thin Layer Chromatography, *Chemosphere*, Vol. **9**, 683-691 (1980)
- [42]. Bergman, Å., Hagman, A., Jacobsson, S., Jansson, B., Åhlman, M.:
Thermal Degradation of Polychlorinated Alkanes, *Chemosphere*, Vol. **13**, No **2**, 237-250 (1984)
- [43]. Lache, W., Albers, G., Lehmann, H.:
Untersuchung von gebrauchten, chlorparaffinhaltigen Metallbearbeitungsölen auf polychlorierte Biphenyle, Dibenzodioxine und Dibenzofurane, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., DGMK-Projekt 387-1, November (1989)

- [44]. Zitko, V.:
Chlorinated Alkylbenzenes in C₁₂ Chlorinated Paraffins, *Chemosphere*, Vol. **9**, 139-142 (1980)
- [45]. Möller, U.J.:
Aspekte für die Metallbearbeitung, *Tribologie und Schmierungstechnik*, 32. Jahrgang, Vol. **6** (1985)
- [46]. Zitko, V.:
Chromatography of Chlorinated Paraffins on Alumina and Silica Columns, *J. Chromatogr.*, **81**, 152-155 (1973)
- [47]. Zitko, V.:
Uptake of Chlorinated Paraffins and PCB from Suspended Solids and Foods by Juvenile Atlantic Salmon, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **12**, 406-412 (1974)
- [48]. Zitko, V., Arsenault, E.:
Fate of High Molecular Weight Chlorinated Paraffins in the Aquatic Environment, *Adv. Environm. Sci. Technol.*, **6**, 409-418 (1977)
- [49]. Parlar, H, Angerhöfer, D.:
Chemische Ökotoxikologie, 2^{te} Auflage, Springer Verlag (1995)
- [50]. Weidel, D.:
Entsorgung wassermischbarer Kühlschmierstoffe, *Tribologie und Schmierungstechnik*, 38. Jahrgang, **3**, 126-129 (1991)
- [51]. Lyman, W.J.:
Solubility in Water, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, 2. Kapitel, Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York (1982)
- [52]. Lyman, W.J.:
Atmospheric Residence Time, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, 10. Kapitel, Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York (1982)
- [53]. Thomas, R.G.:
Volatilisation from Water, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, 15. Kapitel, Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York (1982)
- [54]. Thomas, R.G.:
Volatilisation from Soil, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, 16. Kapitel, Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York (1982)

- [55]. Peters, A.J, Tomy, G.T., Jones, K.C., Coleman, P., Stern, G.A.:
Occurrence of C₁₀-C₁₃ Polychlorinated *n*-Alkanes in the Atmosphere of the United Kingdom, *Atmospheric Environment*, **34**, 3085-3090 (2000)
- [56]. Maadg P.G.J., Hulscher D.T.E.M., Heuvel H., Opperhuizen A., Sijm D.T.H.M.:
Physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: aqueous solubilities, *n*-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constant, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **17**, No. 2, 251-257 (1998)
- [57]. Bruijn J., Busser F., Seinen W., Hermens J.:
Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the „slow-stirring“ method, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **8**, 499-512 (1989)
- [58]. Fendinger N.J., Glotfelty D.E.:
A laboratory Method for the experimental determination of Air-Water Henry's Law constants for several pesticides, *Environ. Sci. Technol.* Vol. **22**, 1289-1293 (1998)
- [59]. Lyman, W.J.:
Adsorption Coefficients for Soils and Sediments, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, 4. Kapitel, Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York (1982)
- [60]. Kraemer, W.:
Globale Verteilung von Organochlorverbindungen. Analytik und Vorkommen der C₆-bis C₂₈-Organochlorverbindungen im Wasser und in der Biosphäre des Atlantiks, Dissertation Universität Ulm (1987)
- [61]. Pitts J.W., Calvert S.G.:
Photochemistry, John Wiley & Sons, New York (1966)
- [62]. Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L.:
Thermal Degradation of Polymer-Fire Retardant Mixtures. Part II: Mechanism of Interaction in Polypropylene – Chlorinated Paraffin Mixtures, *Polymer Degradation and Stability*, **4**, 39-49 (1982)
- [63]. Lahaniatis, E.S.:
Zur Analytik und Photochemie hochsiedender polychlorierter Paraffingemische, *Diplomarbeit*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Rheinische Friedrich Wilhelms Universität Bonn, Dezember (1972)
- [64]. Atkinson, R.:
Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, *Chem. Rev.* **69**, 185-187 (1986)
- [65]. Atkinson, R.:
A Structure-Activity Relationship for the Estimation of Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the OH-Radicals with Organic Compounds, *Int. J. Chem. Kinetics*, **19**, 799-804 (1987)

- [66]. Madeley, J.R., Birtley, D.N.: Chlorinated Paraffins and the Environment. 2. Aquatic and Avian Toxicology, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. **14**, No. 10, 1215-1221 (1980)
- [67]. Biessmann, A., Brandt, I., Darnerud, P.O.: Comparative Distribution and Metabolism of Two ^{14}C -labelled Chlorinated Paraffins in Japanese Quail (*Coturnix coturnix japonica*), *Environ. Pollut.*, Ser. A., **28**, 109-120 (1982)
- [68]. Darnerud, P.O., Biessmann, A., Brandt, I.: Metabolic Fate of Chlorinated Paraffins: Degree of Chlorination of [1- ^{14}C]-Chlorododecanes in Relation to Degradation and Excretion in Mice, *Arch. Toxicol.*, **50**, 217-226 (1982)
- [69]. Darnerud, P.O., Brandt, I.: Studies on the Distribution and Metabolism of a ^{14}C -labelled Chlorinated Alkane in Mice, *Environ. Pollut. Ser. A.*, **27**, 45-56 (1982)
- [70]. Darnerud, P.O.: Chlorinated Paraffins: Effect of some Microsomal Enzyme Inducers and Inhibitors on the Degradation of [1- ^{14}C]-Chlorododecanes to $^{14}\text{CO}_2$ in Mice, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **55**, 110-115 (1984)
- [71]. Biessmann, A., Darnerud, P.O., Brandt, I.: Disposition of a Highly Chlorinated Polychlorohexadecane in Mice and Quail, *Arch. Toxicol.*, **53**, 79-86 (1983)
- [72]. Birtley, R.D.N., Conning, D.M., Daniel, J.W., Ferguson, D.M., Longstaff, E., Swan, A.A.B.: The Toxicological Effects of Chlorinated Paraffins in Mammals, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **54**, 514-525 (1980)
- [73]. Nilsen, O.G., Toftgård, R., Glaumann, H.: Changes in Rat Liver Morphology and Metabolic Activities after Exposure to Chlorinated Paraffins, *Toxicol. Lett.*, Spec. Issue No. 1 (Abstract from 2nd International Congress on Toxicology, Brussels, July 6-11, 1980), Abstract No. **182**, 106 (1980)
- [74]. Nilsen, O.G., Toftgård, R.: Effects of Polychlorinated Terphenyls and Paraffins on Rat Liver Microsomal Cytochrome P-450 and in vitro Metabolic Activities, *Arch. Toxicol.*, **47**, 1-11 (1981)
- [75]. Nilsen, O.G., Toftgård, R., Glaumann, H.: Effects of Chlorinated Paraffins on Rat Liver Microsomal Activities and Morphology, *Arch. Toxicol.*, **49**, 1-13 (1981)
- [76]. Åhlman, M., Bergman, Å., Darnerud, P.O., Egestad, B., Sjövall, J.: Chlorinated Paraffins: Formation of Sulphur-containing metabolites of Polychlorohexadecane, *Xenobiotica*, Vol. **16**, No 3, 225-232 (1986)

- [77]. Haux, C., Larsson, Å., Lidman, U., Förlin, L., Hansson, T., Johansson-Sjöbeck, M-L.: Sublethal Physiological Effects of Chlorinated Paraffins on the Flounder, *Platichthys flexus* L., *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **6**, 49-59 (1982)
- [78]. Poon, R., Lecavalier, P., Chan, P., Viau, C., Hakansson, H., Chu, I., Valli, V.E.: Subchronic Toxicity of a Medium-Chain Chlorinated Paraffins in the Rat, *J. Appl. Toxicol.*, **15**, 455-463 (1995)
- [79]. Meijer, J., Rundgren, M., Astrom, A., DePierre, J.W., Sundvall, A., Rannug, U.: Effects of Chlorinated Paraffins on Some Drug-Metabolising Enzymes in Rat Liver and in the Ames Test, *Adv. Exp. Med. Biol.*, Part A, **136**, 821-828 (1981)
- [80]. Fisk, A.T., Cymbalisky, C.D., Bergman, Å., Muir, D.C.G.: Dietary Accumulation of C₁₂- and C₁₆-Chlorinated Alkanes by Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **15**, No. 10, 1775-1782 (1996)
- [81]. Fisk, A.T., Cymbalisky, C.D., Tomy G.T., Muir, D.C.G.: Dietary Accumulation and Depuration of Individual C₁₀-, C₁₁- and C₁₄-polychlorinated Alkanes by Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Aquat. Toxicol.*, Vol. **43**, 209-221 (1998)
- [82]. Fisk, A.T., Muir, D.C.G.: Bioaccumulation and Biotransformation of Polychlorinated *n*-Alkanes (PCAs) by Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*): Relationships with Carbon Chain Length, Chlorine Content and K_{ow}, *Halogen Compounds*, Vol. **42**, 169-172 (1999)
- [83]. Fisk, A.T., Tomy, G.T., Muir, D.C.G.: Dietary Accumulation and QSARs for Depuration and Biotransformation of short (C₁₀), medium (C₁₄) and (C₁₈) Carbon Chain polychlorinated Alkanes by Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Environ. Toxicol. Chem.*, im Druck
- [84]. Fisk, A.T., Wiens, S.C., Webster, B., Bergman, Å., Muir, D.C.G.: Accumulation and Depuration of Sediment-Sorbed C₁₂- and C₁₆- polychlorinated Alkanes by Oligochaetes (*Lumbriculus variegatus*), *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **17**, No. 10, 2019-2026 (1998)
- [85]. Scow, K.M.: Rate of Biodegradation, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, 9. Kapitel, Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York (1982)
- [86]. Omori, T., Kimura, T., Kodama, T.: Bacterial Cometabolic Degradation of Chlorinated Paraffins, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **25**, 553-557 (1987)

- [87]. Opperhuizen, A., Velde, E.W., Gobas, F.A.P.C., Liem, D.A.K., Stehen, J.M.D.: Relationship between Bioconcentration in Fish and Steric factors of Hydrophobic Chemicals, *Chemosphere*, Vol. **14**, No. 11/12, 1871-1896 (1985)
- [88]. Darnerud, P.O., Bergman, Å., Lund, B.O., Brandt, I.: Selective Accumulation of Chlorinated Paraffins (C₁₂ and C₁₆) in the Olfactory Organ of Rainbow Trout, *Chemosphere*, Vol. **18**, Nos 9/10, 1821-1827 (1989)
- [89]. Bengtsson, B.E., Svanberg, O., Lindén, E., Lunde, G., Baumann, E.: Structure Related Uptake of Chlorinated Paraffins in Bleaks (*Alburnus alburnus* L), *Ambio*, Vol. **8**, No. 2-3, 121-122 (1979)
- [90]. Renberg, L., Tarkpea, M., Sundström, G.: The Use of the Bivalve *Mytilus edulis* as a Test Organism for Bioconcentration Studies, *Ecotoxicol. Environm. Safety*, Vol. **11**, 361-372 (1986)
- [91]. Yang, J.J., Roy, T.A., Neil, W., Krueger, A.J., Mackerer, C.R.: Percutaneous and Oral Adsorption of Chlorinated Paraffins in the Rat, *Toxicol. Ind. Health*, **3**, 405-412 (1987)
- [92]. Junk, S.A., Meisch, H.-U.: Determination of Chlorinated Paraffins by GC-MS, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**, 361-363 (1993)
- [93]. Rieger, R., Ballschmiter, K.: Semivolatile Organic Compounds – Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF), Biphenyls (PCB), Hexachlorobenzene (HCB), 4,4'-DDE and Chlorinated Paraffins (CP) – as Markers in Sewer Films, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 715-724 (1995)
- [94]. Schmid, P.P., Müller, M.D.: Trace Level Detection of Chlorinated Paraffins in Biological and Environmental Samples, using Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Negative-Ion Chemical Ionization, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **68**, No. 3, 427-430 (1985)
- [95]. Rieger, R.: Untersuchung von Klärschlamm und Sielhäuten auf organische Umweltchemikalien, Diplomarbeit, Universität Ulm (1991)
- [96]. Fisk, A.T., Tomy, G.T., Muir, D.C.G.: The Toxicity of C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- and C₁₄-polychlorinated Alkanes to Japanese medaka (*Oryzias latipes*) embryos, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **18**, No. 12, 2894-2902 (1999)
- [97]. Cooley, H.M., Fisk, A.T., Wiens, S.C., Tomy, G.T., Evans, R.E., Muir, D.C.G.: Examination of the Behavior and Liver and Thyroid Histology of Juvenile Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Exposed to High Dietary Concentration of C₁₀-, C₁₁-, C₁₂- and C₁₄-polychlorinated Alkanes, *Aquat. Toxicol.*, im Druck

- [98]. NTP Technical Report:
Toxicology and Carcinogenesis Studies of Chlorinated Paraffins (C₂₃, 43 % Chlorine) in F344/Rats and B6C3F₁ Mice, National Toxicology Program, NTP TR 305, NIH Publication No. 86-2561, U.S. Department of Health and Human Services
- [99]. Thompson, R.S., Madeley, J.R.:
Toxicity of Chlorinated Paraffins to *Daphnia magna*. Brixham Rep. BL/B/2358. Imperial Chemical Industries PLC, Devon, UK (1983)
- [100]. Frank, U.:
Ökotoxizität von Chlorparaffinen. Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene, 23 November (1993)
- [101]. Frank, U., Steinhäuser, F.G.:
Ökotoxizität schwerlöslicher Stoffgemische am Beispiel der Daphnientoxizität von Chlorparaffinen, *Vom Wasser*, **83**, 203-211 (1994)
- [102]. TNO:
Semi-Static Reproduction Test with Chlorparaffin Hoechst 52 (flüssig) and *Daphnia magna* (OECD Guideline No. 202). TNO Environmental and Energy Research, TNO report IMW-R-93/020 (1993)
- [103]. Madeley, J.R., Thompson, R.S.:
Toxicity of Chlorinated Paraffins to Mussels (*Mytilus edulis*) over 60 Days. Brixham Rep. BL/B/2288. Imperial Chemical Industries PLC, Devon, UK (1983)
- [104]. Svanberg, O., Bengtson, B-E., Lindén, E., Lunde, G., Baumann, E.:
Chlorinated Paraffins – A Case of Accumulation and Toxicity to Fish, *Ambio*, Vol. **7**, No. 2, 64-65 (1978)
- [105]. Bengtsson, B.E., Ofstad, E.B.:
Long-term Studies of Uptake and Elimination of Some Chlorinated Paraffins in the Bleak, (*Alburnus alburnus*), *Ambio*, Vol. **11**, 38-40 (1982)
- [106]. Linden, E., Bengtsson, B.E., Svanberg, O., Sundström, G.:
The Acute Toxicity of 78 Chemicals and Pesticide Formulations against two Brackish Water Organisms, the Bleak (*Alburnus alburnus*) and the Harpacticoid (*Nitocra spinipes*), *Chemosphere*, **11/12**, 843-851 (1979)
- [107]. Serrone, D.M., Birtley, R.D.N., Weigand, W., Millischer, R.:
Summeries of Toxicological Data: Toxicology of Chlorinated Paraffins, *Fd. Chem. Toxic.*, Vol. **25**, 553-562 (1987)
- [108]. Bucher, R.H., Alison, H.R., Montgomery, Ch.A., Huff, J., Haseman, J.K., Farnell, D., Thompson, R., Prejan, J.D.:
Comparative Toxicity and Carcinogenicity of Two Chlorinated Paraffins in F344/N Rats and B6C3F1 Mice, *Fundam. Appl. Toxicol.*, **9**, 454-468 (1987)

- [109]. Wyatt, I., Coutts, C.T., Elcombe, C.R.:
The Effect of Chlorinated Paraffins on Hepatic Enzymes and Thyroid Hormones, *Toxicology*, **77**, 81-90 (1993)
- [110]. NTP Technical Report:
Toxicology and Carcinogenesis Studies of Chlorinated Paraffins (C₁₂, 58 % Chlorine) in F344/Rats and B6C3F₁ Mice (gavage Studies), National Toxicology Program, **NTP TR 308**, NIH Publication No. 86-2564, U.S. Department of Health and Human Services
- [111]. Lombardo, P., Dennison, J.L., Johnson, W.W.:
Bioaccumulation of Chlorinated Paraffin Residues in Fish Fed Chlorowax 500C, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **58**, No. 4, 707-710 (1975)
- [112]. Rüssel, H.:
Rückstandsanalytik von Wirkstoffen in tierischen Produkten, *Analytische Chemie für die Praxis*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1986)
- [113]. Hollies, J.I., Pinnington, D.F., Handley, A.J.:
The Determination of Chlorinated Long-Chain Paraffins in Water, Sediment and Biological Samples, *Anal. Chim. Act.*, **111**, 201-213 (1979)
- [114]. Fisk, A.T., Norstrom, R.J., Cymbalisky, C.D., Muir, D.C.G.:
Dietary Accumulation and Depuration of Hydrophobic Organochlorines: Bioaccumulation Parameters and their Relationship with the Octanol/Water Partition Coefficient, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. **17**, No. 5, 951-961 (1998)
- [115]. Kimmel, L.:
Charakterisierung von technischem Toxaphen und rückstandsanalytische Erfassung von relevanten Toxaphenkomponenten in Fischprodukten, Herbert Utz Verlag, Thesis, München (1999)
- [116]. Lunde, G., Steinnes, E.:
Presence of Lipid-Soluble Chlorinated Hydrocarbons in Marine Oils, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. **9**, No. 2, 155-157 (1975)
- [117]. Bergström, U., Jansson, B.:
Gas Chromatographic Method for the Analysis of Chlorinated Paraffins in Biological Samples, *Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut.*, 18th., Vol. **35**, 403-406, Stockholm, Sweden, August 17-21 (1998)
- [118]. Specht, W., Tillkes, M.:
Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie (4. Mitteilung), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **307**, 257-264 (1981)

- [119]. Specht, W., Tillkes, M.:
Gas-Chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie (5. Mitteilung), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **322**, 443-455 (1985)
- [120]. Specht, W., Pelz, S., Gilsbach, W.:
Gas-Chromatographic Determination of Pesticide Residues after Clean-up by Gel-Permeation Chromatography and Mini-Silica Gel-Column Chromatography (6. Communication), *Fresenius J. Anal. Chem.*, **353**, 183-190 (1995)
- [121]. Coelhan, M.:
Determination of Short-Chain Polychlorinated Paraffins in Fish Samples by Short-Column GC/ECNI-MS, *Anal. Chem.* Vol. **71**, 4498-4505 (1999)
- [122]. Roberts, D.J., Cooke, M., Nickless, G.:
Determination of Polychlorinated Alkanes via Carbon Skeleton Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatog.*, Vol. **213**, 73-81 (1981)
- [123]. Tomy, G.T., Stern, G.A.:
Analysis of C₁₄-C₁₇ Polychloro-n-alkanes in Environmental Matrixes by Accelerated Solvent Extraction-High Resolution Gas Chromatography/Electron Capture Negative Ion High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **71**, 4860-4865 (1999)
- [124]. Oxyinos, K., Schmitzer, J., Kettrup, A.:
Richtlinie zur Analytik von Chlorkohlenwasserstoffen (CKW), Umweltprobenbank des Bundes, Institut für Ökologische Chemie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, März (1996)
- [125]. Walters, S.M.:
Clean-up Techniques for Pesticides in Fatty Foods, *Anal. Chim. Acta*, **236**, 77-82 (1990)
- [126]. Motohashi, N., Nagashima, H., Párkányi, C., Subrahmanyam, B., Zhang, G.:
Official Multiresidue Methods of Pesticide Analysis in Vegetables, Fruits and Soil, *J. Chromatogr. A*, **754**, 333-346 (1996)
- [127]. Oliver, B.G., Baxter, R.M., Lee, H-B.:
Polychlorinated Biphenyls, *Analysis of Trace Organics in the Environment*, Afgan, B.K., Chau, A.S.Y. Eds, CRC Press, Chapter 2, 47-50 (1989)
- [128]. Sergeant, D.B., Onuska, F.I.:
Analysis of Toxaphene in Environmental Samples, *Analysis of Trace Organics in the Environment*, Afgan, B.K., Chau, A.S.Y. Eds, CRC Press, Chapter 3, 88-89 (1989)
- [129]. Stalling, D.L., Tindle, R.C., Jonson, L.D.:
Clean-up of Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Fish Extracts by Gel Permeation Chromatographie, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **55**, No. 1, 32-38 (1972)

- [130]. Tindle, R.C., Stalling, D.L.:
Apparatus for Automated Gel Permeation Cleanup for Pesticides Residue Analysis, *Anal. Chem.*, **44**, 1768-1773 (1972)
- [131]. Griffitt, K.R. and Craun J.C.:
Gel Permeation Chromatographic System: an Evaluation, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **57**, 168-173 (1974)
- [132]. Stalling, D.L.:
3rd International Conference of Pesticide Chemistry, Helsinki, Finland, July (1974)
- [133]. Hopper, M.L.:
Evaluation of Gel Permeation Chromatography (GPC) as a General Clean-up Tool in FDA'S Multi-Residue Methodology, ERDO SARAP No. 78-76, Research Technical Reports, Dallas, Texas, U.S.A., June (1978)
- [134]. Hopper, M.L.:
Automated Gel Permeation System for Rapid Separation of Industrial Chemicals and Organophosphate and Chlorinated Pesticides from Fats, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **64**, 720-723 (1981)
- [135]. Hopper, M.L.:
Gel Permeation System for Removal of Fats during Analysis of Foods for Residues of Pesticides and Herbicides, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1038-1041 (1982)
- [136]. Specht, W., Tillkes, M.:
Methode zur Aufarbeitung von Lebensmitteln und Futtermitteln pflanzlicher und tierischer Herkunft für die Multirückstandsbestimmung lipid- und wasserlöslicher Pflanzenbehandlungsmittel (3. Mitteilung), *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **301**, 300-307 (1980)
- [137]. Deutsche Forschungsgemeinschaft:
Rückstandanalytik von Pflanzenschutzmitteln, 6. Lieferung, Meth. XII 6 und S. 19, Verlag Chemie, Weinheim Deerfield Beach Florida Basel (1982)
- [138]. Krock, B., Vetter, W., Luckas, B.:
PCB/Toxaphene Group Separation on Silica Prior to Congener Specific Determination of Toxaphene Residues in Fish and Other Samples by GC/ECD, *Chemosphere* **35**, No. 7, 1519-1530 (1997)
- [139]. Fernández, P., Porte, C., Barceló, D., Bayona, J.M., Albaigés, J.:
Selective Enrichment Procedures for the Determination of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Environmental Samples by Gel Permeation Chromatography, *J. Chromatogr.*, **456**, 155-164 (1988)

- [140]. Steinwandter, H., Schlüter, H.:
Beiträge zur flüssigchromatographischen Abtrennung und Identifizierung von Pesticidrückständen an Al₂O₃ und Kieselgel, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 75. Jahrg., Heft 5, 141-148, Mai (1979)
- [141]. Alder, L., Vieth, B.:
A Congener-Specific Method for the Quantification of Camphechlor (Toxaphene) Residues in Fish and Other Foodstuffs, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 81-92 (1996)
- [142]. Alder, L., Beck, H., Khandker, S., Karl, H., Lehmann, I.:
Levels of Toxaphene Indicator Compounds in Fish, *Chemosphere*, Vol. **34**, Nos 5-7, 1389-1400 (1997)
- [143]. Alder, L., Bache, K., Beck, H., Parlar, H.:
Collaborative Study on Toxaphene Indicator Compounds (Chlorobornanes) in Fish Oil, *Chemosphere*, Vol. **35**, No. 7, 1391-1398 (1997)
- [144]. Karl, H., Lehmann, I., Oetjen, K.:
Levels of Chlordane compounds in fish muscle, -meal, -oil and feed, *Chemosphere*, Vol. **36**, No 13, 2819-2832 (1998)
- [145]. Friedman, D., Lombardo, P.:
Photochemical Technique for the Elimination of Chlorinated Aromatic Interferences in the Gas-Liquid Chromatographic Analysis for Chlorinated Paraffins, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **58**, No. 4, 703-706 (1975)
- [146]. Coelhan, M., Saraci, M., Lahaniatis, E.S., Lachermeier, C., Koske, G., Nitz, S., Leupold, G., Parlar, H.:
Contribution to the Quantification of C₁₀-Chloroparaffines—Part I, First time Quantification of C₁₀-Chloroparaffines with Purely Synthesized Chloroalkanes as Standards, *Fresenius Envir. Bull.*, **7**, 353-360 (1998)
- [147]. Parlar, H., Coelhan, M., Saraci, M., Lahaniatis, E.S., Lachermeier, C., Koske, G., Nitz, S., Leupold, G.:
Quantification of C₁₀-Chloroparaffines with Purely Synthesized Chloroalkanes as Standards, *Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut.*, 18th., Vol. **35**, 395-398, Stockholm, Sweden, August 17-21 (1998)
- [148]. Tomy, G., Stern, G., Koczanski, K., Halldorson, Th.:
Polychloro-*n*-alkanes in Beluga Whales from the Arctic and St. Lawrence River Estuary, *Symp. Halogenated Environ. Org. Pollut.*, 18th., Vol. **35**, 399-402, Stockholm, Sweden, August 17-21 (1998)
- [149]. Panzel, H., Ballschmiter, K.:
Chlorierte Paraffine als Umweltchemikalien. 1. IR- und 1H-NMR-spektroskopische und gas-chromatographische Nachweis- und Bestimmungsmethoden, *Z. Anal. Chem.*, **271**, 182-191 (1974)

- [150]. Zitko, V.:
Confirmation of Chlorinated Paraffins by Dechlorination, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, Vol. **57**, No. 6, 1253-1259 (1974)
- [151]. Cooke, M., Roberts, D.J.:
Carbon Skeleton Capillary Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, **193**, 437-443 (1980)
- [152]. Cooke, M., Nickless, G., Roberts, D.J.:
Carbon Skeleton – Gas Chromatographic Techniques and their Applications, *J. Chromatogr.*, **187**, 47-55 (1980)
- [153]. Sistovaris, N., Donges, U.:
Gas-Chromatographic Determination of Total Polychlorinated Aromates and Chloro-paraffins following Catalytic Reduction in the Injection Port, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **326**, 751-753 (1987)
- [154]. Lahaniatis, E.S., Parlar, H., Klein, W., Korte, F.:
Beiträge zur Ökologischen Chemie XCIV zur Analytik und Photochemie hochsiedender polychlorierter Paraffingemische, *Chemosphere*, No **2**, 83-88 (1975)
- [155]. Walter, B., Ballschmiter, K.:
Quantification of Camphechlor/Toxaphene in Cod-Liver Oil by Integration of the HRGC/ECD-Pattern, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**, 245-249 (1991)
- [156]. Chapman, J.R.:
Chemical Ionisation (Kapitel 3), Negative Ion Chemical Ionisation (Kapitel 4), *Practical Organic Mass Spectrometry*, 2nd Edition, 74-129, John Wiley & Sons (1995)
- [157]. Williams, D.H., Fleming, I.:
Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung (Kapitel 5), 3. überarbeitete deutsche Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1975)
- [158]. Skoog, D.A., Leary, J.J.:
Massenspektrometrie (Kapitel 18), *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, 453-495 (1996)
- [159]. Munson, M.S.B., Field, F.H.:
Chemical Ionisation Mass Spectrometry. I. General Introduction, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **88**, No. 12, 2621-2630 (1966)
- [160]. Harrison, A.G.:
Chemical Ionisation Mass Spectrometry, 4th Printing, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1-2 (1985)
- [161]. Hunt, D.F., Stafford, G.C., Crow, F.W., Russel, J.W.:
Pulsed Positive Negative Ion Chemical Ionisation Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, Vol. **48**, No. 14, 2098-2105 (1976)

- [162]. Gjøs, N., Gustavsen, K.O.:
Determination of Chlorinated Paraffins by Negative Ion Chemical Ionisation Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **54**, 1316-1318 (1982)
- [163]. Randegger-Vollrath, A.:
Determination of Chlorinated Paraffins in Cutting Fluids and Lubricants, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 62-68 (1998)
- [164]. Froescheis, O., Ballschmiter, K.:
Electron Capture Negative Ion (ECNI) Mass Spectrometry of Complex Mixtures of Chlorinated Decanes and Dodecanes: An Approach to ECNI Mass Spectra of Chlorinated Paraffins in Technical Mixtures, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 784-790 (1998)
- [165]. Tomy, G.T., Tittlemier, Sh.A., Stern, G.A., Muir, D.C.G., Westmore, J.B.:
Effects of Temperature and Sample Amount on the Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Polychloro-*n*-alkanes, *Chemosphere*, Vol. **37**, No. 7, 1395-1410 (1998)
- [166]. Tomy, G.T., Westmore, J.B., Stern, G.A., Muir, G., Fisk, A.T.:
Interlaboratory Study on Quantitative Methods of Analysis of C₁₀-C₁₃-Polychloro-*n*-alkanes, *Anal. Chem.*, **71**, No. 2, 446-451 (1999)
- [167]. Tomy, G.T., Billeck, B., Stern, G.A.:
Synthesis, Isolation and Purification of C₁₀-C₁₃-Polychloro-*n*-alkanes for Use as Standards in Environmental Analysis, *Chemosphere*, Vol. **40**, No. 6, 679-684 (2000)
- [168]. Muir, D., Bennie, D., Fisk, A., Tomy, G., Stern, G.A.:
Are Short Chain Chlorinated Paraffins Persistent and Bioaccumulative? An Assessment Based on Recent Environmental Measurements, *Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts*, Vol. **39**(1), 176-178, March (1999)
- [169]. Lach, G.:
Zur Problematik der rückstandanalytischen Bestimmung von Multikomponenten-Gemischen in der Umwelt – aufgezeigt am Beispiel des Insektizides “Toxaphen”, Dissertation, Universität GH Kassel (1990)
- [170]. Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, W.M.:
Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 11, Verlag Chemie, Weinheim (1976)
- [171]. Weiss, T.J.:
Food Oils and their Uses, The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut (1970)
- [172]. Ekici, P.:
A Contribution to the Degradability of Azo Dye Metabolites in Aquatic Systems, Dissertation, TU München (1999)

- [173]. Parlar, H.:
Unveröffentlichte Ergebnisse (1999)
- [174]. Hübschmann, H.-J.:
Handbuch der GC/MS, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 312-322 (1996)
- [175]. Weidemann, S.:
Das Fette Geld, *Süddeutsche Zeitung*, Nr. 143, 25.06.1999

7 ANHANG

Tab. 52: Abkürzungen und systematische Namen der für die Herstellung der Standards ausgewählten chlorierten organischen Verbindungen

Abkürzung	Systematische Namen
Aldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-exo-1,4-endo-5,8-dimethylen-naphthalin
Chlorden	4,5,6,7,8,8-Hexachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methano-1H-inden
cis-Chlordan	(1-alpha,2-alpha,3a-alpha,4-beta,7-beta,7a-alpha)-1,2,4,5,6,7,8,8-octachlor-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-inden
Dieldrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-exo-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo-exo-5,8-dimethylennaphthalin
4,4'-DDD	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
4,4'-DDE	2,2-bis(4-Chlorphenyl)-1,1-dichlorethylen
4,4'-DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan
Endosulfan	6,7,8,9,10,10-Hexachlor-1,5,5a,6,9,9a-hexahydro-6,9-methano-2,3,4-benzo(e)-dioxathiepin-3-oxid
Endrin	1,2,3,4,10,10-Hexachlor-exo-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-endo-endo-5,8-dimethylen-naphthalin
HCB bzw. PCT	Hexachlorbenzol bzw. Pentachlortoluol
α -HCH, β -HCH, γ -HCH (Lindan)	1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan (Konfiguration: aaeae; aeaeae; aeaeae; e: äquatoriale; a: axial)
HC	1,4,5,6,7,8,8a-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoinden
HE	1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-2,3-epoxy-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindan
OCS	Octachlorstyrol
PCA	Pentachlorphenylmethylether
PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl
PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl
Mirex	1,1a,2,2,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-Dodecachlor-octahydro-1,3,4-metheno-1H-cyclobuta[cd]pentalen

Tab. 53: Abkürzungen und systematische Namen der verwendeten Toxaphen-Komponenten

Abkürzung	Systematische Namen (IUPAC-Name)
Parlar #11	2,2,3-exo-trichlor,5,5-bis (chlormethyl),6-(E)-chlormethylen-8,9,10-Trinorbornan
Parlar #12	5-exo,6-endo-dichlor,2-endo-chlormethyl,3-(E)-chlormethylen,8,9,10-Trinorbornan
Parlar #21	2,2,5,5,9c,10a,10b-Heptachlorbornan
Parlar #25	2,2,3-exo-trichlor,5-endo-chlormethyl,6-(E)-chlormethylen,5-dichlor-methyl,8,9,10-Trinorbornan
Parlar #26	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,10a,10c-Octachlorbornan
Parlar #31	2,2,3-exo-Trichlor,6-(E)-chlormethylen,5,5-bis(dichlormethyl),8,9,10-Trinorbornan
Parlar #32	2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Heptachlorbornan
Parlar #38	2,2,5,5,9b,9c,10a,10b-Octachlorbornan
Parlar #39	2,2,3-exo,5-endo,6-exo,8c,9b,10a-Octachlorbornan
Parlar #40	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,9c,10a,10c-Octachlorbornan
Parlar #41	2-exo,3-endo,5-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Octachlorbornan
Parlar #42	2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a-Octachlorbornan
Parlar #44	2-exo,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Octachlorbornan
Parlar #50	2-endo,3-exo,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10c-Nonachlorbornan
Parlar #51	2,2,5,5,8c,9b,10a,10b-Octachlorbornan
Parlar #56	2,2,5-endo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan
Parlar #58	2,2,3-exo,5,5,8c,9b,10a,10b-Nonachlorbornan
Parlar #59	2,2,5-endo,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan
Parlar #62	2,2,5,5,8c,9b,9c,10a,10b-Nonachlorbornan
Parlar #63	2-exo,3-endo,5-exo,6-exo,8b,8c,9c,10a,10b-Nonachlorbornan
Parlar #69	2,2,5,5,6-exo,8c,9b,9c,10a,10b-Decachlorbornan

Tab. 54: Abkürzungen und systematische Namen der für die GPC benötigten Standards

Abkürzung	Systematische Namen
DEP	Diethyl-o-Phthalate
DBP	Di-n-Butyl-Phthalate
DOP	bis(2-Ethylhexyl)-Phthalate

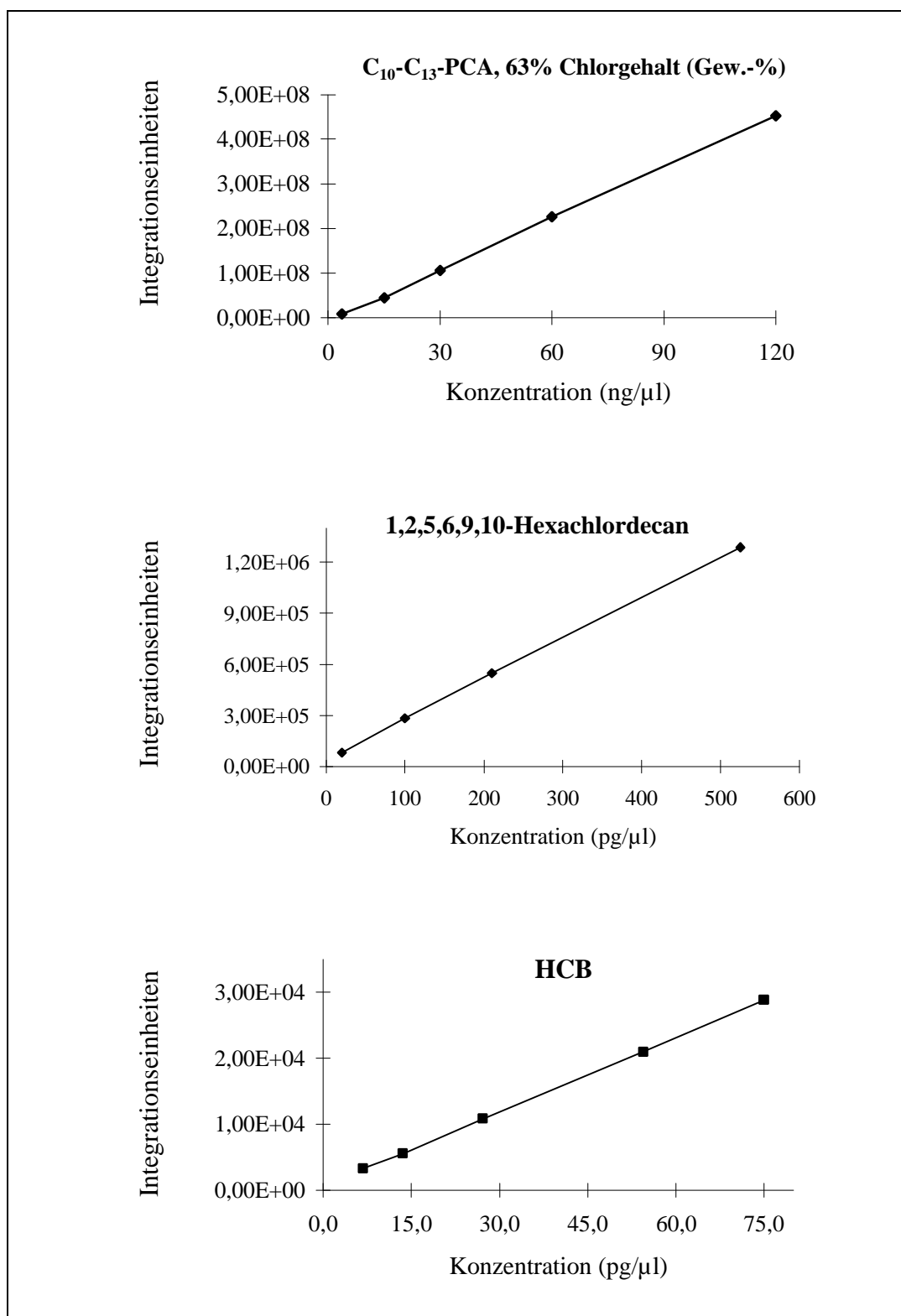


Abb. 32: HRGC/ECD-Eichgeraden von C₁₀-C₁₃-PCA mit 63 % Chlorgehalt (Gew.-%) (Korrelationskoeffizient=0,9990), 1,2,5,6,9,10-Hexachlordecan (Korrelationskoeffizient=0,9999) und Hexachlorbenzol (Korrelationskoeffizient=0,9999)

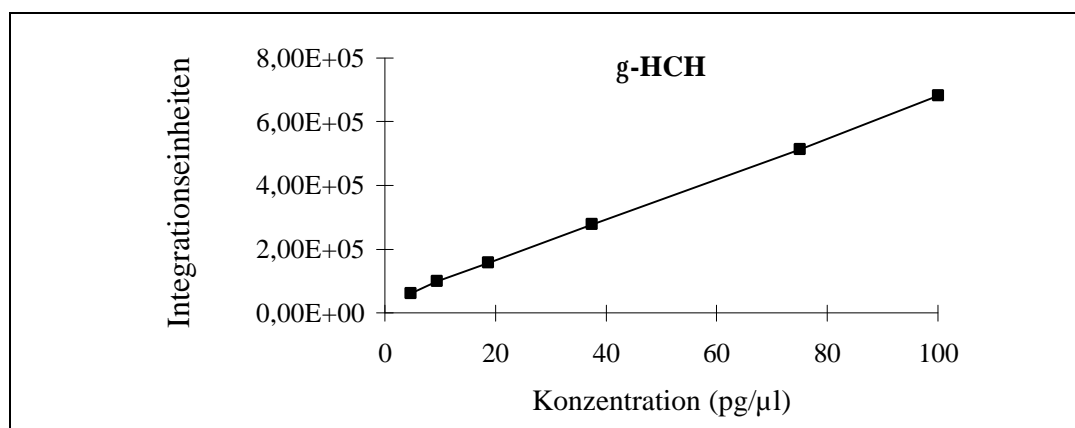


Abb. 33: HRGC/ECD-Eichgerade von γ -HCH (Korrelationskoeffizient=0,9997)

Tab. 55: EPA-Minisäulenchromatographische Verteilung in % von ausgewählten COV. Elutionsmittel: 8ml *n*-Hexan (1. Fraktion) und 7 ml *n*-Hexan:DCM 1:1 (2. Fraktion)

Verbindung	COV-Verteilung * (%)			
	1,38 g SiO ₂ ** /H ₂ O 30 % H ₂ O (Gew.-%)		1,73 g SiO ₂ *** /H ₂ SO ₄ 44 % H ₂ SO _{4k} (Gew.-%)	
	1. Fraktion	2. Fraktion	1. Fraktion	2. Fraktion
C ₁₀ -C ₁₃ , 63 % Chlor	4,0 ± 1,0	93,0 ± 2,0	4,1 ± 0,9	91,0 ± 3,0
C ₁₄ -C ₁₇ , 52 % Chlor	n.n.	94,0 ± 3,0	3,0 ± 1,0	93,0 ± 1,0
Toxaphen, 61,6 % Chlor	95,0 ± 3,0	8,0 ± 3,0	90,0 ± 2,0	9,0 ± 2,0
PCT	98,3 ± 2,4	n.n.	94,7 ± 6,8	n.n.
HCB	99,3 ± 0,8	n.n.	91,8 ± 4,7	n.n.
α -HCH	n.n.	90,8 ± 1,3	n.n.	90,3 ± 2,1
β -HCH	n.n.	92,5 ± 2,1	n.n.	93,2 ± 2,1
γ -HCH	n.n.	95,3 ± 0,6	n.n.	101,3 ± 1,5
α -Chlorden	91,5 ± 1,1	n.n.	92,9 ± 2,9	n.n.
OCS	96,1 ± 0,4	n.n.	99,8 ± 0,5	n.n.
HE	n.n.	98,8 ± 1,4	z	z
α -cis-Chlordan	93,2 ± 0,7	n.n.	96,8 ± 2,3	n.n.
p,p'-DDE	90,0 ± 1,2	n.n.	99,5 ± 1,9	n.n.
Dieldrin	n.n.	94,4 ± 0,9	z	z
Endrin	n.n.	94,9 ± 0,7	z	z
β -Endosulfan	n.n.	99,1 ± 0,5	z	z
p,p'-DDD	95,0 ± 2,1	n.n.	67,9 ± 8,8	21,7 ± 2,6
p,p'-DDT	59,2 ± 2,7	41,3 ± 1,7	68,8 ± 7,6	7,3 ± 4,9
PCB 209	99,3 ± 0,4	n.n.	102,3 ± 2,5	n.n.
Mirex	100,2 ± 1,3	n.n.	95,2 ± 1,4	n.n.

* Mittelwert aus drei Messungen; n.n. nicht nachgewiesen; ** Korngröße 0,063-0,200 mm;

*** Korngröße 0,200-0,500 mm; z zersetzt

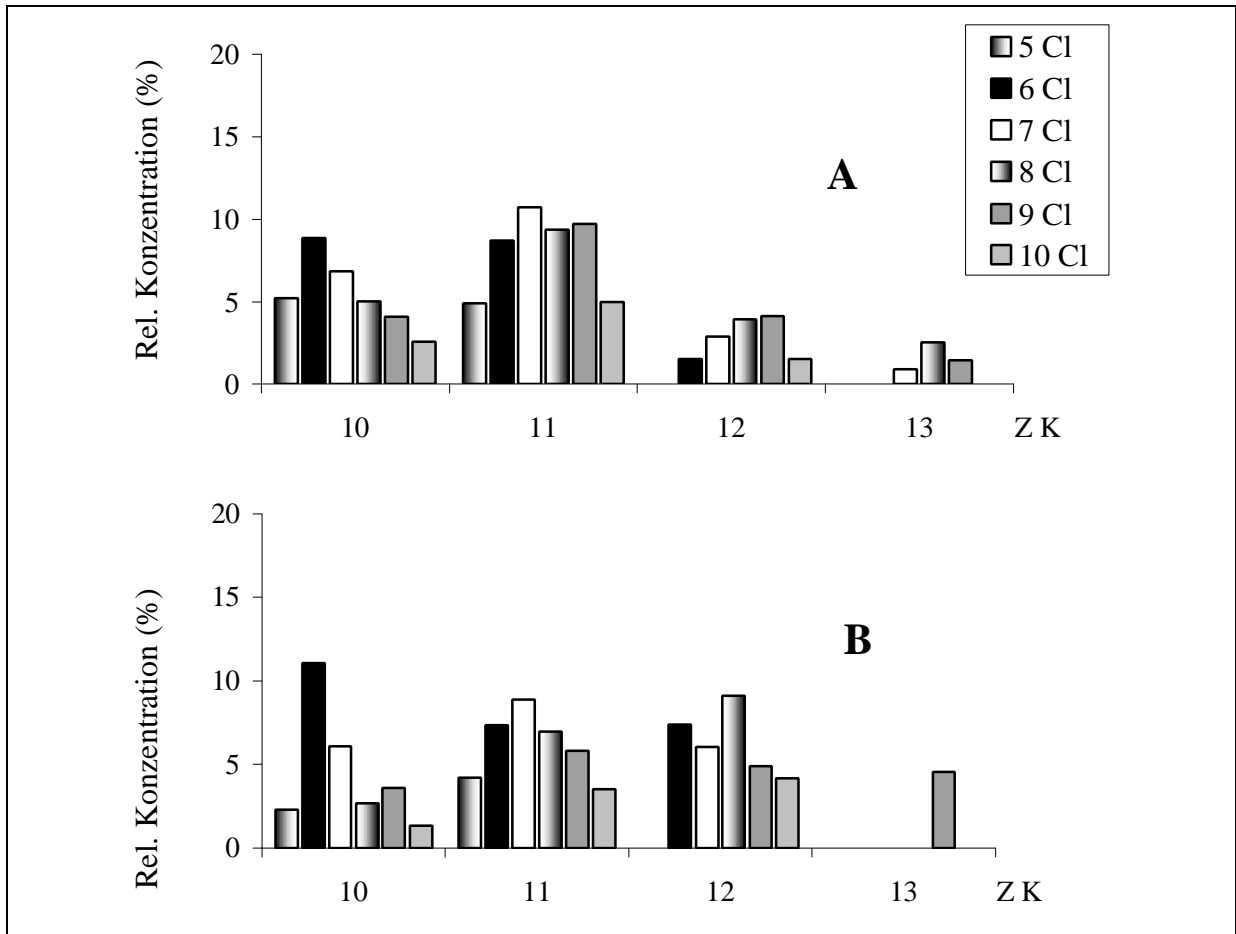


Abb. 34: Relative Konzentration in % von C₁₀-C₁₃-PCA-Komponenten in Fischproben (A) Spratte (Probe 1, Tab. 26) und Lachs (B) (Probe 10, Tab. 26) ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster. **ZK**: Zahl der Kohlenstoffatome

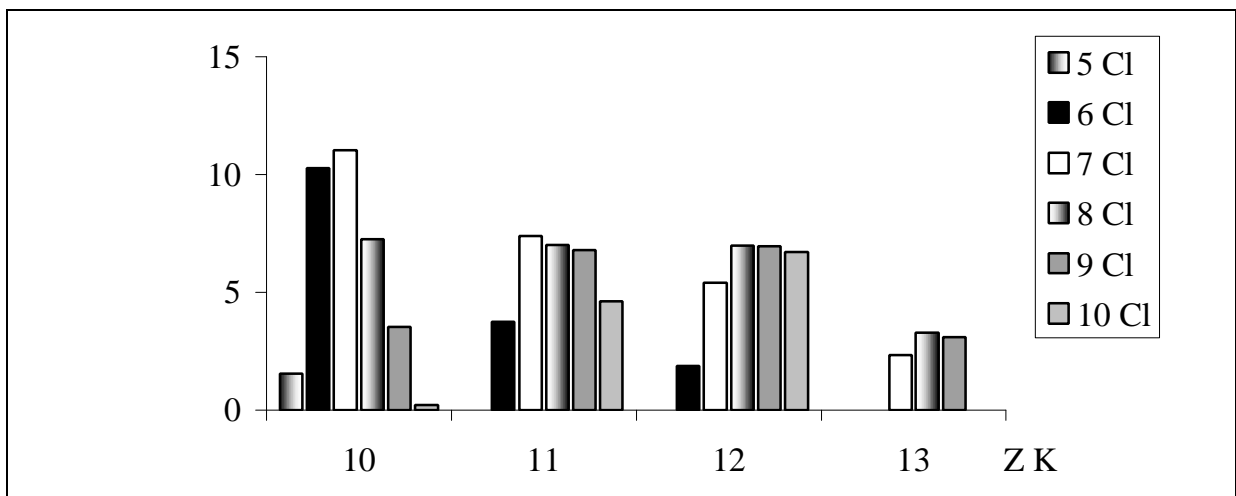


Abb. 35: Relative Konzentration in % von C₁₀-C₁₃-PCA-Komponenten in Fischfutter ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster. **ZK**: Zahl der Kohlenstoffatome

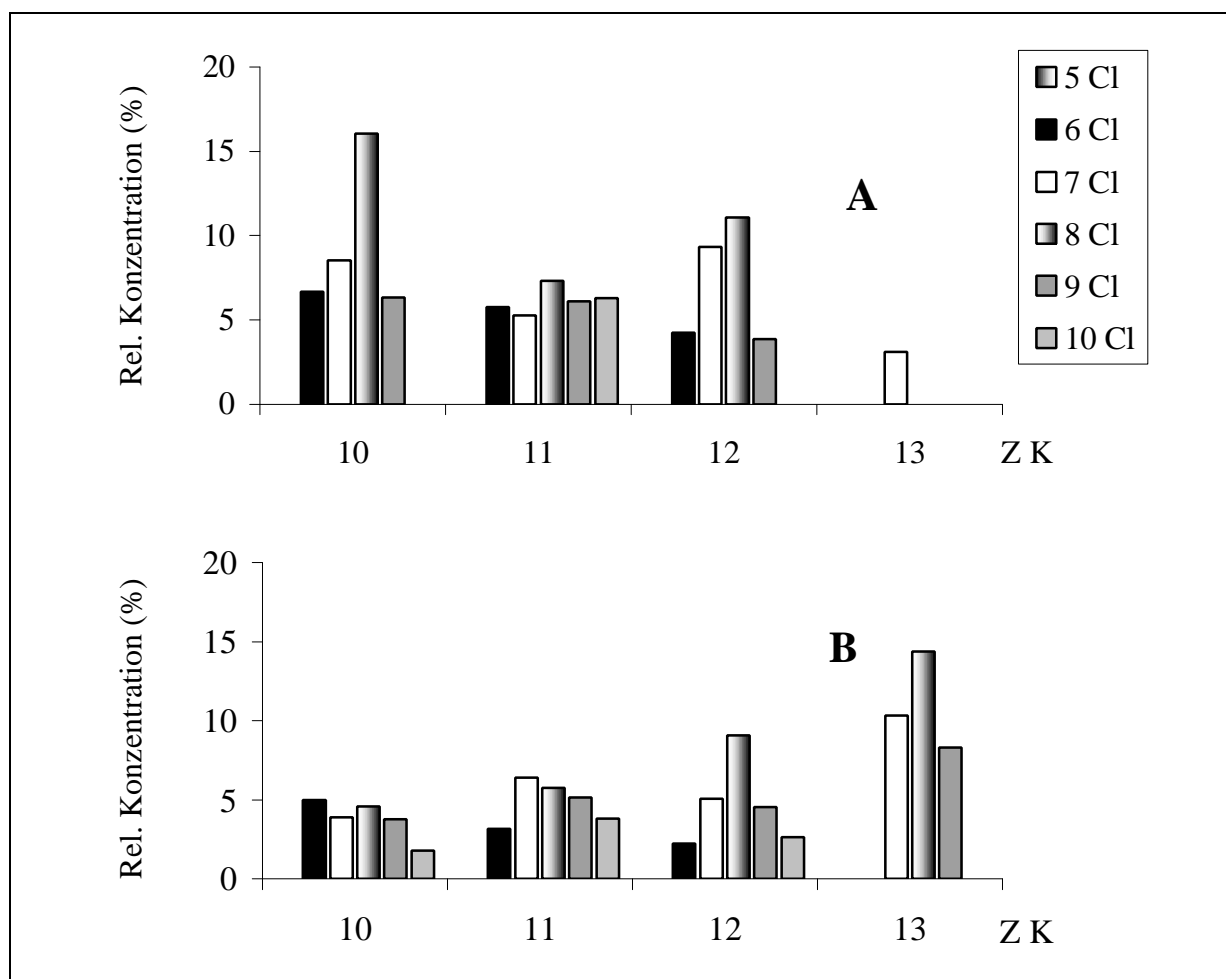


Abb. 36: Relative Konzentration in % von C₁₀-C₁₃-PCA-Komponenten in (A) Fischöl aus Island (Probe 5, Tab. 27) und (B) Lebertran aus USA (Probe 13, Tab. 28) ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster. **ZK**: Zahl der Kohlenstoffatome

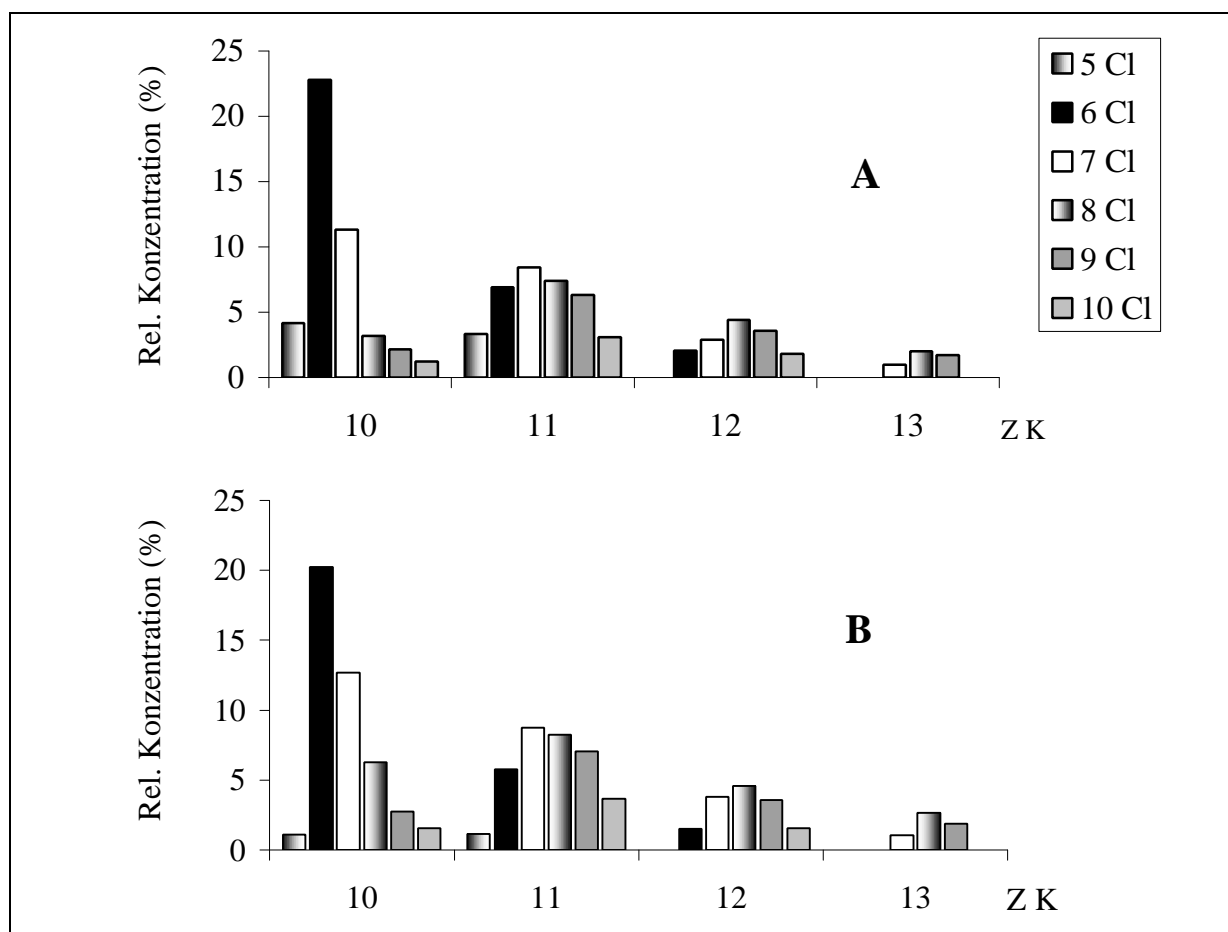


Abb. 37: Relative Konzentration in % von C₁₀-C₁₃-PCA-Komponenten in Baltischen Tellmuscheln (A) (Probe 21, Tab. 26) und Miesmuscheln (B) (Probe 22, Tab. 26) ermittelt mittels HRGC/LRMS-ECNI-SIM mit Zeitfenster. **ZK**: Zahl der Kohlenstoffatome

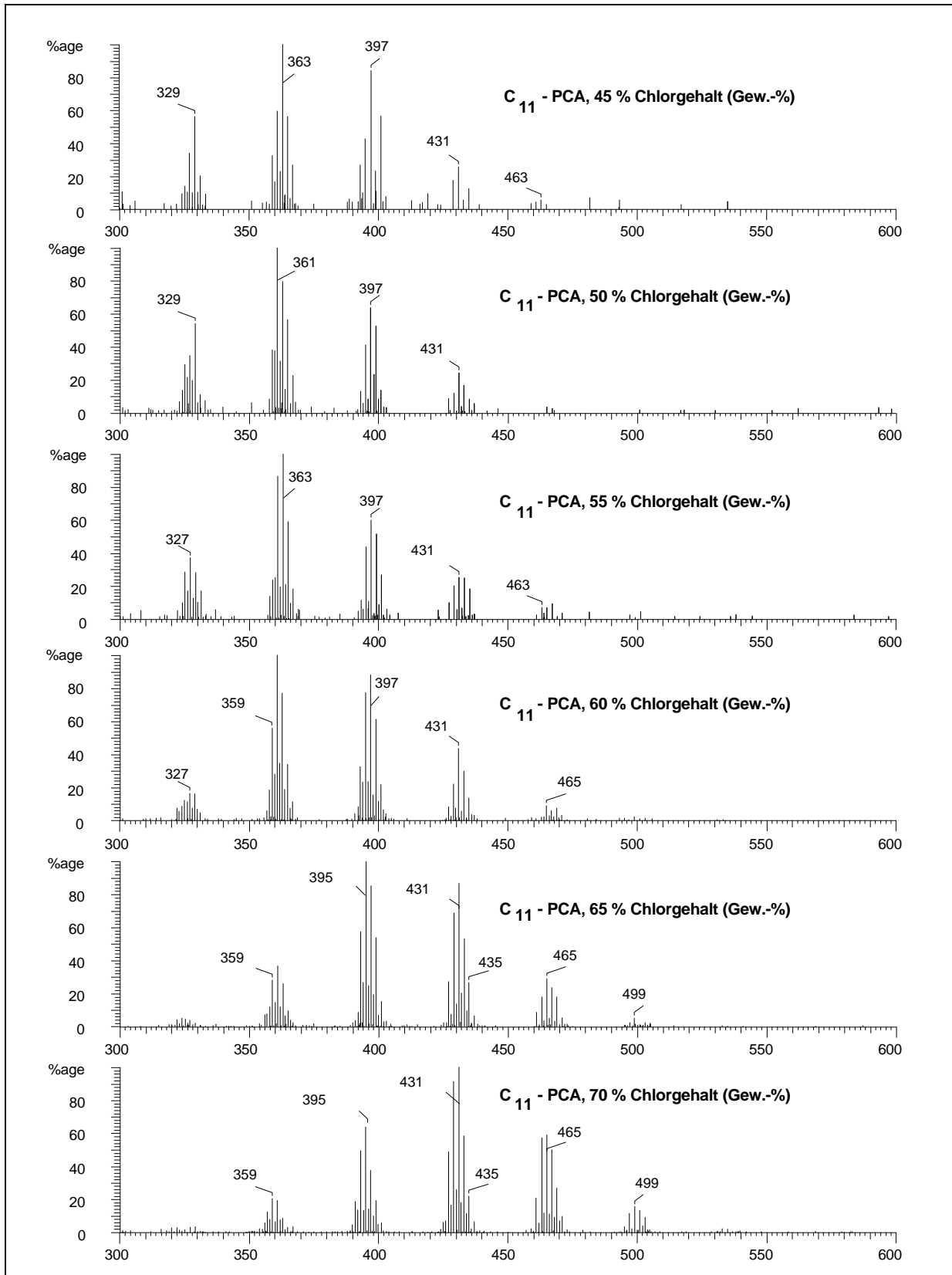


Abb. 38: SCGC/LRMS-ECNI-Massenspektren von rein synthetisierten C_{11} -PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt

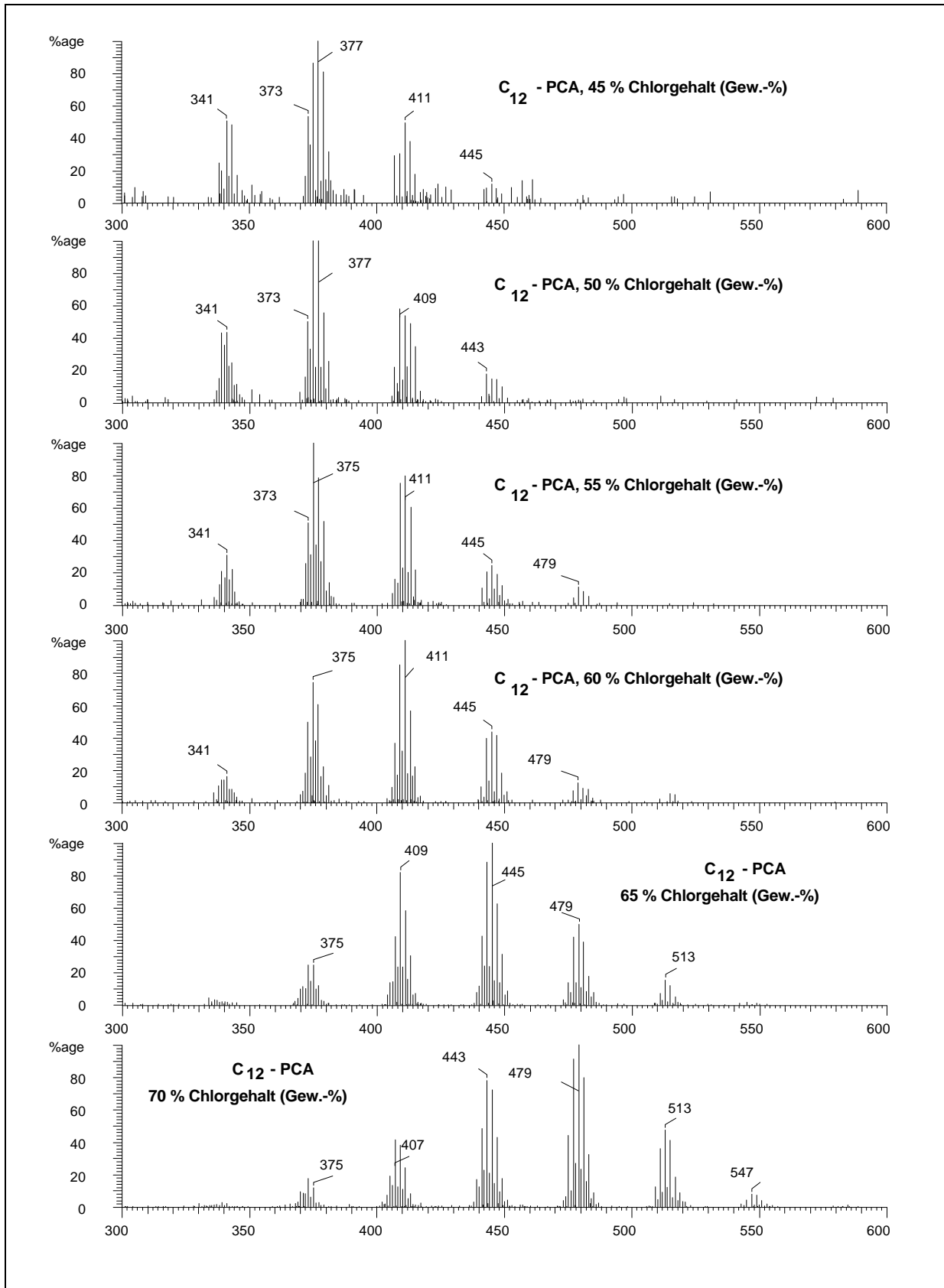


Abb. 39: SCGC/LRMS-ECNI-Massenspektren von rein synthetisierten C_{12} -PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt

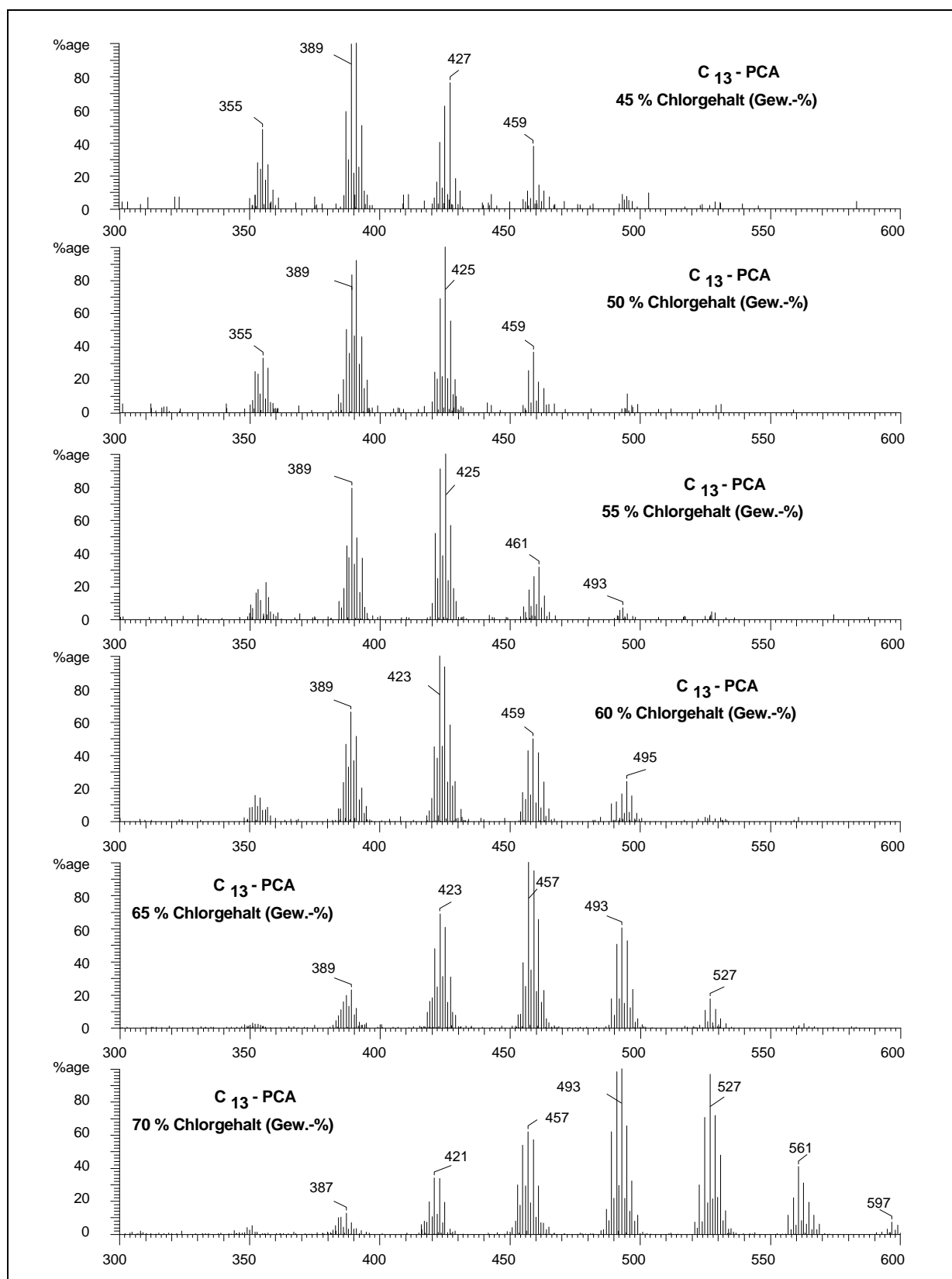


Abb. 40: SCGC/LRMS-ECNI-Massenspektren von rein synthetisiertem C_{13} -PCA mit unterschiedlichem Chlorgehalt

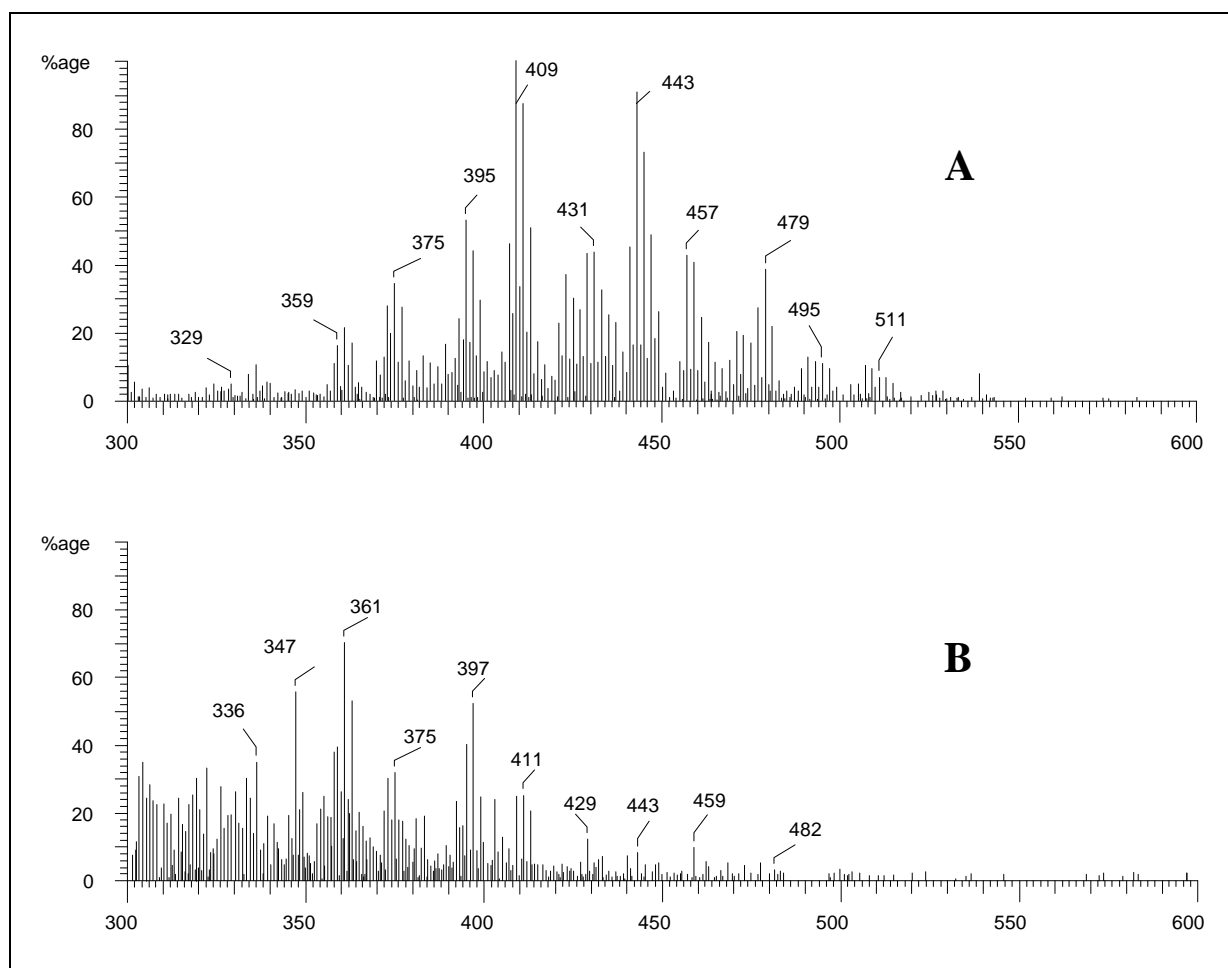


Abb. 41: Massenspektrum von C_{10} - C_{17} -PCA in Fisch: (A) Probe FE2 (Abschnitt 3.1.5) und (B) Seeteufel aus der nördlichen Nordsee (Probe 11, Tab. 26, Abschnitt 3.1.5) ermittelt mittels SCGC/LRMS-ECNI

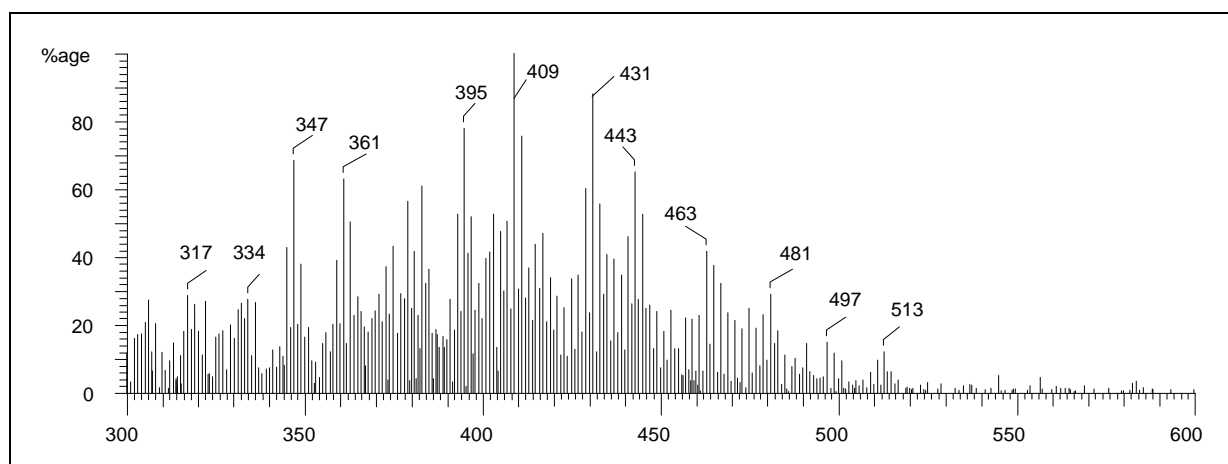


Abb. 42: Massenspektrum von C_{10} - C_{17} -PCA in Miesmuscheln (Probe 22, Tab. 26, Abschnitt 3.1.5) ermittelt mittels SCGC/LRMS-ECNI

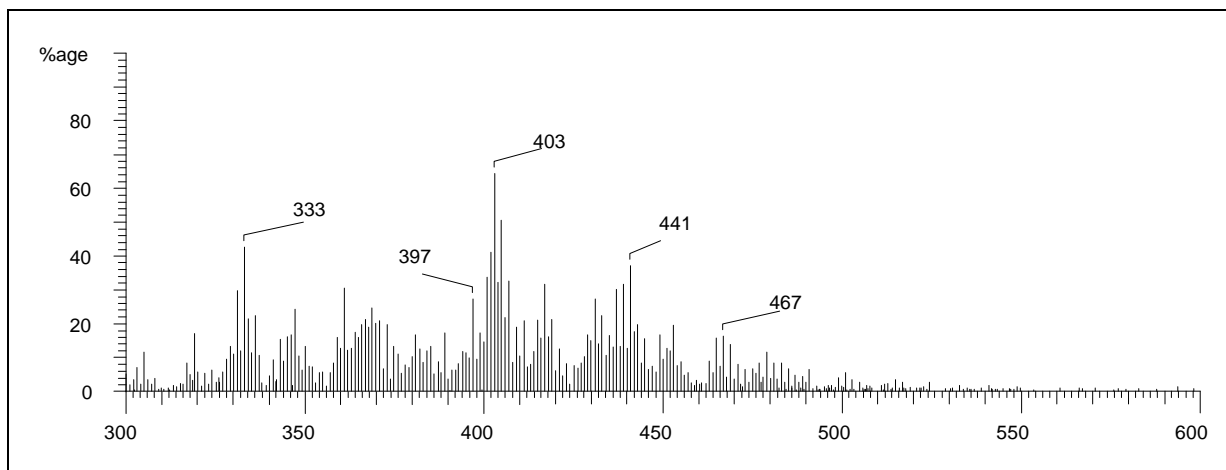


Abb. 43: Massenspektrum von C₁₀-C₁₇-PCA in Fischöl aus Deutschland (Probe 2, Tab. 27, Abschnitt 3.1.5) ermittelt mittels SCGC/LRMS-ECNI

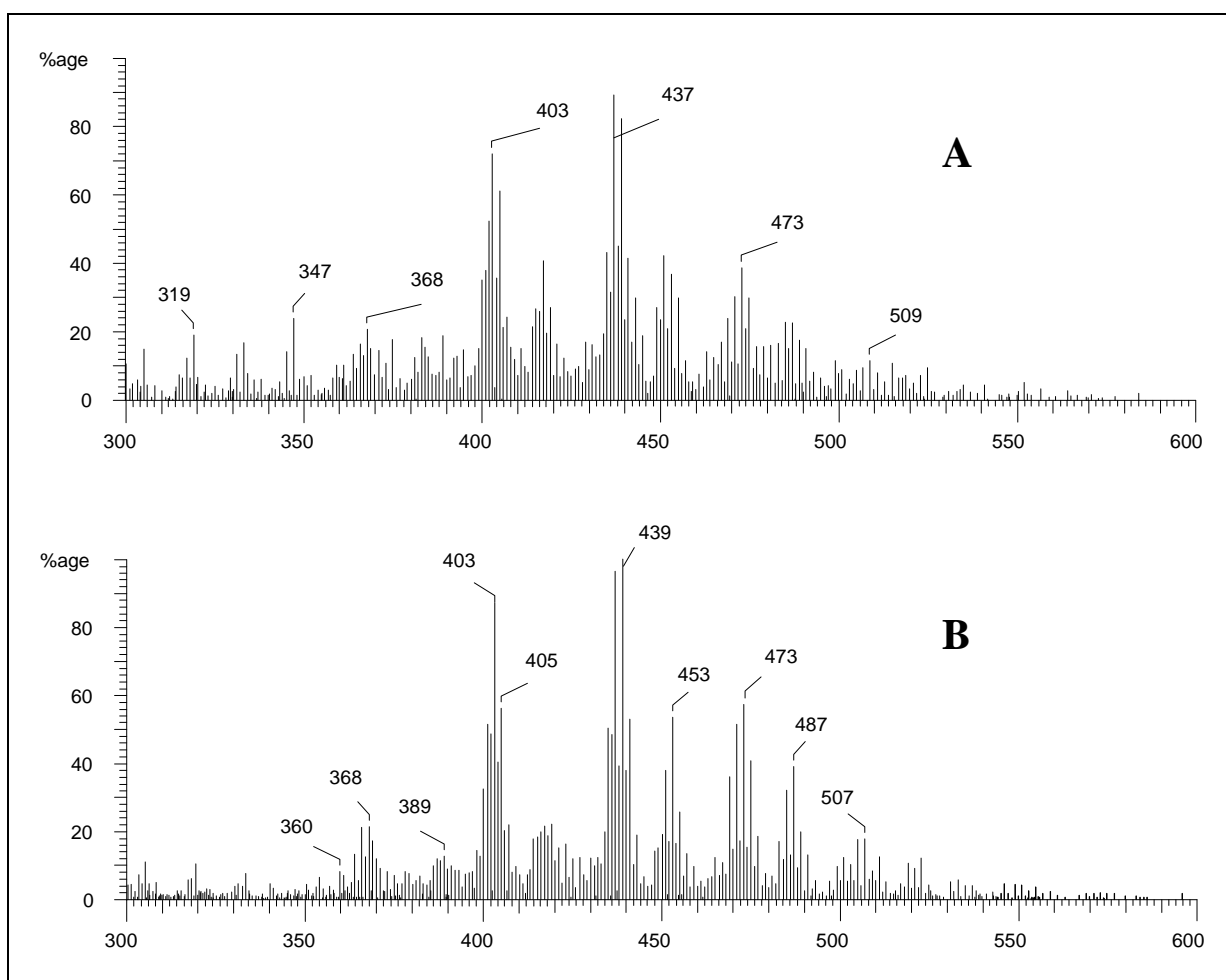


Abb. 44: Massenspektrum von C₁₀-C₁₇-PCA in Lebertran aus **(A)** Frankreich (Probe 1, Tab. 28, Abschnitt 3.1.5) und **(B)** den USA (Probe 13, Tab. 28, Abschnitt 3.1.5) ermittelt mittels SCGC/LRMS-ECNI