Analytik von prüfwertrelevanten Mineralölkohlenwasserstofffraktionen in Böden und Mineralölprodukten

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin

Stefanie Pötz

aus Limburg an der Lahn

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Naturwissenschaften

-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Szewzyk

Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Rotard

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Panne

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05.09.2007

Berlin 2007

D83

Danksagung

Ich möchte mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt

- dem Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe e.V. (FoBiG), Herrn Dr. Tin Win (BAM) sowie dem Umweltbundesamt für die Bereitstellung des interessanten Themas und die Teilfinanzierung der Stelle
- meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Rotard (TU Berlin), für die Betreuung der externen Dissertation
- Herrn Prof. Dr. Ulrich Panne (BAM, Humboldt-Universität Berlin) für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens
- Herrn Dr. Matthias Koch (BAM) für die fachliche Betreuung und Unterstützung der Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft und die hervorragende Betreuung
- Frau Prof. Dr. Irene Nehls (BAM) für ihre wohlwollenden Anregungen und ihre stete Unterstützung
- allen Kolleginnen und Kollegen aus der Fachgruppe I.2 der BAM, besonders aus der Arbeitsgruppe Koch, für das angenehme Arbeitsklima
- Christian Jung und Sebastian Hein für das bereitwillige Zurverfügungstellen ihrer GC-MS-Geräte
- Thomas Sommerfeld für seine Arbeiten im Rahmen seiner Tätigkeit als Praktikant und als studentische Hilfskraft
- Almuth, Robert, Martin und Olaf, für die schöne Stimmung in unserem Doktorand-Innenbüro
- Sjak de Koning, Monika Gumpendobler und Peter H. Tablack von der Firma LECO für die Ermöglichung der GC×GC-FID- und GC×GC-TOF-MS-Messungen
- Ganz besonders meinen Eltern für die finanzielle und auch sonstige Unterstützung während meines Studiums, ohne die ich nicht weit gekommen wäre...
- allen lieben Menschen, die mir wichtig sind und die mir Unterstützung in verschiedensten Formen haben zukommen lassen, wie Nina, Anne, Sonja oder Thomas, um nur einige zu nennen. Besonders danke ich Birte für ihre Geduld und ihr Verständnis!

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind.

Berlin, den 28. Juni 2007

Stefanie Pötz

Kurzzusammenfassung

Bodenkontaminationen mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) stellen durch die Toxizität ihrer Verbindungen und ihre große Verbreitung ein enormes Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt dar. Die Gefährdungseinschätzung sowie der Umgang mit Kontaminationen ist in Deutschland seit 1999 für eine Vielzahl von Substanzen in der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) geregelt. Diese sieht für MKW-Kontaminationen trotz ihrer großen Relevanz bisher keine Regelung vor. Im Rahmen eines Umweltforschungsplanprojekts des Umweltbundesamts erfolgte im Zeitraum 2003 - 2006 durch das Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe (FoBiG) eine Bewertung von MKW für den Direktpfad Boden – Mensch entsprechend den Richtlinien der BBodSchV. Es wurden sieben Mineralölkohlenwasserstofffraktionen als Prüfwertparameter ausgewählt, die in Aliphaten und Aromaten unterteilt sind und unterschiedliche Siedebereiche umfassen (AL1, AL2, AL3, AL4, AR1, AR2, AR3). Die Fraktionen sollen mit Prüfwerten von 20 - 700 mg/kg Boden belegt werden. Die neuen MKW-Parameter machen eine Entwicklung neuer empfindlicher und zuverlässiger Analysemethoden im Umweltanalytikbereich notwendig. Das Umweltforschungsplanprojekt sah eine Methodenentwicklung für die MKW-Prüfwert-Analytik vor, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) übernommen wurde und Gegenstand dieser Arbeit ist.

In der vorliegenden Dissertation wurden zwei Analysemethoden zur Quantifizierung der neuen MKW-Prüfwertfraktionsparameter entwickelt sowie ein dritter Methodenansatz auf seine Eignung überprüft. Methode 1, die als Referenzmethode für die Untersuchungen eingesetzt wurde, arbeitet mit einer präparativen Säulenchromatographie an Kieselgel zur Aliphaten- und Aromatentrennung und einer Bestimmung der Siedefraktionen über Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID). Eine Optimierung der Säulenchromatographie erfolgte hinsichtlich der Adsorbensart, Adsorbensmenge, Adsorbensaktivität und der Art und Menge der Elutionsmittel. Die Methode wurde validiert und an Böden und Mineralölen getestet. Die Nachweisgrenzen der Methode sind im Hinblick auf den Prüfwertvorschlag für die Fraktion AL1 problematisch.

Methode 2 ist eine umfassende mehrdimensionale gaschromatographische Methode mit Flammenionisationsdetektion (GC×GC-FID). Sie kann in orthogonaler Arbeitsweise sowohl Aliphaten und Aromaten als auch Siedefraktionen analytisch trennen. Die Eignung der

GC×GC-FID zur Quantifizierung der Fraktionen wurde nach erfolgter Methodenoptimierung über GC×GC gekoppelt an ein Flugzeitmassenspektrometer (GC×GC-TOF-MS) an Mineralölprodukten überprüft und die Nachweisgrenzen bestimmt. Methode 2 erreicht im Vergleich zu Methode 1 um eine Größenordnung niedrigere Nachweisgrenzen. Die Vergleichbarkeit der mit Methode 1 und 2 bestimmten Fraktionsgehalte von Mineralölen wurde mittels F- und t-Test überprüft. Es konnte für die beiden Methoden keine systematischen Abweichungen nachgewiesen werden.

Der dritte Analysenansatz versucht, die MKW-Fraktionen anhand einzelner typischer Fragment- oder Molekülionmassen bzw. deren Kombinationen über GC-MS im Selective Ion Monitoring-Modus zu bestimmen. Hier sollte an den Literaturspektren überprüft werden, ob sich für die Analyten einer Prüfwertfraktion gemeinsame Fragmentionenmassen (Aliphaten) oder Molekülionenmassen (Aromaten) finden lassen, über die eine Summenbestimmung vorgenommen werden kann. Es zeigte sich, dass eine sichere Identifizierung über gemeinsame Massen nur für die aromatischen Fraktionen möglich ist. Eine abgesicherte Quantifizierung ist aufgrund von unterschiedlichen Responsefaktoren nicht möglich, die Methode ist deshalb nicht zur Bestimmung der MKW-Prüfwertparameter geeignet.

Abstract

Soil contaminations with petroleum hydrocarbons (MKW) are a considerable risk for humans and the environment due to their toxicity and their enormeous circulation. The risk assessment and handling of contamination sites has been regulated in Germany since 1999 by Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV). However, there is no regulation for MKW until today. An assessment of MKW for direct contact with humans was carried out by Research and Advisory Institute for Hazardous Substances (FoBiG) within an Umweltforschungsplan project of the Federal Environment Agency. Seven petroleum hydrocarbon fractions have been provided with test threshold levels differing in aliphatic and aromatic fractions and boiling ranges (AL1, AL2, AL3, AL4, AR1, AR2, AR3). The fractions are going to be assigned with test threshold levels between 20 and 700 mg/kg soil. The new MKW test thresholds parameters require new robust and sensitive analytical methods in environmental analysis. Their development was also part of the Umweltforschungsplan project and it was put in hand of the Federal Institute for Material Research and Testing. The results of the method development for MKW test threshold fractions are the main objective of this work.

In this thesis, two analytical methods for the determination of MKW test threshold parameters have been developed and the practicability of another method attempt was investigated. Method 1, wich was used as a reference method in the investigations, works with preparative column chromatography with silica gel for separation of aliphatics and aromatics and determination of boiling point ranges by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). An optimization of the fractionation was achieved concerning the type and amount of adsorbens material, the activity of the adsorbent and the type and amount of the eluting solvents. Method 1 was validated and tested with soils and mineral oils. In case of fraction AL1 the detection limit of the method is not adequate for the observation of the test threshold value.

Method 2 is a comprehensive multidimensional gas chromatographical method with flame ionization detection (GC×GC-FID). Working in orthogonal way it achieves separation of aliphatics and aromatics on the one hand and separation of boiling point ranges on the other hand within one analytical separation. After optimization with GC×GC coupled with time of flight mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS) the aplicability of method 2 for determination of MKW-fractions was tested with different mineral oils. Detection limits have been deter-

mined, which are about one order of magnitude lower compared with the detection limits of method 1. The comparability of the fraction results of mineral oils achieved by method 1 and 2 has been tested by F- and t-test. For both methods there was no proof for systematic differences.

The third method attempt tries to determine the MKW-fractions by typical single fragment or molecule ion masses or their combinations with GC coupled with mass spectrometry (GC-MS) in selective ion monitoring modus. It was shown, that a secure quantification of all fractions is not possible. This method attempt can not be used for determination of the MKW threshold parameters.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung und Zielstellung 1

II Grundlagen 3

1 Mineralölkohlenwasserstoffe 3

1.1 Strukturchemische Einteilung von Kohlenwasserstoffen 3

1.2 Entstehung und Vorkommen von MKW 5

1.3 Herstellung und Klassifizierung von Mineralölprodukten 7

2 MKW im Boden 10

2.1 Abiotische Verluste 11

2.2 Biogener Abbau 11

2.3 Hintergrundbelastung durch biogene Kohlenwasserstoffe 13

2.4 Gesetzliche Regelungen für MKW im Boden 13

3 Bewertung von MKW-Kontaminationen und Ableitung von Prüfwerten 15

3.1 Bewertungsstrategien für MKW 15

3.2 Toxikologisch sinnvolle MKW-Fraktionen 17

3.2.1 Physiko-chemische Eigenschaften der Fraktionen 17

3.2.2 MKW-Fraktionen nach FoBiG 20

4 Analytik von Mineralölkohlenwasserstofffraktionen 21

4.1 Analytik des Summenparameters C_{10} - C_{40} 21

4.2 Extraktion von MKW 22

4.3 Clean-up und Fraktionierung 23

4.4 Methoden zur analytischen Bestimmung von MKW-Fraktionen 25

4.4.1 Bestimmung von MKW-Fraktionen mittels präparativer Aliphaten/Aromaten-Trennung und GC-FID 25

4.4.2 Bestimmung von MKW-Fraktionen mittels umfassender multidimensionaler GC-FID (GC×GC-FID) 26

4.4.3 Bestimmung von MKW-Fraktionen mittels GC-MS 30

III Experimenteller Teil 34

1 Herstellung von Lösungen 34

1.1 Herstellung von Stammlösungen 34

1.2 Herstellung von Standardlösungen 36

2 Böden und Präparation 36

2.1 Verwendete Böden 36

2.2 Dotierung der Böden 37

3 Optimierte Verfahren 37
3.1 Extraktion 37
3.2 Fraktionierung 37
3.3 GC-FID 38
3.4 GC×GC-FID, GC×GC-TOF-MS 38
3.5 GC-MS 39

IV Ergebnisse 40
1 Toxikologische Bewertung der Mineralölkohlenwasserstofffraktionen 40
1.1 Prüfwertableitung für die MKW-Fraktionsparameter 41
2 Bestimmung von MKW-Prüfwertfraktionen mit GC-FID (Methode 1) 44
2.1 Methodenoptimierung 44
2.1.1 Handhabung der Proben 44
2.1.2 Extraktion 45
2.1.3 Trennung von Aliphaten und Aromaten über Säulenchromatographie 48
2.1.4 Gaschromatographische Bedingungen 56
2.1.5 Kalibrierung und Auswertung 60
2.1.6 Zusammenfassung 65
2.2 Validierung des Verfahrens 66
2.2.1 Charakterisierung des Prüfverfahrens 66
2.2.2 Vergleich mit Qualitätsanforderungen (Prüfwerten) 71
2.3 Bestimmung der Prüfwertfraktionen in Böden 72
2.3.1 MKW-Hintergrundbelastung in den Prüfwertfraktionen 72
2.3.2 MKW-Fraktionsgehalte in verschiedenen Spreewaldböden 72
2.4 Bestimmung der Prüfwertfraktionen in Mineralölprodukten 76
2.4.1 Benzin Super 76
2.4.2 Kerosin Jet A-1 78
2.4.3 Diesel 80
3 Bestimmung von MKW-Prüfwertfraktionen mit GC×GC-FID (Methode 2) 82
3.1 Methodenoptimierung 82
3.1.1 Optimierung der GC-Parameter 82
3.1.2 Wiederholbarkeit der Retentionszeiten 84
3.1.3 Bestimmung der Fraktionsgrenzen mittels GC×GC-TOF-MS 84
3.1.4 Übertragung der Fraktionsgrenzen auf die GC×GC-FID 87
3.2 Quantifizierung von Siedefraktionen 87
3.3 Kalibrierung und Auswertung 88

3.4 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen 89
3.5 Quantifizierung der MKW-Prüfwertfraktionen in Mineralölen 90
3.5.1 Automotorenbenzin Super 90
3.5.2 Kerosin Jet A-1 91
3.6 Vergleichbarkeit der Ergebnisse 92
4 Bestimmung der MKW-Prüfwertfraktionen mittels GC-MS 95
4.1 Separate Bestimmung von Aliphaten über SIM 95
4.1.1 Intensitätsverteilung der Fragmente in AL1 96
4.2 Separate Bestimmung von Aromaten über SIM 100
V Zusammenfassung und Diskussion 104
VI Anhänge 108
1 Materialien und Geräte 108
1.1 Lösemittel 108
1.2 Chemikalien 108
1.3 Böden und Sedimente 108
2 Standardverfahren 113
3 Physiko-chemische Eigenschaften der MKW-Fraktionen 115
4 Zusammensetzung von MKW-Gemischen 116
4.1 Benzingemische 116
4.1.1 Automotorenbenzin 116
4.2 Mitteldestillate 118
4.2.1 Diesel 118
4.2.2 Kerosin 119
4.2.3 Heizöl (No. 2 fuel oil) 120
VII Literaturverzeichnis 122

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele von Kohlenwasserstoffverbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen 4

Abbildung 2: Die Entstehung von Erdöl und Erdgas nach der biogenetischen Theorie 5

Abbildung 3: Verteilung der Weltölreserven in Prozentangaben, Stand 2005 [14] 6

Abbildung 4: Raffinerieströme und Hauptproduktlinien für MKW-Gemische [17] 7

Abbildung 5: Korrelation zwischen tatsächlicher und äquivalenter Kohlenstoffzahl für MKW 9

Abbildung 6: Einflusspfade im Fünfphasensystem MKW / Boden / Wasser / Luft / Mikroorganismen 10

Abbildung 7: Mechanismus des biogenen Abbaus von Aliphaten 12

Abbildung 8: Strategien zur Bewertung von MKW-Kontaminationen 15

Abbildung 9: Zusammenhang von Wasserlöslichkeit S und EC-Zahl [45] 18

Abbildung 10: Zusammenhang zwischen Henry-Konstante und EC-Zahl [45] 19

Abbildung 11: Schematische Darstellung eines GC×GC-Systems (I: Injektor, M: Modulator, D: Detektor) [93] 26

Abbildung 12: Graphische Darstellung der Flächenerstellung im 3D-Chromatogramm 27

Abbildung 13: Orthogonal vermessenes GC×GC-FID-Chromatogramm einer Leichtöl-Probe [93] 30

Abbildung 14: EI-Massenspektrum von n-Decan (70 eV) 31

Abbildung 15: Niedrige und hohe Ionenserie am Beispiel des Massenspektrums von 2-Ethyltoluol (70 eV) 32

Abbildung 16: Schematische Darstellung der einzelnen Analysenschritte von Methode 1 44

Abbildung 17: Chromatogrammausschnitte von mit Benzin Super dotierten Bodenproben mit unterschiedlichen Luftkontaktzeiten vor der Extraktion 45

Abbildung 18: Vergleich der Wiederfindungen von Schütteln und

Ultraschallextraktion an mit „Benzin Super“ dotiertem SBG-Boden (Anzahl der Wiederholextraktionen: 3) 46

Abbildung 19: Vergleich der Extraktionsausbeuten an mit Benzin Super dotiertem SBG-und GGI-Proben unter Einsatz verschiedener Lösungsvermittler 47

Abbildung 20: GC-FID-Chromatogramm der SEM3-Lösung (BP-1, Länge 12 m, Filmdicke 1 µm, Durchmesser 0,32 mm; Trägergas Helium, Flussrate 5mL/min, Injektionsvolumen 3 µL) 48

Abbildung 21: Wiederfindungsraten der Aliphaten in den n-Pentan-Fraktionen der Elutionen an Florisil, Al_2O_3 und Kieselgel (Anzahl Wiederholelutionen: 3) 49

Abbildung 22: Wiederfindungsraten der Aromaten / HKW in den n-Pentan-Fraktionen der Elutionen mit Florisil, Al_2O_3 und Kieselgel (Anzahl Wiederholelutionen: 3) 50

Abbildung 23: Elutionsprofile der Alkane (blau), Alkene (gelb) und Aromaten (grün) für die Standard-Elutionen an den drei Adsorbentien Kieselgel, Florisil und Al_2O_3 51

Abbildung 24: Vergleich der Wiederfindung der Aromaten in der Aliphaten-Fraktion bei Elution an 3 g, 4 g und 5 g Al_2O_3 (Anzahl Wiederholelutionen: 3) 53

Abbildung 25: Vergleich der Wiederfindung der Aromaten in der Aliphaten-Fraktion bei Elution an 2 g, 3 g bzw. 4 g Florisil (Anzahl Wiederholelutionen: 3) 53

Abbildung 26: Vergleich der Wiederfindungen der Prüfwertfraktionen in Diesel bei Standard-Elution an KG mit 0%, 1%, 5% bzw. 10% Wassergehalt 54

Abbildung 27: Vergleich der Wiederfindung der Aromaten in der Aromaten-Fraktion bei Elution an 3 g Kieselgel mit 10 mL Dichlormethan (grün) bzw. 10 mL Toluol (blau) 56

Abbildung 28: Vergleich der Elutionsreihenfolge der Analyten aus SEM3 an einer BP-1 (rosa) bzw. BP-5 (blau) 57

Abbildung 29: Vergleich der Signalintensitäten ausgewählter Analyten in verschiedenen Lösemitteln n-Pentan (blau), Dichlormethan (orange), Toluol (grün), n-Heptan (rot) bei 40 °C 58

Abbildung 30: Vergleich der Signalintensitäten ausgewählter Analyten in Dichlormethan bei den Injektionstemperaturen 0 °C (blau), 10 °C (orange), 20 °C (grün), 30 °C (rot) und 40 °C (weiß) 60

Abbildung 31: Problematik der Bestimmung der Fraktionsgrenzen über die Originalretentionszeiten der Markersubstanzen am Beispiel von AL1 und den Markern n-Hexan und n-Octan 61

Abbildung 32: Integration der Prüfwertfraktionen am Beispiel des Chromatogramms der Aliphaten-Fraktion von Benzin Super 62

Abbildung 33: GC-FID-Chromatogramme zwei verschiedener Chargen n-Pentan von Baker (blau, rot) 64

Abbildung 34: GC-FID-Chromatogramme von n-Pentan (Merck) ohne (blau) und mit (rot) Clean-up an Kieselgel 64

Abbildung 35: Schema der optimierten Verfahrendsschritte von Methode 1 65

Abbildung 36: Chromatogramme von Aliphaten (blau)- und Aromaten-Fraktionen (rot) von Benzin Super 3 76

Abbildung 37: Chromatogramme von Aliphaten (blau)- und Aromaten (rot)-Fraktionen von Kerosin Jet A-1 3 79

Abbildung 38: Chromatogramme von Aliphaten- und Aromaten-Fraktion von Diesel 3 (c = 80,19 mg/mL) 80

Abbildung 39: GC×GC-FID-Chromatogramme von Benzin Super an einer Carbowax- (oben) und einer VF-17-Säule (unten) in 2. Dimension 83

Abbildung 40: GC×GC-TOF-MS-Chromatogramme der Massenspuren 57, 55, 138 von Benzin Super 85

Abbildung 41: GC×GC-TOF-MS-Chromatogramme m/z = 120, 134, 148 (Benzin Super) 86

Abbildung 42: GC×GC-TOF-MS-Chromatogramm m/z = 154 (Benzin Super) 87

Abbildung 43: GC×GC-FID-Chromatogramm von Benzin Super mit eingezeichneten Retentionszeitgrenzen 88

Abbildung 44: GC×GC-FID-Chromatogramm von Benzin Super (c = 3,08 mg/mL) 90

Abbildung 45: GC×GC-FID-Chromatogramm von Kerosin Jet A-1 (c = 3,15 mg/mL) 91

Abbildung 46: gemittelte Massen-Intensitäten für die 6 häufigsten Fragmente für n-/iso-Alkane, cyclo-Alkane, mono-Alkene und die drei Gruppen zusammen 97
Abbildung 47: gemittelte Massen-Intensitäten der Kombinationen der 2 - 6 häufigsten Fragmente in AL1 98
Abbildung 48: Responsefaktoren ausgewählter C3-Aromaten, bestimmt mit GC-MS-SIM 120 und GC-FID (Flächen bezogen auf Cumol) 102
Abbildung 49: Schema eines MKW-Analysenkonzepts 106

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung von Kohlenwasserstoffen 4

Tabelle 2: Charakterisierung von Mineralölprodukten 8

Tabelle 3: MKW-Prüfwertparameter für den Direktpfad Boden - Mensch 20

Tabelle 4: MKW-Extraktionsmethoden für Böden und Sedimente 22

Tabelle 5: Zusammensetzung der Modellösung RTW 34

Tabelle 6: Zusammensetzung der Modellösung SEM3 34

Tabelle 7: Zusammensetzung der Modellösung C3-Benzole 35

Tabelle 8: Chemische und physiko-chemische Eigenschaften des Acker- und Grünlandbodens 36

Tabelle 9: GC-FID-Methode 38

Tabelle 10: GC×GC-FID-Methode 38

Tabelle 11: Toxikologische Bewertung der aliphatischen und aromatischen Fraktionen [11] 41

Tabelle 12: Nutzungsszenarien und Aufnahmepfade [119] 41

Tabelle 13: Prüfwerte der sieben MKW-Fraktionen für die vier Nutzungsszenarien 43

Tabelle 14: Oberfläche, Dichte und Porengröße von Kieselgel, Florisil und Al_2O_3 52

Tabelle 15: Wiederfindungen der Aromaten in der Aliphaten-Fraktion Elution an Kieselgel mit 1, 5, 10% Wassergehalt 55

Tabelle 16: Physikalische Kenndaten ausgewählter Lösemittel [99] 59

Tabelle 17: Integrationsgrenzen der MKW-Prüfwertfraktionen 62

Tabelle 18: Kalibriersubstanzen für die sieben MKW-Fraktionen 63

Tabelle 19: Wiederhol-Messpräzision der Bestimmung der MKW-Fraktionen nach Methode 1 67

Tabelle 20: Wiederhol- und Vergleichs-Methodenpräzision der Bestimmung der MKW-Fraktionen nach Methode 1 67

Tabelle 21: Kenngrößen der Kalibrierfunktionen der Prüfwertparameter 68

Tabelle 22: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach Kalibriergeradenmethode 69

Tabelle 23: Nachweis- und Erfassungsgrenzen nach Leerwertmethode 70
Tabelle 24: Bestimmungsgrenzen nach Leerwertmethode, Schnellschätzung 70
Tabelle 25: Vergleich der Bereichsgrenzen mit den Prüfwerten 71
Tabelle 26: Konzentrationen der MKW-Prüfwertfraktionen des Acker- und Grünlandbodens 72
Tabelle 27: Beschreibung der Probenahmestellen im Biosphärenreservat Spreewald 73
Tabelle 28: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Waldboden GwaI“ 73
Tabelle 29: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Ackerboden GAI“ 74
Tabelle 30: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Wiesenboden GWI“ 74
Tabelle 31: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Gewerbegebiet GGI“ 75
Tabelle 32: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Benzin Super 1, 2, 3 77
Tabelle 33: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in drei verschiedenen Benzin Super 78
Tabelle 34: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Kerosin Jet A-1 1, 2, 3 79
Tabelle 35: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Diesel 1, 2, 3 81
Tabelle 36: Wiederholbarkeit der Retentionszeiten der RTW-Lösung in der GC×GC 84
Tabelle 37: Siedebereichsgrenzeretentionszeiten in der GC×GC-FID 88
Tabelle 38: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die GC×GC-FID-Bestimmung der MKW-Fraktionen nach der Kalibriergeradenmethode 89
Tabelle 39: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die GC×GC-FID-Bestimmung der MKW-Fraktionen nach der Leerwertmethode 89
Tabelle 40: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Benzin Super 4 und 5 91
Tabelle 41: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Kerosin Jet A-1 4 und 5 92
Tabelle 42: F-Werte für die Fraktionsgehalte in Benzin Super und Kerosin Jet A-1 93
Tabelle 43: t-Prüfgrößen für die Fraktionsgehalte in Benzin Super und Kerosin Jet A-1 94

Tabelle 44: Zusammensetzung der möglichen Verbindungen in AL1 95
Tabelle 45: Intensitäten der zwölf aliphatischen Fragmentmassen in den Spektren von Benzol und Toluol 98
Tabelle 46: Responsefaktoren der Aliphaten in SEM3 im SCAN-Modus, n = 3 99
Tabelle 47: Mögliche Verbindungen in AR1 mit Molekülionen und Hauptmassenfragmenten 101
Tabelle 48: Absolute Intensitäten aller Fragmente mit Molekülionenmassen in den Verbindungen aus AR1 101
Tabelle VI.1: Lösemittel 108
Tabelle VI.2: Chemikalien 108
Tabelle VI.3: physiko-chemische Daten zum Boden „SBG“, Schmallenberg, Sauerland 108
Tabelle VI.4: physiko-chemische Daten zum Boden „GGI“, Raddusch, Spreewald 109
Tabelle VI.5: Standardsubstanzen 110
Tabelle VI.6: Geräte und Geräteeinstellungen 112
Tabelle VI.7: Methode 1: GC-FID kombiniert mit Säulenchromatographie an Kieselgel 113
Tabelle VI.8: Methode 2: GC×GC-FID bzw. TOF-MS 113
Tabelle VI.9: Methode 3: GC-MS-Bedingungen 114
Tabelle VI.10: Extraktion 114
Tabelle VI.11: Physiko-chemische und umweltchemische Parameter für aromatische Fraktionen 115
Tabelle VI.12: Physiko-chemische und umweltchemische Parameter für aliphatische Fraktionen 115
Tabelle VI.13: Zusammensetzung von Automotorenbenzin (Normal) nach DGMK (2003) 116
Tabelle VI.14: Zusammensetzung von Automotorenbenzin (Super) nach DGMK (2003) 116
Tabelle VI.15: Zusammensetzung von Automotorenbenzin (Super plus) nach DGMK (2003) 117
Tabelle VI.16: Zusammensetzung von Automotorenbenzin nach TPHCWG (1998b) 117

Tabelle VI.17: chemisch-physikalische Eigenschaften von Automotorenbenzin 117
Tabelle VI.18: Zusammensetzung von Diesel nach DGMK (2002; 2004) 118
Tabelle VI.19: Zusammensetzung von Diesel nach TPHCWG (1998b) 118
Tabelle VI.20: chemisch-physikalische Eigenschaften von Diesel 119
Tabelle VI.21: Zusammensetzung von Kerosin nach TPHCWG (1998b) 119
Tabelle VI.22: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Kerosin 120
Tabelle VI.23: Zusammensetzung von Heizöl nach TPHCWG (1998b) 120
Tabelle VI.24: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Heizöl 121

Abkürzungsverzeichnis

amu	Atommasseeinheit (engl.*:* atomic mass unit)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Benz	Benzol
BG	Bestimmungsgrenze
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
Bu	Butyl
BWI	Bodenwert I
Cy	cyclo
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DIW	Deionisiertes Wasser
EC	Äquivalentkohlenstoffzahl
EG	Erfassungsgrenze
Et	Ethyl
EU	Europäische Union
FID	Flammenionisationsdetektor
FoBiG	Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe e.V. Freiburg
GC	Gaschromatographie
GC×GC	multidimensionale umfassende Gaschromatographie
Konz	Konzentration
MaDeP	Massachusetts Department for Environmental Protextion
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Me	Methyl
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe

min	Minute
MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
m/z	Masse - zu - Ladungsverhältnis
NG	Nachweisgrenze
PAK	Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
Prop	Propyl
psi	Pounds per Square Inch (1 psi = 6894,757 Pa)
RTW	Retention time window
SIM	Selective Ion Monitoring
S/N	Signal/Noise(-ratio) (Signal/Rausch(-verhältnis))
s	Sekunde
STABW	Standardabweichung
TS, TG	Trockensubstanz, Trockengewicht
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometrie
TPHCWG	Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group
TRD	tolarable daily intake, tolarierbare tägliche resorbierte Dosis
UBA	Umweltbundesamt
US	Ultraschall
UFOPlan	Umweltforschungsplan
WF	Wiederfindung

I Einleitung und Zielstellung

Kontaminationen mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) stellen hinsichtlich von Häufigkeit sowie Ausmaß der kontaminierten Flächen die bedeutendsten Schadensfälle und Bodenaltlasten in den heutigen Industriestaaten dar [1-3]. Die Kontaminationen können während des Abfüllens und Lagerns von MKW-Gemischen in Tankanlagen, untererdigen Heizöltanks oder auf Flugplätzen, während des Transports über Pipelines und Tanklaster sowie bei der Wartung von Fahrzeugen und anderen Maschinen entstehen. Weitere Ursachen sind unsachgerecht und unrechtmäßig erfolgte Entsorgungen von MKW-Gemischen.

Der Hauptanteil der Schadensfälle wird durch Rohöl, Heizöl und Ottokraftstoffe verursacht [3]. Das Ausmaß an MKW-Schadensfällen korreliert mit der Vorrangstellung von Mineralölprodukten innerhalb der Gruppe der primären Energieträger. Im Jahr 2003 wurden zur Deckung des Energiebedarfs in Deutschland 36% Mineralölprodukte, 23% Naturgas, 14% Steinkohle und 11% Braunkohle eingesetzt [4]. Trotz der fortschreitenden Entwicklung auf dem Feld erneuerbarer Energien und Energietechnologie wird sich diese Situation in naher Zukunft nicht oder nur geringfügig ändern. Nach Einschätzungen der Enquete-Kommission des 14. Deutschen Bundestages wird der Anteil an Mineralölprodukten bis zum Jahr 2050 nahezu konstant bleiben, der Prognosewert beträgt 33,4% [4]. Die Bedeutung von MKW-Kontaminationen wird zumindest in den kommenden fünfzig Jahren nicht abnehmen. Bei einem Blick über die Grenzen der Industrieländer hinweg zeigt sich, dass gerade in den Schwellen- und Entwicklungsländern mit der Zunahme des Industrialisierungsgrades ein Anstieg im Mineralölverbrauch und damit eine Zunahme an MKW-Kontaminationen zu erwarten ist. Global gesehen wird die Brisanz der MKW-Schadensproblematik mit großer Wahrscheinlichkeit zunehmen.

Umweltkontaminationen und Schadensfälle erfordern Sanierungsmaßnahmen, wenn die verursachende Substanz für Mensch, Tier und Pflanzenwelt toxisch oder aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften (z.B. Geruchbelastung, Verklebung des Bodens) bedenklich ist. Zur Abschätzung des Gefährdungspotentials ist eine hinreichende toxikologische Datenlage inklusive einer Bewertung der Substanz notwendig. In Deutschland ist die Rechtssituation bei der Bewertung von Altlasten und Bodenkontaminationen durch die am 17. Juli 1999 verabschiedete Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [5] geregelt. Diese sieht die Festlegung von Prüf- und Maßnahmewerten sowie Vorsorgewerten für relevante anorganische und organische Schadstoffe im Boden vor [6]. Sie differenziert

zwischen drei verschiedenen Wirkungspfaden (Boden - Mensch, Boden - Sickerwasser, Boden - Nutzpflanze). Unmittelbare Wirkungen einer Substanz auf den Menschen durch Resorption über die Haut, Verschlucken oder Einatmen beschreibt der Pfad Boden - Mensch. Für einige Verbindungen, z.B. Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole (BTEX) oder die polycyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), ist eine Ableitung von Prüfwerten nach den Leitlinien der BBodSchV für diesen Wirkungspfad bereits erfolgt [7-10]. Im Fall des häufigsten Bodenkontaminanten MKW wurden bisher noch keine Grenzwerte festgeschrieben. Es bestand hier ein dringender Handlungsbedarf.

In den Jahren 2003 - 2006 finanzierte das Umweltbundesamt im Rahmen des Umweltforschungsplans (UFO) ein Projekt zur Bewertung von MKW sowie die Ableitung von Prüfwerten für den Direktpfad Boden - Mensch [11]. Es wurden sieben MKW-Parameter in Form von Siedefraktionen abgeleitet, die sich hinsichtlich ihrer Strukturmerkmale und ihres Siedebereichs unterscheiden. In der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurden vier Siedefraktionen (AL1, AL2, AL3, AL4), in der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe drei Siedefraktionen (AR1, AR2, AR3) ausgewählt. Diese sieben Parameter sollen mit Prüfwerten belegt werden, die sich zwischen 20 und 700 mg/kg Boden bewegen [11].

Für die Analyse der sieben MKW-Parameter kann keine der bisher in der MKW-Bodenanalytik genormten Methoden eingesetzt werden, sei es zur Bestimmung des Summenparameters C_{10} - C_{40} (Total Petroleum Hydrocarbon, TPH) [12], der BTEX [13, 14] oder der PAK [15, 16]. Es bestand der Bedarf, geeignete Analysenmethoden für die zuverlässige Bestimmung der sieben neuen Parameter zu entwickeln. Im UFO-Projekt war parallel zur Bewertung von MKW-Bodenkontaminationen eine Entwicklung geeigneter Analyseverfahren vorgesehen, deren Ergebnis Bestand dieser Arbeit ist. Es wurden drei Methoden hinsichtlich ihrer Eignung für die Quantifizierung der MKW-Prüfwertparameter überprüft. Die erste Methode, eine Kombination aus präparativer Chromatographie und Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID), sollte als Referenzmethode entwickelt und validiert werden. Bei der zweiten Methode handelt es sich um ein multidimensionales gaschromatographisches Verfahren mit Flammenionisationsdetektion (GC×GC-FID). Weiterhin sollte die Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (GC-MS) im Selected Ion-Modus (SIM) auf ihre Eignung überprüft werden. Der Schwerpunkt der Arbeit lag neben der Methodenentwicklung auf der Bestimmung der Fraktionsparametergehalte in Böden. Daneben wurden die Prüfwertfraktionen in verschiedenen MKW-Gemischen wie Benzin, Kerosin, und Diesel bestimmt

II Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Definition, mögliche Einteilungskriterien sowie die Entstehung und Verarbeitung von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) eingegangen. Es folgt eine Betrachtung des Verhaltens von MKW im Boden sowie der natürlichen MKW-Hintergrundbelastung, die getrennt von anthrophogenen MKW-Einträgen betrachtet werden muss. Im dritten Teil werden verschiedene Ansätze zur Bewertung von MKW-Bodenkontaminationen sowie Korrelationen zwischen physikochemischen Eigenschaften und Strukturen von MKW behandelt. Der vierte Abschnitt beschäftigt sich mit Analysenmethoden zur Bestimmung von MKW-Fraktionen.

1 Mineralölkohlenwasserstoffe

Der Begriff Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) umfasst alle Kohlenwasserstoffe in Erdölen oder Teeren sowie den daraus hergestellten Folgeprodukten. In einer erweiterten Definition werden unter „Mineralölen“ alle flüssigen Kohlenwasserstoffprodukte verstanden, die aus Erdöl, Steinkohlenteer oder Braunkohlenteer durch großtechnische Verarbeitungsprozesse gewonnen werden. Es existiert eine große Bandbreite und Variabilität in der chemischen Zusammensetzung von MKW-Gemischen, da definitionsbedingt mehrere Hundert verschiedene Kohlenwasserstoffverbindungen als Inhaltsstoffe möglich sind. Große Unterschiede in der Zusammensetzung existieren zwischen unterschiedlichen Arten von Mineralölprodukten wie Ottokraftstoffen und Schmierölen. Aufgrund des Herstellungsprozesses (siehe Kapitel 1.3) handelt es sich um Produkte aus unterschiedlichen MKW-Siedebereichen. Geringere, aber signifikante Unterschiede weisen Erdöle unterschiedlicher Förderregionen auf. Das Erdöl *Altamount* aus Utah/USA hat beispielsweise einen hohen Anteil an Alkanen, während *Boscan* aus Venezuela, ein schweres Öl mit einer Dichte von 0,9994 g/mL, kaum Alkane enthält [3]. Die Dichte von Rohölen kann sich zwischen 0,8 und 1,0 g/mL bewegen.

1.1 Strukturchemische Einteilung von Kohlenwasserstoffen

Die Struktur von Kohlenwasserstoffen zeichnet sich weniger durch das Vorhandensein als durch das Fehlen einer gemeinsamen charakteristischen funktionellen Gruppe aus. Kohlenwasserstoffe sind zu 100% aus den beiden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt und bilden die molekulare Grundlage der modernen organischen Synthesechemie. Ihr Strukturmerkmal sind Ketten aus einer variierenden Zahl von Kohlenstoffato-

men, an die ein bis drei Wasserstoffatome je Kohlenstoffatom gebunden sind. Als Einteilungskriterium zur Bildung von Untergruppen kann sowohl die Geometrie des Kohlenstoffgerüsts als auch die Art der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung herangezogen werden. Der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts kann linear, verzweigt oder cyclisch sein, dementsprechend wird von n(ormal)-, iso- oder cyclo-Kohlenwasserstoffen gesprochen. Handelt es sich um Verbindungen mit C-C-Einfach-, -Doppel- oder -Dreifachbindungen, spricht man allgemein von Aliphaten, genauer von Alkanen, Alkenen und Alkinen. Aromaten zeichnen sich durch das Vorhandensein eines aromatischen Bindungssystems (delokalisierte π-Elektronen) aus. Kohlenwasserstoffe mit C-C-Einfachbindungen werden als gesättigte, solche mit Doppel- und/oder Dreifachbindungen als ungesättigte Kohlenwasserstoffe bezeichnet. In Abbildung 1 sind vier Beispiele für Kohlenwasserstoffe mit je sechs Kohlenstoffatomen gezeigt.

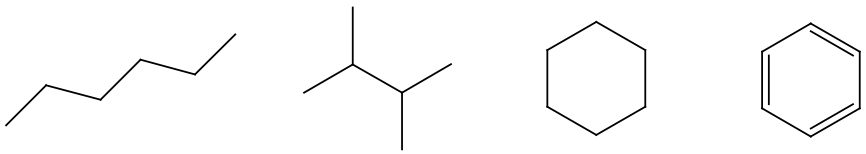

Abbildung 1: Beispiele von Kohlenwasserstoffverbindungen mit sechs Kohlenstoffatomen

In Tabelle 1 erfolgt eine Einteilung der Kohlenwasserstoffe in Strukturgruppen.

Tabelle 1: Einteilung von Kohlenwasserstoffen

		Verbindungsklasse	**Beispielverbindung**
Aliphaten	gesättigt	n-Alkane	n-Pentan, n-Nonan
		iso-Alkane	2,2,4-Trimethylpentan
		cyclo-Alkane (Naphthene)	Cyclohexan, Methylcyclopentan
	ungesättigt	Alkene (Olefine)	cis-2-Hexen
		cyclo-Alkene	Methylcyclohexen
		Alkine	Ethin (Acetylen)
Aromaten	einkernig	Benzole	Benzol, Ethylbenzol
	mehrkernig	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	Naphthalin, Benz[a]pyren

Neben eindeutig zuzuordnenden Verbindungen existieren gemischte Systeme mit aromatischen und aliphatischen Anteilen wie Alkylbenzole oder Alkylnaphthaline. Im Rahmen dieser Arbeit werden Mischsysteme als aromatische Kohlenwasserstoffe behandelt.

1.2 Entstehung und Vorkommen von MKW

Kohlenwasserstoffe können aus verschiedenen natürlichen Quellen stammen. Den Hauptanteil der weltweiten Vorkommen besitzen MKW in Form von Erdöl, Erdgas und Kohle. Begrifflich wird dabei zwischen Reserven und Ressourcen unterschieden. Mit Reserven werden Erdöl- und Erdgasmengen bezeichnet, die in einer Lagerstätte nachgewiesen sind und mit verfügbaren Technologien zu erzielbaren Preisen gefördert werden können [17]. Ressourcen sind per Definition nachgewiesene, aber derzeit nicht wirtschaftlich gewinnbare Kohlenwasserstoffe bzw. solche, die aus geologischen Gründen zu erwarten, aber noch nicht nachgewiesen sind [17]. Unter letztgenannte Kategorie fallen extrem viskose Erdöle ohne Fließverhalten und tonige Sedimentgesteine mit hohem Anteil organischer Materie sowie Erdgas in Form von Gashydraten oder Kohleflözgasen. Gashydrat ist in Wasser eingelagertes Erdgas mit einer eisähnlichen Struktur, die bei hohem Druck und niedriger Temperatur stabil ist (z.B. ab Wassertiefen von 300 m in Meeresbodensedimenten), während es sich bei Kohleflözgas um in Lagerstätten an Kohleoberflächen adsorbiertes Erdgas handelt [17].

Die wichtigsten zugänglichen Ölvorkommen entstanden im Jura (vor 213 - 144 Millionen Jahren) und in der Kreidezeit (vor 144 - 65 Millionen Jahren). Der Entstehungsmechanismus ist bis heute nicht vollständig geklärt. Die biogenetische Theorie erklärt die Entstehung des Erdöls über die Mineralisierung abgestorbener Meeresorganismen [3, 17]. In Abbildung 2 ist die biogene Entstehung von Erdöl und Ergas graphisch dargestellt.

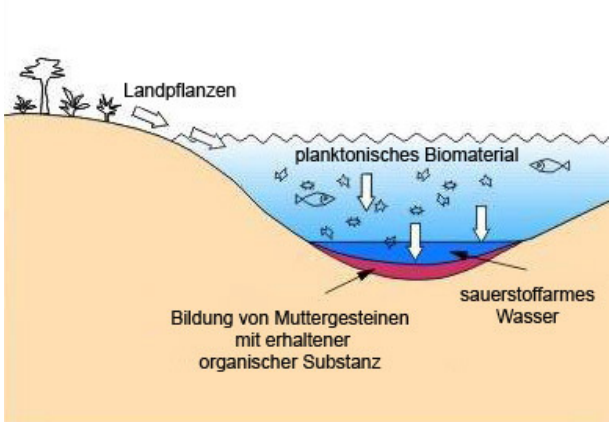

Abbildung 2: Die Entstehung von Erdöl und Erdgas nach der biogenetischen Theorie

Abgestorbenes Phyto- oder Zooplankton, höhere Pflanzen und Bakterien sinken auf den Meeresboden und werden von Sedimenten bedeckt. Dort bilden sie durch Sedimentation unter anaeroben Bedingungen Faulschlamm (Sapropel). Die anschließende Umwandlung des organischen Materials im Sediment zu Muttergestein wird in die drei Phasen Diagenese,

Katagenese und Metagenese unterteilt. Die Diagenese beschreibt den mikrobiellen und oxidativen Abbau, der zunächst unter Sauerstoffverbrauch, in tieferen Schichten dann unter Verwendung anderer Oxidationsmittel wie Nitrat (NO_3^-), Braunstein (MnO_2) oder Sulfat (SO_4^{2-}) stattfindet. Das organische Material kondensiert über die Zwischenstufen schwerlöslichen Fulvin- und Huminsäuren zu unlöslichen Huminstoffen. Durch Alterungsprozesse entsteht Kerogen, fossiles organisches Material, welches in organischen Lösemitteln unlöslich ist und keine hydrolisierbaren Anteile mehr enthält. In Schritt 2, der Katagenese, werden bei erhöhter Temperatur (65 - 120 °C) und erhöhtem Druck (100 - 500 bar) Wasser und Kohlendioxid aus dem Kerogen abgespalten. Gleichzeitig entstehen bei der thermischen Zersetzung Kohlenwasserstoffe, die sich zunächst feinverteilt in den Mikroporen des Muttergesteins befinden. Durch Gesteinsbrüche und Erdbewegungen erfolgt eine Freisetzung und Tropfenbildung. Ursache der primären Erdölmigration sind Druckdifferenzen innerhalb des Muttergesteins. Aufgrund ihrer geringeren Dichte erfahren Kohlenwasserstoffe im Porenwasser einen starken Auftrieb, der sie in einer sekundären Migration in bis zu 100 km entfernte Bereiche wandern lässt. Die Wanderung endet in porösem Speichergestein, das durch eine für Erdöl undurchlässige Gesteinsformation abgeschlossen ist und deshalb als Falle für das Erdöl fungiert. Bei der Metagenese und dem Metamorphismus handelt es sich um den Zerfall von Erdöl bei erneutem Anstieg von Temperatur und Druck unter der Bildung von Methangas und einem kohlenstoffreichen Rückstand.

Die Erdöl-Weltreserven wurden im Jahr 2005 mit 175,3 Milliarden Tonnen (Mrd. T) [18] beziffert. Die Verteilung der Reserven auf einzelne Länder ist in Abbildung 3 dargestellt.

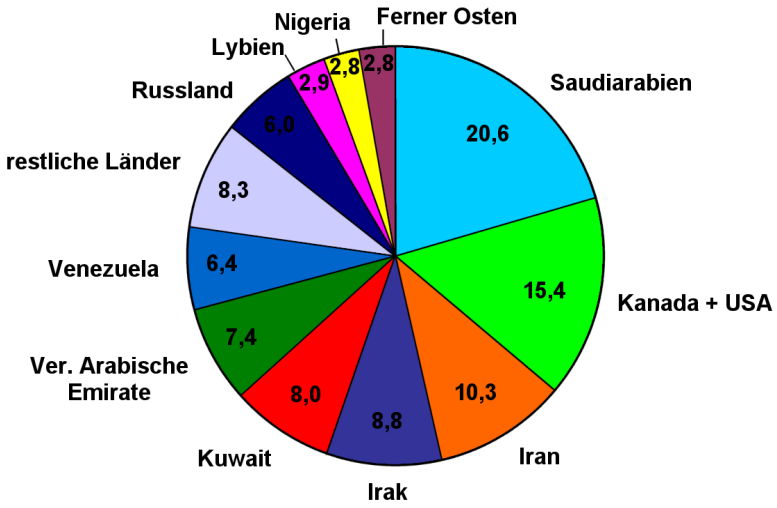

Abbildung 3: Verteilung der Weltölreserven in Prozentangaben, Stand 2005 [14]

Die größten Erdölreserven befinden sich in Saudi-Arabien mit 36,0 Mrd. T, gefolgt von Kanada und den USA mit 26,9 Mrd. T Erdöl. An dritter Stelle liegt der Iran mit 18,1 Mrd. T [18]. Kanada und die USA befinden sich seit 2004 durch Hinzurechnen der Ölsände zu den Ölreserven unter den erdölreichsten Ländern.

1.3 Herstellung und Klassifizierung von Mineralölprodukten

Mineralölprodukte werden durch Anwendung verschiedener großtechnischer Verfahrensschritte aus Erdöl hergestellt. Der gesamte Herstellungsprozess wird als Raffination bezeichnet. 2004 wurden 4,1 Mrd. T Rohöl weltweit in Raffinerien verarbeitet, davon 1,03 Mrd. T im Fernen Osten, 0,93 Mrd. T in Nordamerika und 0,84 Mrd. T in Europa [18].

Raffinierewege

Nach dem Transport zu den Raffinerien wird das Rohöl mit verschiedenen Raffinationstechniken behandelt. In Abbildung 4 ist der Verlauf einer Raffination schematisch dargestellt.

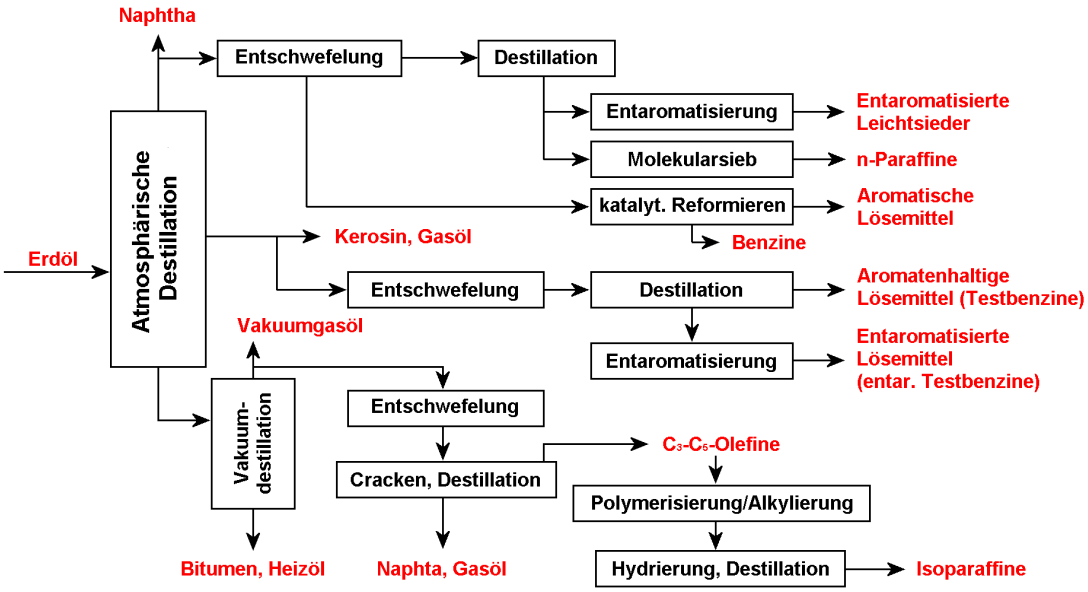

Abbildung 4: Raffinieresträme und Hauptproduktlinien für MKW-Gemische [17]

Durch atmosphärische Destillation und Gastrennung entstehen mehrere Siedefraktionen. Neben Gasen (Methan, Ethan, Propan und Butan) werden Benzin, Düsentreibstoff, Leicht-, Schwergasöl sowie der Atmosphärenrückstand erhalten. Bei der Vakuumdestillation des Rückstands entstehen Vakuum-Gasöl, leichtes- und schweres Wachsdestillat sowie Bitumen. Die natürlichen Eigenschaften der Rohölsiedeschnitte erfüllen nicht die heutigen qualitativen

Anforderungen. Die Primärfraktionen werden durch verschiedene Verfahren modifiziert und durch Mischen sowie Hinzufügen von Additiven zu spezifischen Mineralölprodukten zusammengestellt. Wichtige Arbeitsschritte sind das Entfernen anorganischer Bestandteile (Entschwefelung und Entsalzung), das Aufbrechen langkettiger Moleküle (Cracken) sowie die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Klassifizierung von Mineralölprodukten

Mineralölprodukte werden über ihren Kohlenstoffzahl- und Siedebereich sowie denVerwendungszweck charakterisiert (siehe Tabelle 2). Es lässt sich eine grobe Einteilung in Kraftstoffe, technische Öle, Heizöle und spezielle Einzelprodukte vornehmen.

Tabelle 2: Charakterisierung von Mineralölprodukten

Produkt	**C-Zahl**	**Siedebereich [°C]**	**Verwendungszweck**
Raffineriegas	1 – 2 (evtl. 3, 4)	-160 bis 30	Raffineriebrennstoff
Flüssiggas	3 - 4	10 - 30	Erd-, Reinstgase
Leichtbenzin	5 – 6	20 - 80	Grundstoff für Petrochemie
Schwerbenzin	7 - 10	80 - 175	Grundstoff für Petrochemie
Ottokraftstoff	4 - 12	30 - 215	Automobilkraftstoff für Benzinmotoren
Düsentreibstoff (Kerosin)	11 – 14	150 - 300	Kraftstoff für Turbinentriebwerke
Petroleum	11 - 14	150 - 300	Lampenöl
Diesel	13 – 25	180 - > 350	Kraftstoff für schnelle Dieselmotoren
Heizöl EL	13 - 25	180 - > 350	Heizöl für Haushaltsheizungen
Schmieröle	20 – 30	300 - 500	Schmierstoffe
Schweres Heizöl	10 - 45	> 350	Heizöl für große Heizsysteme
Bitumen	> 45	> 500	Straßenbaustoff, Dichtmasse

Anstelle der tatsächlichen Kohlenstoffzahl (C-Zahl) wird häufig mit der Äquivalentkohlenstoffzahl (EC-Zahl) gearbeitet. Die EC-Zahl korreliert den Siedepunkt bzw. die gaschromatographische Retentionszeit einer Verbindung mit der Kohlenstoffzahl und dem Siedepunkt bzw. der Retentionszeit der n-Alkane. Die Retentionszeiten werden für eine GC-Trennung mit isothermen Temperaturgradienten auf einer unpolaren GC-Säule bestimmt. Der Verbindung wird eine Kohlenstoffzahl äqiuvalent zum n-Alkan des entsprechenden Siedepunkts zugeordnet. Einige Beispiele verdeutlichen den Zusammenhang: n-Hexan hat einen Siedepunkt von 69 °C und die EC-Zahl 6,0. Ein iso-Alkan wie 2-Methylpentan hat entsprechend seines kleineren Siedepunkts von 60,2 °C eine EC-Zahl von 5,72, cyclo-Hexan besitzt einen Siedepunkt von 80,7 °C und eine EC-Zahl von 6,59.

Aromatische Systeme haben immer höhere Siedepunkte als n-Alkane mit gleicher Kohlenstoffzahl, So weist Benzol eine EC-Zahl von 6,5 entsprechend seines Siedepunktes von 80,1 °C auf. Abbildung 5 zeigt den Zusammenhang zwischen EC-Zahl und tatsächlicher Kohlenstoffzahl.

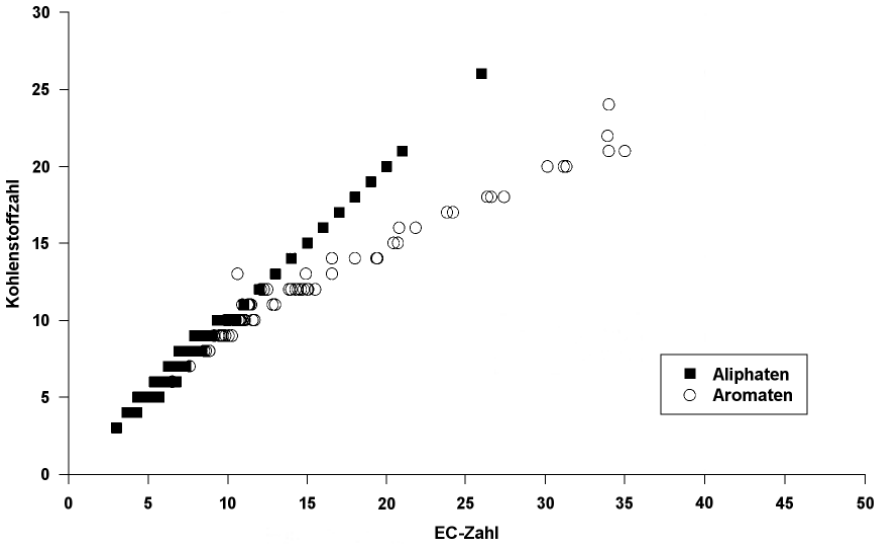

Abbildung 5: Korrelation zwischen tatsächlicher und äquivalenter Kohlenstoffzahl für MKW

Aus Abbildung 5 wird deutlich, dass aromatische MKW im Vergleich zu aliphatischen MKW bei gleicher Kohlenstoffzahl höhere Siedepunkte und damit größere EC-Zahlen aufweisen. Dieser Effekt nimmt mit ansteigender Kohlenstoffzahl zu. Für Aliphaten und Aromaten mit 20 Kohlenstoffatomen kann die Differenz bis zu 13 EC-Zahlen betragen. Aliphatische MKW besitzen für eine bestimmte Kohlenstoffzahl EC-Zahlen, die in einer engen Verteilung um die EC-Zahl des n-Alkans liegen.

2 MKW im Boden

Nach RÜBELT et al. [19] stellen MKW eine vierte Phase im System Wasser / Luft/ Boden dar und können im Boden in verschiedenen Formen auftreten. Sie koexistieren als

- kompakte Flüssigkeit in luftgefüllten Bodenporen mit wechselndem Wassergehalt
- Dampfphase in luftgefüllten Bodenporen
- kolloid- und moleküldispergiert im Bodenwasser
- adsorbiert an Bodenpartikel

Das Vierphasensystem muss um eine Komponente erweitert werden: Mikroorganismen. Innerhalb dieses fünfphasigen Systems sind MKW abiotischen und biotischen Einflüssen ausgesetzt, ihre quantitative und qualitative Zusammensetzung unterliegt ständigen Veränderungen. Diese Prozesse werden durch das Zusammenspiel einiger Parameter beeinflusst, z.B. Volumen und Viskosität des MKW-Produkts, Temperatur, Pflanzenwachstum, Anzahl und Art der Mikroorganismen, Wasser- und Sauerstoffgehalt sowie Bodenzusammensetzung. Abbildung 6 stellt die komplexen Zusammenhänge im Boden und die Beeinflussungen von MKW durch die Komponenten dar.

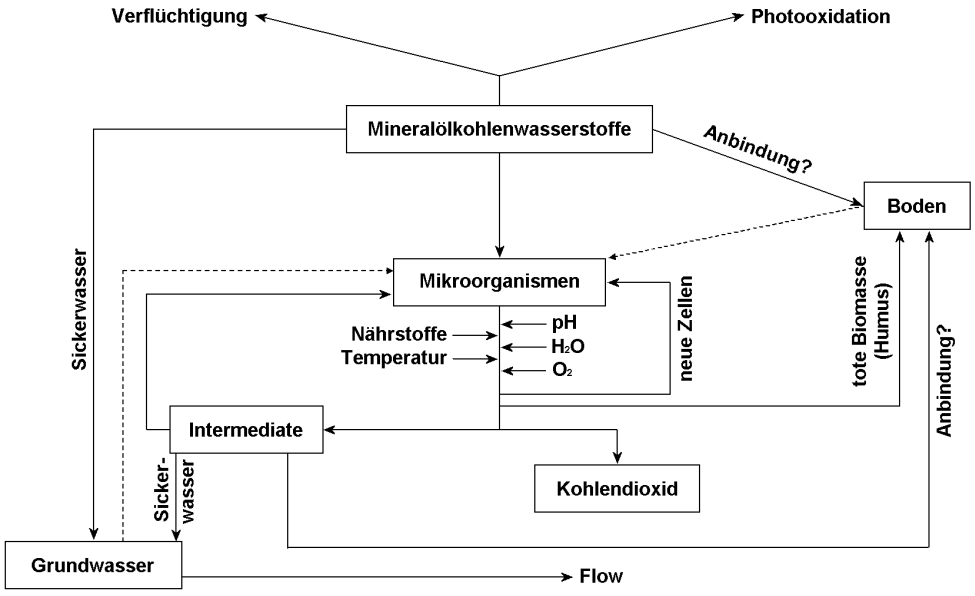

Abbildung 6: Einflusspfade im Fünfphasensystem MKW / Boden / Wasser / Luft / Mikroorganismen

Die zeitlichen und stofflichen Veränderungen von MKW im Boden haben Auswirkungen auf die Analytik, insbesondere auf die Probenvorbereitung. Analytisch erfasst werden können

nur extrahierbare Anteile, d.h. MKW, die nicht mit starken Wechselwirkungen an Bodenpartikel gebunden sind. Ein beträchtlicher Teil der Verbindungen ist reversibel an Huminstoffe gebunden oder befindet sich in Poren, die durch einen Wasserfilm abgeschlossen sind [12]. Diese Bindungen müssen während der Probenvorbereitung gelöst, die Wasserfilme aufgebrochen werden.

2.1 Abiotische Verluste

Zu den abiotischen Prozessen gehören neben der Verflüchtigung von niedermolekularen MKW photochemische, hydrolytische und thermische Zersetzungsprozesse [20] sowie Wechselwirkungen zwischen MKW und Bodenpartikeln. Wenn MKW irreversibel an Huminstoffe gebunden werden, sind sie nicht mehr bioverfügbar. Bisher wurde angenommen, dass die Bioverfügbarkeit maßgeblich den biologischen Abbau von MKW beeinflusst. Eine neuere Veröffentlichung stellt dies in Frage [21]. MKW können auch reversibel an Bodenpartikel gebunden sein. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen an Bodenpartikel gebundenen und durch Zwischenräume diffundierenden MKW ein. Bei Böden mit hohem Wassergehalt (> 20%) liegt das Gleichgewicht auf Seiten des an Bodenpartikel gebundenen MKW. Der hohe Wassergehalt sorgt dafür, dass Hohlräume mit Wasser besetzt und Partikeloberflächen benetzt sind. Zum einen ist die Diffusion in Flüssigkeiten wie Wasser ist im Vergleich zu Gasen erschwert, zum anderen haben hydrophobe Moleküle eine geringe Affinität zu Wasser. Hier kann von pseudoreversiblen Vorgängen gesprochen werden.

2.2 Biogener Abbau

Organische Schadstoffe im Boden unterliegen bis auf wenige Ausnahmen einem biologischen Abbau durch Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilze, der eine Abnahme der Schadstoffkonzentration durch Metabolisierung bedingt. Es handelt sich dann um einen positiven Effekt, wenn die generierten Metaboliten für Mensch und Umwelt weniger toxisch als die Ausgangssubstanz sind. MKW (besonders die aromatischen Verbindungen) werden in der Regel zu Verbindungen geringerer Ökotoxizität abgebaut. Es bestehen große Unterschiede im Abbauverhalten von aliphatischen und aromatischen Verbindungen, hervorgerufen durch die verschiedenen physikalischen, chemischen und toxischen Eigenschaften der beiden Substanzgruppen. Es wird zwischen aeroben und anaeroben Abbauprozessen unterschieden, letztgenannte sind bisher wenig erforscht. Im ungesättigten Bodenbereich findet ausschließlich aerober Abbau statt.

Wird die Degradation von Einzelsubstanzen betrachtet, zeigen die n-Alkane das effektivste Abbauverhalten innerhalb der MKW [22-24]. Der biogene Abbau verläuft hauptsächlich über die monoterminale Oxidation einer Methylgruppe unter enzymatischer Beteiligung (P450-Systeme). Die gebildete Carbonsäure unterliegt einer β-Oxidation (Decarboxylierung), dabei werden Acetyl Coenzym A, Kohlendioxid und die entsprechende um eine C_2-Einheit kürzere Fettsäure freigesetzt [25, 26]. In einigen Fällen findet auch eine biterminale Oxidation der n-Alkane statt, noch seltener geschehen Oxidationsschritte an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatomen (subterminaler Angriff). Durch sukzessive Oxidationen und Decarboxylierungen können n-Alkane vollständig zu CO_2, Wasser, Biomasse und Energie umgesetzt werden. SCHAEFFER et al. [27] untersuchten den Abbau von iso-Alkanen mit 27 verschiedenen Mikroorganismen. Lediglich neun Bakterienstämme waren in der Lage, verzweigte Aliphaten zu verwerten. Innerhalb der Aromatengruppe nimmt die Abbaufähigkeit mit zunehmender Anzahl der Ringe ab [28]. Die Abbauprozesse sind hier kompliziert und vielfältiger Natur. Möglich ist eine Oxidation zu einem Diol gefolgt von einer Ringöffnung unter Bildung einer Dicarbonäure [29]. Die Zunahme des Alkylierungsgrads setzt auch bei Aromaten die Abbauraten herab [30]. Abbildung 7 zeigt einen typischen Abbaumechanismus für Aliphaten.

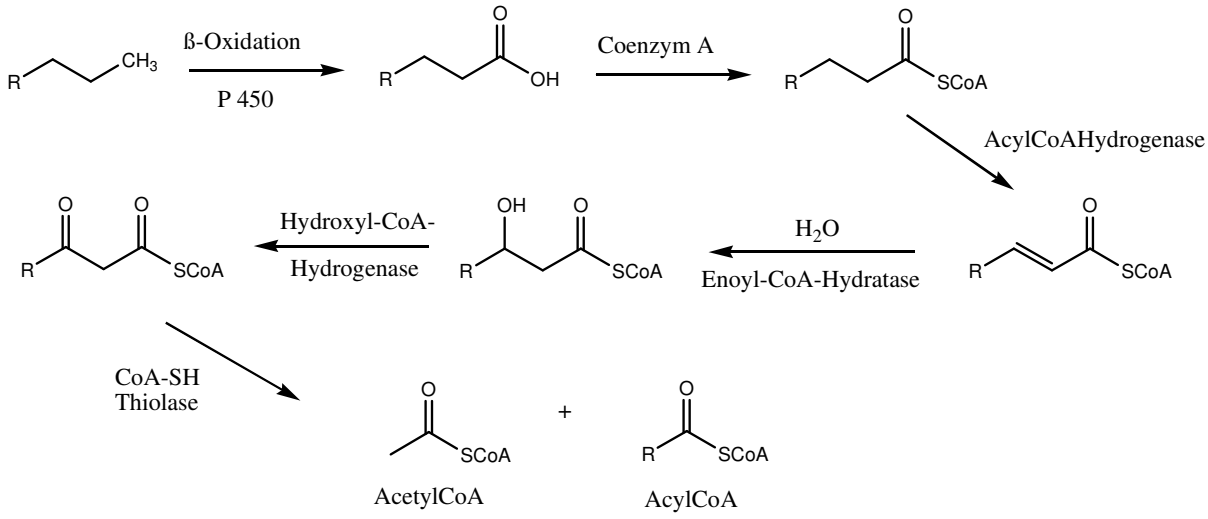

Abbildung 7: Mechanismus des biogenen Abbaus von Aliphaten

Der Abbau von MKW in komplexen Gemischen verläuft abweichend vom Verhalten isolierter Einzelstoffe. Hier besteht eine starke Abhängigkeit der biogenen Verwertung durch die Mikroorganismen von der Gemischzusammensetzung. WALKER et al. [31] stellten eine geringere Abbaurate von MKW in schwerem Kuwaitischen Erdöl im Vergleich zu leichtem Erdöl aus Lousiana fest. Die Zusammensetzung wirkt sich nicht nur auf die Gesamtabbau-

rate aus, sondern beeinflusst gezielt das Abbauverhalten einzelner Verbindungen oder Strukturgruppen. So konnten MULKIN-PHILLIPS et al. [32] in einem Venezuelischen Erdöl verglichen mit einem Arabischen Erdöl einen verstärkten Abbau von n-Alkanen beobachten.

2.3 Hintergrundbelastung durch biogene Kohlenwasserstoffe

Eine zweite Gruppe natürlicher Kohlenwasserstoffe sind die „biogenen" Kohlenwasserstoffe. Sie werden von Landpflanzen und dem Phytoplankton der Gewässer in Größenordnungen von Millionen Tonnen jährlich produziert [3]. Biogene Kohlenwasserstoffe erzeugen eine natürliche Kohlenstoffhintergrundbelastung. Im Gegensatz zu MKW zählen sie nicht zu den umweltgefährdenden Analyten und müssen gesondert betrachtet werden. Die Bedeutung der Hintergrundbelastung für die Bewertung von Bodenanalyseergebnissen wurde erst in den Siebziger Jahren erkannt, gezielte Untersuchungen von Böden und Sedimenten werden seit Beginn der Neunziger durchgeführt. In Deutschland existiert der Bodenwert I (BW I), dessen Grundlage geogene Stoffgehalte natürlicher Böden einschließlich der ubiquitären antrophogenen Kontamination sind. Im Fall von MKW existieren Angaben zu BW I für den Summenparameter C_{10} - C_{40}. Das Beratungsgremium für umweltrelevante Stoffe (BUA) veröffentlichte Daten, nach denen die MKW-Luft-Belastung in deutschen Großstädten von 1970 - 1980 bei 120 - 750 µg/m^3 lag [33]. In ländlichen Gegenden lagen die Werte niedriger ($\geq$ 42 µg/m^3). Im Bereich von Benzintanklagern wurden MKW-Luftkonzentrationen von 1,3 - 3,3 mg/m^3 gemessen. Nach Unger [34] liegen Hintergrundgehalte für MKW in Böden bei < 10 mg/kg. Die Hintergrundbelastung durch MKW in den-MKW-Prüfwertfraktionen in Böden ist bisher nicht untersucht worden. Die Struktur und das Molekulargewicht biogener Kohlenwasserstoffe lässt aber keine Hintergrundbelastung in den Prüfwertfraktionen erwarten. MKW-Landpflanzen bilden hauptsächlich Alkane mit einer Kohlenstoffanzahl von 20 bis 30. Auffallend ist das Phänomen der Alternierung, die Dominanz ungeradzahliger gegenüber geradzahligen Alkanen. Beim Chlorophyllabbau entstehen Verbindungen mit isoprenoidem Aufbau, z.B. aus Phytol Phytan ($C_{20}H_{40}$) und Pristan ($C_{19}H_{38}$) neben vielen cyclischen Mono- bis Penta-Terpenen. Gasförmige Kohlenwasserstoffe wie Methan entstehen beim Stoffwechsel von Mikroorganismen (Biogas).

2.4 Gesetzliche Regelungen für MKW im Boden

Grenzwerte in Form von Prüf-, Maßnahme- oder Vorsorgewerten für den Bereich Böden und Altlasten sind in der 1999 verabschiedeten BBodSchV geregelt. Diese sieht bisher keine

MKW-Grenzwerte für den Direktpfad Boden - Mensch vor, dagegen gibt es einen Grenzwert für den Pfad Boden - Grundwasser (200 mg/L) [6]. Es existieren zum Teil länderspezifische Regelungen für ausgewählte Schutzgüter. Die Berliner Liste sieht MKW-Schadenswerte von 20 - 1500 mg /kg Boden für das Schutzgut Grundwasser und 100 - 500 mg /kg Boden für ausgehobene, zum Einbau bestimmte Böden vor [35]. Die Schadenswerte beziehen sich auf den C_{10} - C_{40}-Parameter und sind toxikologisch nicht begründet. Ein Grenzwert für den Direktpfad Boden - Mensch kann nur in die BBodSchV aufgenommen werden, wenn er auf einer toxikologisch begründeten Ableitung basiert. Die Prüfwertableitung für MKW ist im Rahmen des Umweltforschungsplans 20374274 durch das Freiburger Institut FoBiG durchgeführt worden [11]. Die Vorgehensweise der Prüfwertableitung wird im nächsten Kapitel dargestellt.

3 Bewertung von MKW-Kontaminationen und Ableitung von Prüfwerten

Die Komplexität der toxikologischen Bewertung von MKW und der Ableitung von Prüfwerten für den Direktpfad Boden - Mensch ist bedingt durch die Charakteristika eines Vielstoffgemischs auf der einen und den in der BBodSchV für die Prüfwertableitung festgelegten Leitlinien „Wirkungsbezogenheit, Praktikabilität und Durchführbarkeit“ auf der anderen Seite. Neben der Durchführbarkeit ist die Wirkungsbezogenheit eine hinreichende Bedingung für eine sinnvolle Prüfwertableitung. Ein Prüfwert ist wirkungsbezogen, wenn er auf toxikologischen Daten beruht, die in klinischen Studien zur Substanz oder einer Verbindung mit vergleichbaren Toxizität gewonnen wurden. Nicht minder wichtig ist die Praktikabilität der Untersuchungen, die Voraussetzung für eine preiswerte Routineanalytik ist. Es ist nicht möglich, bei einer Prüfwertableitung für ein Vielstoffgemisch wie MKW gleichzeitig Wirkungsbezogenheit, Praktikabilität und Durchführbarkeit zu maximieren. Unter der Voraussetzung der Gleichwertigkeit der drei Leitlinien ist eine Strategie am geeignetesten, die alle in weitgehend optimierter Form vertritt.

3.1 Bewertungsstrategien für MKW

In Abbildung 8 sind vier Ansätze zur Bewertung von MKW-Kontaminationen dargestellt.

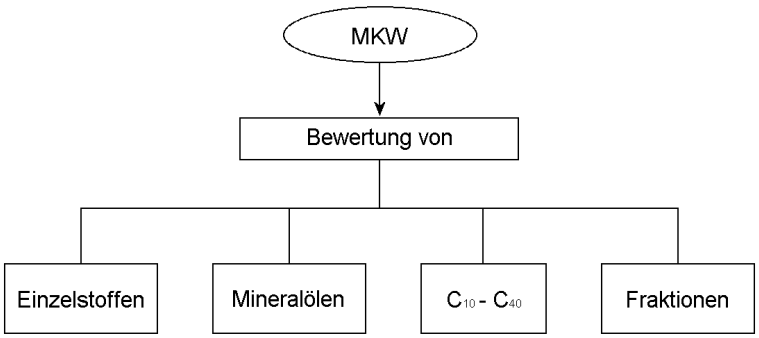

Abbildung 8: Strategien zur Bewertung von MKW-Kontaminationen

Im Folgenden werden die Vor- und Nachteile der vier Strategien genannt und die Methoden im Hinblick auf ihre Eignung zur Bewertung von MKW-Kontaminationen beurteilt.

Bewertung von Einzelstoffen

Eine Bewertung aller Einzelverbindungen von MKW-Gemischen würde am besten der unterschiedlicher Toxizität der Verbindungen gerecht werden, ist aber aus zwei Gründen

nicht durchführbar. Zum einen fehhlt die Praktikabilität der Untersuchungen aufgrund der Vielzahl an Einzelverbindungen, zum anderen existiert nur eine stark eingeschränkte toxikologische Datenlage für den Großteil der möglichen Verbindungen. Es ist zudem fraglich, ob eine Einzelstoffbewertung tatsächlich die maximale Wirkungsbezogenheit erreicht, da mögliche toxikologische Summenwirkungen im Gemisch nicht berücksichtigt werden.

Bewertung von Mineralölen

Die Bewertung von Stoffgemischen, die im Hinblick auf ihre Verwendung und ihren Siedebereich bzw. ihre Zusammensetzung definiert sind, z.B. Benzine für Ottomotoren, berücksichtigt unter den vier Ansätzen am besten die toxische Summenwirkung von MKW-Gemischen. Da häufig keine eindeutige Zuordnung einer Bodenkontamination zu einem Kohlenwasserstoffgemisch anhand historischer Erkundung möglich ist und sich außerdem die Gemischzusammensetzung im Boden durch umweltphysikalische und -chemische Vorgänge (siehe Kapitel II.2) ändert, ist dieser Ansatz nicht sinnvoll.

Bewertung von C_{10}-C_{40}

Die Bewertung des C_{10}-C_{40}-Parameters für die Matrices Boden [12], Abfall [36] und Wasser [37] stellt eine dritte Möglichkeit dar. Dieser Bewertungsansatz erfüllt im geringsten Maße den Anspruch der Wirkungsbezogenheit, da der Summenparameter keine differenzierten Aussagen zu Art und Zusammensetzung der MKW-Kontamination macht. Es handelt sich um einen Konventionsparameter, der per Definition alle Kohlenwasserstoffe, die im Siedebereich zwischen n-Decan und n-Tetracontan eluieren, die mittels n-Hexan bzw. n-Heptan extrahiert werden und nicht an Florisil® adsorbieren, ermöglicht. Die tatsächliche Zusammensetzung der Kontamination wird nicht ermittelt. Der Parameter kann als Indikator für das Vorliegen einer MKW-Kontamination herangezogen werden.

Bewertung von Fraktionen

Die vierte Bewertungsmöglichkeit trennt MKW-Gemische in Fraktionen auf. Der Ansatz wurde erstmals 1997 von Gruppen in den USA vorgeschlagen [38, 39]. Aliphatische und aromatische MKW werden separat betrachtet, zudem erfolgt eine Aufteilung nach Siedebereichen. Die Siedebereiche werden so gewählt, dass alle Verbindungen innerhalb der Fraktion vergleichbare physiko-chemische Eigenschaften haben. Die Bewertung der Fraktionen erfolgt mit toxikologischen Daten repräsentativer Vertreter aus den Fraktionen.

Während alle vier Methoden Nachteile aufweisen, stehen der Bewertung von Einzelstoffen, Mineralölen und des C_{10}-C_{40}-Parameters Argumente grundsätzlicher Art entgegen, die sich nicht mit den Kriterien der Prüfwertableitung vereinbaren lassen. Die Fraktionsmethode muss auch Vereinfachungen und plausible Annahmen verwenden, um der Komplexität und den teils fehlenden toxikologischen Daten Rechnung zu tragen, dennoch wird eine Beurteilung der biologischen Aktivität aller Teilfraktionen möglich und die Fraktionen bleiben in der Bewertung und analytischen Handhabung beherrschbar. Auf internationaler Ebene haben sich Institutionen in den USA [38, 39], Kanada [40] und den Niederlanden [41] für eine Bewertung von MKW-Kontaminationen über den Fraktionsansatz ausgesprochen. Eine bedeutende Rolle kommt zwei Gruppen aus den USA zu, die auf diesem Gebiet Pionierarbeit geleistet haben: das Massachusetts Department of Environmental Protection (MaDeP) und die Total Petroleum Hydrocarbon Working Group (TPHCWG).

3.2 Toxikologisch sinnvolle MKW-Fraktionen

Eine Bewertung von Fraktionen ist nur sinnvoll, wenn alle Verbindungen in der Fraktion ein homogenes umweltchemisches und -physikalisches Verhalten sowie eine ähnliche Toxizität aufweisen. Das umweltchemische Verhalten einer Substanz wird durch ihre physiko-chemischen Eigenschaften bestimmt. Im nächsten Kapitel werden die für das Verhalten von MKW im Boden relevanten physiko-chemischen Eigenschaften beschrieben und überprüft, ob sich eine Korrelation mit den Siedepunkten der MKW feststellen lässt.

3.2.1 Physiko-chemische Eigenschaften der Fraktionen

Für das physiko-chemische Verhalten einer Substanz in der Umwelt sind die chemisch-physikalischen Größen Wasserlöslichkeit S, 1-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW}, Dampfdruck p, Henry-Konstante k_A sowie die Bodenadsorption und die Boden-Bodenluftverteilung ausschlaggebend. In der Literatur [42-44] weichen die Werte zum Teil erheblich voneinander ab, da die Qualität und die Art der Datenerhebung unterschiedlich sind. Im folgenden werden beispielhaft die Abhängigkeiten von S und k_A von den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe betrachtet. Dazu wurden die Mittelwerte der Literaturdaten verwendet.

Die Wasserlöslichkeit S

Die Wasserlöslichkeit S eines Stoffes beschreibt die Mischbarkeit eines Stoffes mit Wasser. Ein spontaner Mischvorgang findet statt, wenn die Freie Mischungsenthalphie $\Delta_M G$ nach der

Gibbsschen Gleichung einen Wert kleiner Null annimmt. Die Gibbssche Gleichung zeigt den Zusammenhang von Freier Enthalphie G , Enthalphie H, Entropie S bei konstanter Temperatur T bzw. deren Änderungen ΔG, ΔH, ΔS. Im Fall eines Mischungsvorgangs sind es die Freie Mischungsenthalphie $\Delta_M G$, die Mischungsenthalphie $\Delta_M H$ und die Mischungsentropie $\Delta_M S$ (Gleichung 1).

$$\Delta_M G = \Delta_M H - T\Delta_M S \qquad \text{Gleichung 1}$$

Die Änderung der Mischungsenthalpie ist in idealen Mischungen gleich Null. Die Triebkraft eines Mischvorgangs ist die Zunahme der „Unordnung“ (= Entropie) im System durch Vermischen von Teilchen zweier Spezies. In realen Mischungen wird der Mischvorgang von einer Enthalphieänderung begleitet. Zusätzlich entsteht eine positive Entropieänderung, wenn die Moleküle beider Spezies sich nicht statistisch miteinander mischen. Wird $\Delta_M G$ positiv, sind die Komponenten nicht mischbar. In idealen Mischungen finden keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der beiden Spezies statt. Ist eine Komponente Wasser (aufgrund der Wasserstoffbindungen nicht ideal), muss die zweite Komponente in ihren Eigenschaften dem Wasser ähneln, damit ihre Moleküle mit den Wassermolekülen ähnliche Wechselwirkungen eingehen wie die Wassermoleküle untereinander. Wasser ist ein polares Lösemittel mit einer Dielektrizitätskonstante von 80,35 (bei 25 °C). Je höher die Polarität einer Verbindung, desto höher ihre Wasserlöslickeit. Abbildung 9 zeigt die Abhängigkeit der Wasserlöslichkeit S (logarithmische Form) der Aliphaten und Aromaten von der EC-Zahl.

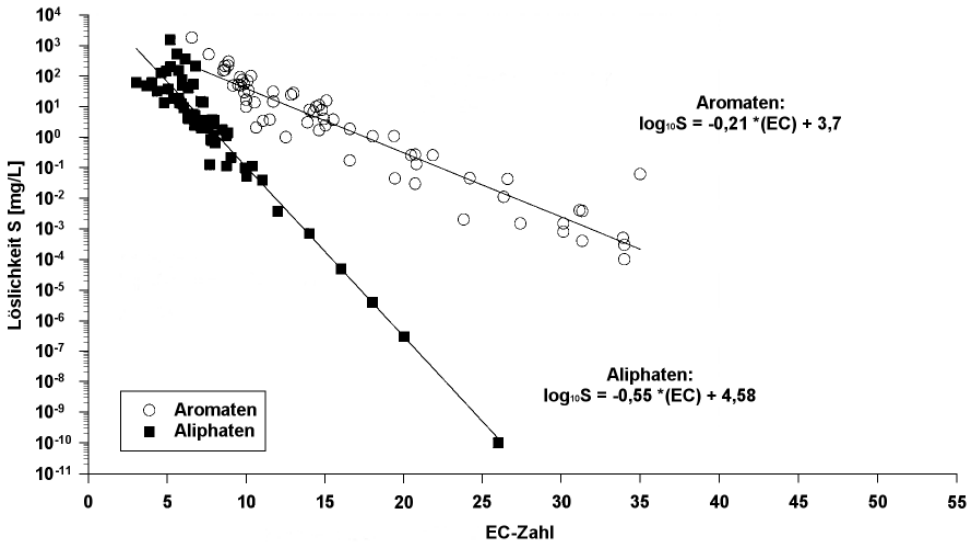

Abbildung 9: Zusammenhang von Wasserlöslichkeit S und EC-Zahl [45]

Die Wasserlöslichkeit der Verbindungen nimmt mit zunehmender EC-Zahl ab, entsprechend

dem zunehmenden Größenunterschied der Moleküle zum Wassermolekül. Aliphaten und Aromaten weisen eine unterschiedliche Korrelation von Löslichkeit und Siedepunkt auf. Aromatische MKW sind aufgrund der durch das delokalisierte π-Elektronensystem bedingten höheren Polarität besser wasserlöslich als aliphatische MKW.

Die Henry-Konstante k_A

In realen Lösungen ist der Dampfdruck der gelösten Komponente A über dem Lösungsmittel proportional zum Molenbruch x_A und damit zur Konzentration von A im Lösungsmittel B. Diese Beziehung wird durch das Henry-Daltonsche Gesetz beschrieben (Gleichung 2).

$$p_A = x_A * k_A \qquad \text{Gleichung 2}$$

k_A wird als Henry-Konstante bezeichnet und hat die Dimension eines Druckes. Substanzen mit großer Henry-Konstante besitzen bei vorgegebenem Molenbruch einen höheren Dampfdruck als solche mit kleiner Henry-Konstante. In Abbildung 10 wird die Abhängigkeit der Henry-Konstante (logarithmische Form) von der EC-Zahl für MKW aufgezeigt.

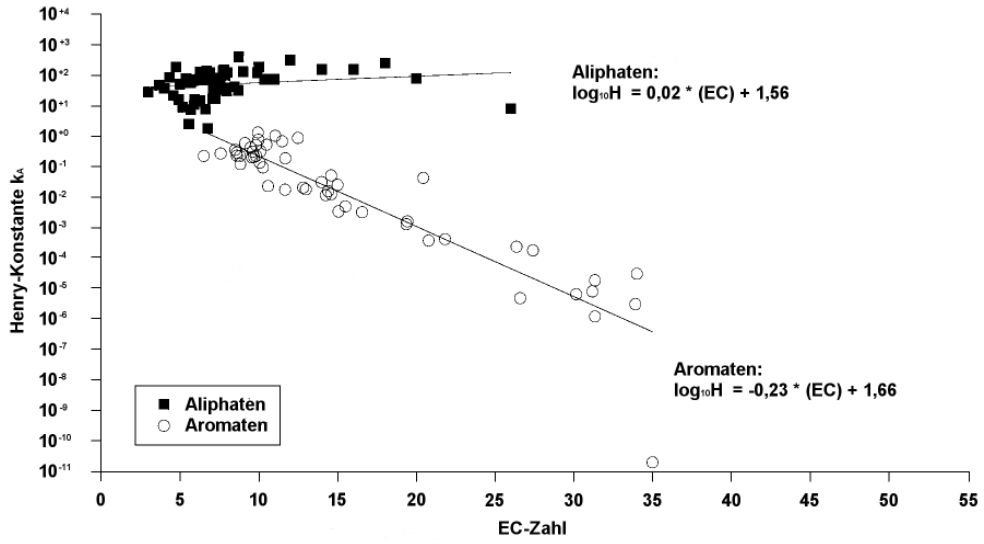

Abbildung 10: Zusammenhang zwischen Henry-Konstante und EC-Zahl [45]

Es sind deutliche Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen MKW erkennbar. Während sich k_A für die Aliphaten im gezeigten EC-Bereich kaum verändert, nimmt k_A für die Aromaten im Mittel linear ab. Eine Erklärung liefert der Zusammenhang zwischen Wasserlöslichkeit (Maß für den Molenbruch) und Dampfdruck: Während die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck der Aliphaten in ähnlichem Maße mit der EC-Zahl abnehmen, existiert bei den Aromaten eine stärkere Abnahme des Dampfdrucks als der Wasserlöslichkeit.

Zusammenfassend lassen sich bei den physiko-chemischen Eigenschaften signifikante Unterschiede zwischen Aliphaten und Aromaten feststellen. Die Wasserlöslichkeit der aromatischen Verbindungen ist deutlich höher als die der aliphatischen Verbindungen gleicher EC-Zahl. Bei ähnlichen Dampfdrücken weisen Aliphaten eine höhere Henry-Konstante als Aromaten gleicher EC-Zahl auf. Zusätzlich nimmt die Fähigkeit der Adsorption an organischem Kohlenstoff bei Aliphaten im Vergleich zu Aromaten mit steigender Molekülgröße stärker zu [44]. Bei den höhermolekularen Aliphaten ist zudem die Tendenz zur Ausgasung in die Bodenluft geringer als bei den entsprechenden Aromaten [44].

3.2.2 MKW-Fraktionen nach FoBiG

Bei der Bewertung von MKW muss hinsichtlich der physiko-chemischen Eigenschaften eine Unterscheidung zwischen Aliphaten und Aromaten erfolgen. Innerhalb der beiden Gruppen ist aber wegen zu großer Differenzen in den physiko-chemischen und toxikologischen Eigenschaften keine einheitliche Bewertung aller Verbindungen möglich. Aufgrund der linearen Korrelation physiko-chemischer Eigenschaften beider Gruppen mit der EC-Zahl ist eine Unterteilung in kleine Siedefraktionen mit vergleichbaren physiko-chemischen Eigenschaften zulässig. Die Ergebnisse der MKW-Fraktionseinteilung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: MKW-Prüfwertparameter für den Direktpfad Boden - Mensch

Strukturtyp	Fraktionsbezeichnung	EC-Zahlbereich	Siedebereich [°C]
Aliphaten	**AL1**	> 6 – 8	> 69-128
	AL2	> 8 – 10	> 128-175
	AL3	> 10 – 12	> 175-216
	AL4	> 12 – 16	> 216-287
Aromaten	**AR1**	> 9 – 10	> 151-175
	AR2	> 10 – 12	> 175-216
	AR3	> 12 – 15	> 216-271

Bei der Bewertung wurden aliphatische MKW mit EC-Zahlen ≤ 6 wegen zu hoher Flüchtigkeit und Aliphaten mit EC-Zahlen > 16 wegen zu geringer Flüchtigkeit und Toxizität nicht berücksichtigt. Aromaten mit EC-Zahlen ≤ 9 haben bereits Einzelprüfwerte (BTEX, Styrol [7-10]), ebenso aromatische MKW mit EC-Zahlen > 15 (PAK [46]). Aus der Bewertung von MKW für den Direktpfad Boden - Mensch resultieren somit sieben Fraktionsparameter. Die in Tabelle 3 eingeführten Bezeichnungen für die Prüfwertfraktionen (AL1 - AL4 und AR1 - AR3) werden im fortlaufenden Dokument für die Fraktionsparameter verwendet.

4 Analytik von Mineralölkohlenwasserstofffraktionen

Die MKW-Analytik in Böden und Sedimenten beschränkte sich in quantitativer Hinsicht in der Vergangenheit auf die drei Parametergruppen BTEX, PAK sowie den Summenparameter C_{10} - C_{40}. Im engeren Sinn wird unter MKW-Analytik die Bestimmung von C_{10} - C_{40} verstanden. Auf die BTEX- und PAK-Analytik wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Im Folgenden wird in Kapitel 4.1 die Analytik des C_{10} - C_{40}-Parameters vorgestellt, in den Abschnitten 4.2 und 4.3 wird auf die Extraktion und das Clean-up von MKW-Bodenproben eingegangen und in Kapitel 4.4 drei Methoden zur Bestimmung von MKW-Fraktionen beschrieben.

4.1 Analytik des Summenparameters C_{10} - C_{40}

Mit der Bestimmung von C_{10} - C_{40} sind methodenbedingt hauptsächlich quantitative Aussagen möglich. Bis in die Neunziger Jahre wurde die Infrarotspektrometrie (IR-Spektrometrie) und bei Gehalten größer 5000 mg/kg die Gravimetrie zur Bestimmung eingesetzt. Mit beiden Methoden sind keine Aussagen über die qualitative Zusammensetzung einer MKW-Kontamination möglich. Seit der Einführung der Verordnung 2037/2000 des Europäischen Parlaments und des Rates über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen [47] auf europäischer Ebene und der bundesdeutschen Verordnung zum Verbot von bestimmten, die Ozonschicht abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen vom 06.05.1991 [48] wurde die MKW-Anaytik auf eine GC-FID-Methode umgestellt. Die IR-Methode erfordert den Einsatz eines vollhalogenierten Lösemittels wie Freon R 113® (1,1,2-Trichlortrifluorethan), dessen Verwendung für die MKW-Bodenanalytik ab 2005 im Zuge der genannten Verordnung verboten wurde. Die „neue“ GC-FID-Analytik bringt durch die Ermittlung des Siedebereichs einen zusätzlichen Informationsgehalt mit sich.

Der C_{10} - C_{40}-Summenparameter ist ein Konventionsparameter, die Angabe des Analysenergebnisses ist nur bei Kenntnis der Analysenmethode sinnvoll. Aus diesem Grund existiert eine genormte Methode ISO 16703 [12], mit der vergleichbare, reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Sie schreibt eine Schüttelextraktion mit n-Heptan/Aceton, Entfernung des Acetons durch Ausschütteln mit Wasser, Extraktreinigung an Florisil® sowie eine GC-FID-Bestimmung an einer unpolaren Kapillarsäule vor.

4.2 Extraktion von MKW

Die Extraktion von MKW aus Böden und Sedimenten ist in der Vergangenheit auf vielfältige Weise untersucht worden. Tabelle 4 fasst die in der Literatur angewandtene Extraktionsmethoden zusammen und beschreibt ihre Vor- und Nachteile.

Tabelle 4: MKW-Extraktionsmethoden für Böden und Sedimente

Methode	Prinzip	Parameter	Vorteil	Nachteil	Literatur
Schütteln	statische fest/flüssig-Extraktion	TPH PAK	einfach preiswert	geringer Energieeintrag schlecht optimierbar	[12, 49, 50]
Soxhlet	dynamische fest/flüssig-Extraktion	PAK TPH	preiswert	Zeitaufwand viel Lösemittel	[50-52]
Ultraschall	Ultraschallwellen statisch	PAK TPH n-Alkane	schnell preiswert einfach	schlecht optimierbar	[51, 53-55]
Accelerated solvent extraction (ASE®)	Thermisch beschleunigte fest/flüssig-Extraktion dynamisch, statisch	PAK TPH	schnell automatisierbar wenig Lösemittel	hoher Gerätepreis	[56-59]
Pressurized hot water extraction (PHWE)	Mehrfachextraktion mit Wasser dynamisch	PAK n-Alkane	schnell wenig Lösemittel	hoher Gerätepreis	[60-62]
Mikrowelle	Mikrowellenenergie statisch	PAK TPH	schnell inverser Temperaturgradient	Blindwerte polares Lösemittel	[63-65]
Supercritical fluid extraction (SFE)	Überkritischer Zustand von Gasen dynamisch	PAK BTEX TPH	wenig Lösemittel hoher Diffusionskoeffizient	reparaturanfällig komplizierte Handhabung	[58, 66-69]
Solid phase microextraction (SPME)	fest/fest-Extraktion Headspace über Boden	n-Alkane BTEX	wenig Lösemittel automatisierbar	nur Leichtflüchtige teuer	[70-73]
soil vapour extraction (SVE)	fest/fest-Extraktion Headspace über Boden	TPH BETX	wenig Lösemittel	nur Leichtflüchtige	[74-76]

Für die Extraktion der MKW-Prüfwertparameter scheiden einige Methoden im Vorfeld aus. Um den Einsatz großer Lösungsmittelmengen zu vermeiden, wird die Soxlethextraktion nicht berücksichtigt. Die Accelerated Solvent Extraction (ASE®) oder Pressurized Liquid Extraction (PLE) sind aufgrund ihrer Arbeitsbedingungen (erhöhter Druck und erhöhte Temperatur) für Extraktionen flüchtiger Verbindungen nicht geeignet. Dasselbe gilt für die

Pressurized hot water extraction (PHWE) und die Supercritical Fluid Extraction (SFE), zudem eignen sich Wasser und Kohlendioxid nicht zur Extraktion von Aliphaten („Similia similibus solvuntur“). Mit der Solid Phase Micro Extraction (SPME) sowie Soil Vapour Extraction (SVE) können nur Verbindungen mit hohem Dampfdruck erfasst werden, die im Gleichgewicht zwischen Boden und Bodenluft vorliegen. Es bleiben Schüttelextraktion und Ultraschallextraktion, deren Eignung für die Extraktion der MKW-Fraktionsparameter im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. KOCH [30] führte vergleichende Untersuchungen verschiedener Extraktionsmethoden wie Ultraschall-, Schüttelextraktion oder ASE® für den C_{10} - C40-Parameter durch und stellte eine Unabhängigkeit der Extraktionsausbeute vom Extraktionsverfahren fest. Es ist zu zeigen, ob und inwieweit diese Unabhängigkeit vom Extraktionsverfahren auf die MKW-Prüfwertparameter zutrifft.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Extraktionsausbeute hat der Wassergehalt des Bodens. Diese Einflussnahme lässt sich auf zwei Wegen minimieren. Zum einen kann dem Boden ein wasserentziehendes Substrat zugesetzt werden, welches das Wasser bindet und Hydrathüllen aufbricht. Zum anderen ist der Einsatz von lösungsvermittelnden Verbindungen denkbar. Dabei handelt es sich um Flüssigkeiten, die mit Wasser mischbar sind und gleichzeitig Lösungseigenschaften gegenüber den Analyten aufweisen. Zusätzlich dürfen sie nicht oder kaum mischbar mit dem Lösemittel sein. Bei der Bestimmung von C_{10} - C_{40} wird Aceton als Lösungsvermittler verwendet und im Laufe des Clean-ups durch Ausschütteln des Extrakts mit Wasser wieder entfernt. Aufgrund ähnlicher Lösemitteleigenschaften stellt Methanol eine Alternative zu Aceton dar. Methanol wurde in der ISO DIN 16703 wegen seines niedrigeren MAK-Werts und seines schlechteren Lösevermögens für MKW mit einer Kohlenstoffzahl größer 30 nicht berücksichtigt. In den skandinavischen Ländern wird eine wässrige Natriumpyrophosphatlösung verwendet [77]. Die TPHCWG sieht ein Verreiben des Bodens mit wasserfreiem Natriumsulfat vor [78].

4.3 Clean-up und Fraktionierung

Da mit dem Extraktionsschritt neben MKW weitere organische Verbindungen wie z.B. Huminstoffe und Fette aus dem Boden herausgelöst werden, ist ein Clean-up-Schritt zur Abtrennung störender Matrixkomponenten in der MKW-Bodenanalytik unerlässlich. In der Regel handelt es sich dabei um eine säulenchromatographische Auftrennung des Extrakts an polaren Adsorbentien. In der genormten Bodenanalytik des TPH-Parameters wird der Einsatz von Florisil® (Magnesiumsilikat) [12] vorgeschrieben, um vergleichbare Ergebnisse ge-

währleisten zu können. Der Clean-up-Schritt dient auch der Abtrennung von PAK. Es existieren keine Untersuchungen, ob durch das Clean-up Aromaten im unteren Siedebereich wie Benzol und seine alkylierten Derivate zurückgehalten werden.

In einigen Anwendungen soll durch einen Clean-up-Schritt keine Vorreinigung, sondern eine Fraktionierung des MKW-Extrakts bzw. des MKW-Gemischs in verschiedene Gruppen erreicht werden. Eine präparative Separation kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Neben Harnstoff [79, 80] und Molekularsieben [80, 81] wurde vor allem die Flüssigkeitssäulenchromatographie an polaren Adsorbentien wie Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Kieselgel [82] eingesetzt. Bereits 1957 untersuchten MAIR et al. [79] die Fraktionierung an Kieselgel. In einer entkernten Stahlsäule mit einem Innendurchmesser von 4,5 cm und einer Länge von 19,3 m wurden Benzine mit 10 L iso-Octan, 16 L Benzol und 24 L 2-Propanol eluiert. In den Neunziger Jahren wurden für Anwendungen in der Umweltanalytik Fraktionierungen in kleineren Maßstäben entwickelt. WHITTAKER et al. [83] verwendete 40 g neutrales Al_2O_3 in aktivierter Form (ausgeheizt bei 130 °C für 16 h) und eluierte die Aliphaten mit 150 mL n-Pentan sowie Mono-, Di- und Polyaromaten mit Toluol. FOWLER et al. [84] setzten 8 g neutrales Al_2O_3 in aktivierter Form ein und wählte n-Hexan zur Elution der Aliphaten sowie Toluol zur Elution der Aromaten. Dagegen entschieden sich JIANG et al. [85] und SUTTON et al. [86] für eine Mischung aus Al_2O_3 und Kieselgel. Erstgenannte Gruppe verwendete eine 1:3 (w:w)-Mischung aus aktiviertem Kieselgel und Al_2O_3 sowie n-Pentan und eine n-Pentan/Dichlormethan-Mischung im Verhältnis 1:1 (v:v). Letztere setzten 8 g 5%ig deaktiviertes Kieselgel (5% Gewichtsanteil Wasser) und 8 g 1.5%ig deaktiviertes Al_2O_3 ein und fraktionierten mit n-Hexan sowie einer Mischung aus n-Hexan und Toluol (1:1; v:v). Auch die Verwendung von reinem Kieselgel in unterschiedlichen Aktivierungsstufen ist in der Literatur zu finden. SEPIC [87] fraktionierte an 30 g 5%ig deaktiviertem Kieselgel mit n-Hexan und n-Hexan/Toluol-Mischungen. BUNDT et al. [88] arbeiteten mit aktiviertem Kieselgel im Halbmikromaßstab (2 g Kieselgel), während MAZEAS et al. [89] Micro-Säulen mit 0,8 g aktiviertem Kieselgel und n-Pentan sowie ein n-Pentan/Dichlormethan-Gemisch zur Elution verwendeten. Die meisten Anwendungen beschreiben Fraktionierungen von mittel- und hochsiedenden MKW-Gemischen. Die Effektivität der Trennungen wird in den meisten Fällen weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht beschrieben.

4.4 Methoden zur analytischen Bestimmung von MKW-Fraktionen

Die zwei Anforderungen an eine analytische Bestimmung der MKW-Prüfwert-Fraktionen lauten:

1. getrennte Bestimmung von Aliphaten und Aromaten
2. Summenerfassung von Aliphaten/Aromaten in mehreren Siedefraktionen

Im Rahmen der Dissertation wurden zwei Methoden zur Bestimmung der MKW-Prüfwertfraktionsparameter entwickelt. Methode 1 verwendet eine präparative Trennung von Aliphaten und Aromaten über Säulenchromatographie mit anschließender Bestimmung der Siedefraktionen über GC-FID. Methode 2 arbeitet mit einer multidimensionalen orthogonalen Trennung über GC×GC-FID. Eine weiterer Methodenansatz, die GC-SIM-MS, wurde auf ihre Eignung zur Detektion der sieben Fraktionen überprüft.

4.4.1 Bestimmung von MKW-Fraktionen mittels präparativer Aliphaten/Aromaten-Trennung und GC-FID

Der FID ist der Detektor der Wahl für die Bestimmung von MKW-Summenparametern. Er weist bei Verwendung eines diskriminierungsfreien Aufgabesystems (On-Column) einen vergleichbaren gemittelten Response für aliphatische und aromatische MKW auf [90]. So ist eine quantitative Summenerfassung von MKW-Gemischen unbekannter Zusammensetzung möglich, da zur Kalibrierung MKW-Gemische anderer Zusammensetzung als die der Probe verwendet werden können.

Das Detektionsprinzip des FID beruht auf der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Knallgasflamme in einem elektrischen Feld bei Verbrennung organischer Substanzen. Die Analyten werden in einer Flamme aus Wasserstoff und synthetischer Luft verbrannt. Aus einem Bruchteil (wenige ppm) der Verbindungen mit oxidierbaren Kohlenwasserstoffatomen (C-C- und C-H-Bindungen) entstehen durch Abregung vibratorischer Molekülzustände Ionen. Die Elektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und erzeugen einen messbaren Stromfluss zur Kathode. Der FID-Response eines Analyten ist proportional zum Massenanteil oxidierbaren Kohlenstoffs.

n- und iso-Alkane weisen einen beinahe konstanten FID-Response auf. Eine Erklärung liefert der entsprechend der Summenformel C_nH_{2n+2} geringe prozentuale Anstieg des Kohlen-

stoffmassengehalts bei zunehmender C-Zahl (von 83,91% für C7 auf 84,87% für C16). Cyclo-Alkane besitzen entsprechend ihrer Summenformel C_nH_{2n} einen konstanten C-Gehalt von 85,63%. Aromatische MKW weisen einen höheren C-Massenanteil als Aliphaten auf. Die Massenanteile variiert entsprechend den unterschiedlich großen aliphatischen Anteilen und liegen zwischen 88 und 93%.

Die Bestimmung der MKW-Fraktionen mittels GC-FID erfordert aufgrund fehlender Detektorselektivität eine Auftrennung in Aliphaten und Aromaten vor der GC-Messung. Die bewährteste Variante (siehe Kapitel 4.3) ist die präparative Säulenchromatographie.

4.4.2 Bestimmung von MKW-Fraktionen mittels umfassender multidimensionaler GC-FID (GC×GC-FID)

Die umfassende zweidimensionale Gaschromatographie (GC×GC) weist im Vergleich zur eindimensionalen als auch zur zweidimensionalen Heartcut-GC eine um Größenordnungen höhere Trenneffizienz auf. Die Technik der GC×GC wurde von PHILLIPS und LIU [91, 92] Ende der Achtziger Jahre entwickelt. In Abbildung 11 ist ein GC×GC-System schematisch dargestellt.

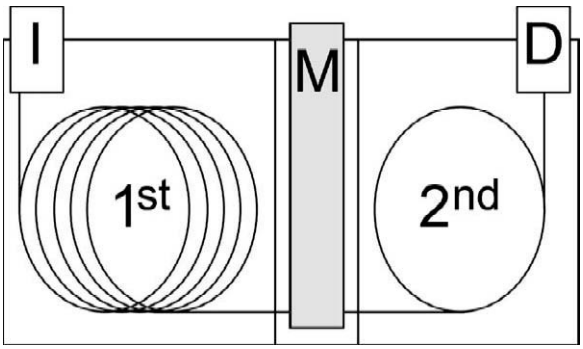

Abbildung 11: Schematische Darstellung eines GC×GC-Systems (I: Injektor, M: Modulator, D: Detektor) [93]

Eine Probe durchläuft nacheinander zwei Trennungen auf zwei verschiedenen Kapillarsäulen und wird dabei zwei unterschiedlichen Trennmechanismen unterworfen. Die erste Säule (Säule in erster Dimension) ist eine herkömmliche GC-Kapillarsäule mit meist 15 - 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser und eine Belegungsstärke von 0,25 bis 1 µm. Die zweite Säule (Säule in zweiter Dimension) hat die Dimension einer Fast-GC-Säule, eine Länge von 0,5 bis 2 m, einen Durchmesser von 0,05 bis 0,1 mm und eine Belegungsstärke von 0,1 µm. Im Gegensatz zur zweidimensionalen Heartcut-GC wird die gesamte Probe von der ersten auf die zweite Säule transferiert. Ein zwischen die beiden Säulen geschalteter Modulator

sammelt von der ersten Säule kommende Eluatmengen volumendefiniert auf, refokussiert die gesammelten Fraktionen und schickt diese als schmale Pulse auf die zweite Säule. Die Frequenz eines Modulators beträgt 0,1 bis 1,0 Hertz. Die Arbeitsfrequenz des Modulators ist mit der GC-Laufzeit in der zweiten Dimension (zwischen 1 und 10 Sekunden) sowie der Datenaufnahmesoftware synchronisiert. Eine graphische Darstellung der Flächenerstellung findet sich in Abbildung 12.

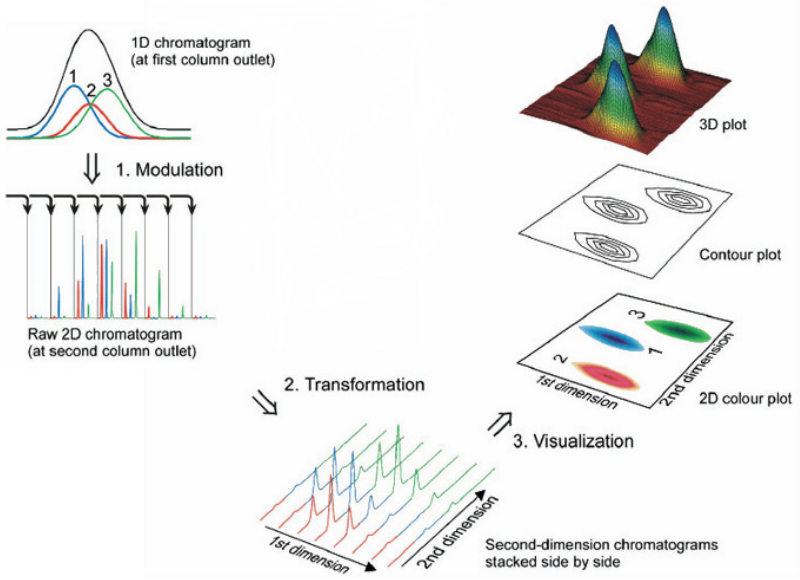

Abbildung 12: Graphische Darstellung der Flächenerstellung im 3D-Chromatogramm

Aus dem herkömmlichen 1D-Chromatogramm, das am Ausgang der ersten Säule aufgenommen würde, entsteht durch die Modulation am Ausgang der zweiten Säule ein „Roh-2D-Chromatogramm“. Durch Aneinanderreihen dieser Roh-2D-Chromatogramme entsprechend ihrer Aufnahmezeit in erster Dimension entsteht das transformierte 2D-Chromatogramm, das durch Visualisierung in einen 3D-Plot übergeht.

Modulatoren

Es existieren drei verschiedene Typen von Modulatoren, die mit unterschiedlichen Fokussierungstechniken arbeiten. Der erste von LIU [94] und VENKATRAMANI [95] verwendete Modulator war ein „Dual-stage thermal desorption modulator“ und nutzte wie der folgende „Sweeper“ [96-98] die Fokussierung der Analyten auf einer dickbelegten Übergangssäule. Die Reinjektion auf die zweite Säule wurde über von außen zugeführte Heizimpulse bewirkt, beim „Sweeper“ realisiert in Form eines rotierenden „slotted heater“, beim ersten Modell über einen Stromimpuls. Der große Nachteil der ersten Generation an Modula-

toren war die fehlende Robustheit in der Anwendung. Zeitgleich erschienen 1998 erste Publikationen zu Modulatoren mit Schaltventil(valve)-Technik und Modulatoren mit Cryofokussierung. Schaltventil-Modulatoren mit Diaphragmatechik [99] erreichen Refokussierung dadurch, dass nur 2% der gesammelten Fraktion auf die zweite Säule aufgegeben werden, bei Modulatoren mit „different flow modulation transfer“ [100] sind es 80%. Valve-Modulatoren benötigen eine hohe Flussrate auf der zweiten Säule. Ihr Applikationsbereich ist durch eine maximale Betriebstemperatur von 175 °C stark eingeschränkt. Kryo-Modulatoren frieren das Eluat am Anfang der zweiten Säule ein. In der Literatur sind unterschiedliche Ausführungsformen beschrieben. MARRIOTT und KINGHORN [97, 101, 102] entwickelten einen parallel zur Säule beweglichen Modulator (longitudinally modulating cryogenic system, LMCS), der mit flüssigem Kohlendioxid arbeitet. Die Fokussierung erfolgt durch Einfrieren des Eluats auf den ersten Zentimetern der zweiten Säule, die Reinjektion über Wegfahren des Modulators und Aufheizen des gefrorenen Spots über die Ofentemperatur. Bei dieser Aufführung werden leichtflüchtige Analyten nur ungenügend retardiert. BEENS [103] und LEDFORD [104] verwendeten in ihren Arbeiten Vier-Düsen- bzw. Zwei-Düsen-Kryosysteme, die durch den Einsatz mehrerer Düsen eine Bewegung des Modulators im GC-Ofen vermeiden können. Besonders das von LEDFORD [105] patentierte Vier-Düsen-System hat durch den Einsatz von flüssigem Stickstoff als Kryomittel den Vorteil, einen Applikationssiedebereich von 30 – 500 °C abzudecken. Pulse heißer Luft dienen der Reinjektion.

Detektoren

Aufgrund der fastspeed-Trennung in der zweiten Dimension und Peakbreiten von 100 - 600 ms auf Basislinienhöhe müssen geeignete Detektoren neben Schnelligkeit und einer hohen Datenaufnahmerate (mindestens 50 Hz) ein geringes Totvolumen und eine extrem kurze Ansprechzeit aufweisen. In der Literatur werden Anwendungen mit FID [106-108], Mikro-Elektroneneinfangsdetektion (µ-ECD) [109] und Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS) [110-112] beschrieben.

Flugzeitmassenspektrometrie (Time of flight mass spectrometry, TOF-MS)

Der Flugzeitmassenspektrometer nutzt die unterschiedlichen Laufzeiten einzelner Ionen verschiedener Masse/Ladungsverhältnisse nach deren Beschleunigung in einem elektrischen Feld auf einer feldfreien Driftstrecke aus. Die Abhängigkeit von Flugzeit und Masse/Ladungsverhältnis erhält man durch Gleichsetzen der beiden kinetischen Energien (Gleichungen 3 und 4):

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot e \cdot U \qquad \text{Gleichung 3}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot e \cdot U}{m}} \qquad \text{Gleichung 4}$$

Hauptkomponenten sind die Ionenquelle, die Driftstrecke sowie der massenselektive Detektor. Durch den Einsatz von Reflektoren wird eine Richtungsumkehr der Ionen in einem elektrischen Gegenfeld im Anschluss an die Driftstrecke bewirkt. Dadurch dringen Ionen gleicher Masse, aber höherer Startenergie, tiefer in das Gegenfeld ein, legen einen weiteren Weg im Gegenfeld zurück als die Ionen geringerer Startenergie und holen diese an dem Punkt der Driftstrecke ein, an dem sich der Detektor befindet. Im Unterschied zu anderen Massenspektrometern benötigt der TOF-MS eine gepulste Ionenquelle, wie Elektrospray-Quellen oder MALDI (Matrix assisted laser desorption)-Quellen. Die Dimensionen der Driftstrecke sind 1 - 4 m, die Flugzeit liegt im µs-Bereich. Aufgrund des hohen Ionendurchsatzes sind die Nachweisgrenzen sehr niedrig. Der Massenbereich ist theoretisch unbegrenzt, in der Praxis nehmen Auflösung und Empfindlichkeit im höheren Massenbereich ab (bis > 300 kDa). Die Datenaufnahmegeschwindigkeit liegt bei > 50 Massenspektren pro Sekunde.

Orthogonalität und Gruppentypanalyse

Eine Trennung mittels GC×GC ist orthogonal, wenn die Trennungen in erster und zweiter Dimension unabhängig voneinander sind. Unabhängigkeit bedeutet, dass der Trennmechanismus der zweiten Trennung nicht mit dem der ersten korreliert. In der GC ist der Mechanismus einer Trennung immer von zwei Faktoren beeinflusst. Neben der Polarität der stationären Phase spielt bei nicht-isothermen Trennungen der Siedepunkt der Verbindungen eine Rolle. Es existiert nur eine Kombination zweier Trennmechanismen, die als unabhängig bezeichnet werden kann. Sie trennt in erster Dimension nach Siedepunkten und in zweiter Dimension bei kurzer Laufzeit von 1 - 10 Sekunden „quasi-isotherm“ nach Polaritäten. Die Orthogonalität erzeugt ein strukturiertes dreidimensionales Chromatogramm, das eine vergleichbare Struktur wie Chromatogramme der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie aufweist. In Abbildung 13 ist ein 3D-Chromatogramm einer orthogonalen GC×GC-Messung eines Leichtöls zu sehen.

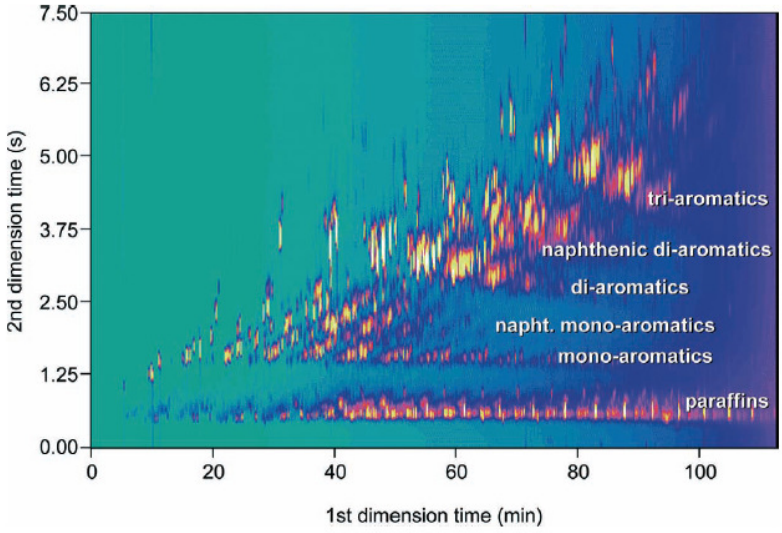

Abbildung 13: Orthogonal vermessenes GC×GC-FID-Chromatogramm einer Leichtöl-Probe [93]

Die Überstruktur ermöglicht Gruppentypanalysen, die für die Quantifizierung der MKW-Prüfwertfraktionen eingesetzt werden können. Über ihre Position in der Chromatogrammfläche lassen sich Verbindungen der Gruppe der Aliphaten und der Aromaten zuordnen. Im Beispiel befinden sich die Aliphaten in der 2. Dimension in einem Retentionszeitbereich von 0 – 2 Sekunden, die Aromaten in einem Retentionszeitbereich von 2 – 7 Sekunden. Für die Aromaten ist eine Unterteilung in Ein-, Zwei- und Dreiringaromaten möglich.

Bestimmung der MKW-Prüfwertparameter

Die Quantifizierung der MKW-Fraktionen in einem orthogonalen GC×GC-Chromatogramm erfolgt über Summenintegration in Retentionszeitbereichen. Im Unterschied zur 1D-GC findet die Summenintegration bei der GC×GC über eine Fläche im Chromatogramm statt, deren Grenzen in 1. Dimension die RT-Marker und in 2. Dimension die Grenzen des Gruppentypbereichs sind. Hinreichende Bedingung für eine Quantifizierung über die Gruppentypsummenintegration ist die Verwendung eines Detektors, der vergleichbare Responsefaktoren für die zu bestimmenden Analyten aufweist. Auch hier ist der Einsatz des FID unverzichtbar.

4.4.3 Bestimmung von MKW-Fraktionen mittels GC-MS

2001 beschrieben ROUSSIS et al. [113] den Einsatz eines GC-MS-Systems in der MKW-Gruppenanalytik. Neben der Charakterisierung der Probe über die Siedebereichsermittlung aus dem Retentionszeitbereich des Signals [114], dem Fingerprintmuster von n-Alkanen [115] oder der Bewertung des biologischen Abbaus über die Bestimmung der Verhältnisse

n-C_{17}/Pristan und n-C_{18}/Phytan [116] ist die quantitative Erfassung eines TPH-Gehalts in der Literatur beschrieben [117]. Die Richtigkeit der Ergebnisse für den TPH-Parameter ist aufgrund der unterschiedlichen Responsefaktoren der MKW in der GC-MS stark anzuzweifeln.

4.4.3.1 Fragmentierungen von Aliphaten im EI-GC-MS

Bei der Fragmentierung von n-Alkanen entstehen zunächst mehrere energetisch gleichwertige Carbenium-Ionen, die sich in Zufallsumlagerungen zu kürzeren Kohlenstoffketten umwandeln. In den Massenspektren der n-Alkane treten Molekül-Ionen in geringer Intensität auf. Es zeigen sich charakteristische Häufigkeitsverteilungen von Fragment-Ionen der Reihe $C_nH_{2n+1}^+$ mit einem Maximum bei Fragmenten kleiner Masse wie m/z = 43 ($C_3H_7^+$) und m/z = 57 ($C_4H_9^+$). Die Kombination aus Häufigkeitsverteilung und Art der Fragmente ermöglichen die Identifizierung eines n-Alkans. In Abbildung 14 ist das Massenspektrum von n-Decan abgebildet.

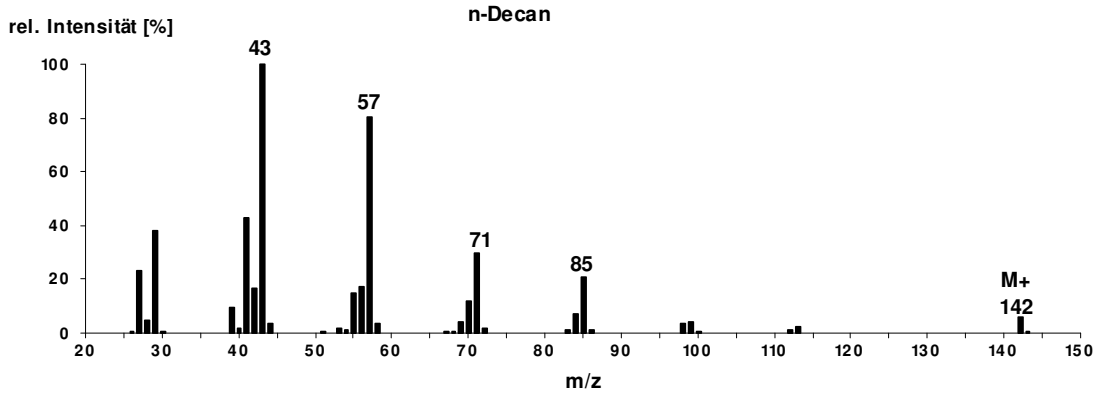

Abbildung 14: EI-Massenspektrum von n-Decan (70 eV)

Das Molekülion bei m/z = 142 weist eine Intensität von ca. 6% auf. Die höchste Intensität hat das C3-Fragment (m/z = 43; 100%), es folgen $C_4H_9^+$ (m/z = 57; 80,5%), $C_5H_{11}^+$ (m/z = 71; 29,6%) und $C_6H_{13}^+$ (m/z = 85; 20,6%). Bei iso-Alkanen führen Verzweigungen zur weiteren Intensitätsabnahme des Molekülion-Peaks unter gleichzeitiger Erhöhung der Intensitäten der $C_nH_{2n+1}^+$ und $C_nH_{2n}^+$-Ionen, die durch Bindungsbruch an der Verzweigungsstelle unter Erhalt der Ladung gebildet werden. Es wird bevorzugt die größte Alkylgruppe abgespalten.

Das Fragment-Ion $C_3H_7^+$ kommt als Umlagerungsprodukt in den meisten Spektren der Aliphaten vor. Dieses Fragment ist ebenso häufig in den Spektren anderer organischer

Verbindungsklassen anzutreffen und deshalb ungeeignet zur eindeutigen Identifizierung von Alkanen. LAVANCHY et al. [102] zeigten, dass im oberen Massenbereich ($n \geq 0{,}5$ m) der Spektren von C_mH_{2m+2}-Alkanen 80% der $C_nH_{2n+1}^+$-Ionen direkt durch σ-Spaltung gebildet werden. Im unteren Massenbereich ($n \leq 0{,}5$ m) sind es nur 15%, die restlichen 85% entstehen über Zufallsumlagerungen.

4.4.3.2 Fragmentierungen von Aromaten im EI-GC-MS

In den Spektren von Aromaten sind in ausreichender Intensität die Peaks der Molekül-Ionen vorhandenen. Die Spaltung des aromatischen π-Bindungssystems erfordert relativ hohe Energien und wird in großem Ausmaß von Wasserstoff- und Gerüstumlagerungen begleitet, welche in einer charakteristischen „aromatischen Ionenserie“ resultieren. Trägt der Ring keine elektronegativen Substituenten, dominiert die Serie $C_nH_{0,9n}^+$ - $C_nH_{1,2n}^+$ mit n = 3 - 6 und m/z-Werten von 39, 40, 51, 52, 65, 66, 67, 77, 78, 79. Die Position von Alkylresten hat einen geringen Einfluss auf das Spektrum. Eine weitere homologe Ionen-Serie von Phenylalkanen hat die Summenformel $C_6H_5(CH_2)_n^+$ mit m/z-Werten von 77, 91, 105, 119, 133 usw.. Die Intensitäten der einzelnen Ionen hängen stärker von der Molekülstruktur ab als die der Ionenserie bei niedrigen Massen. In Abbildung 15 werden die beiden Ionenserien am Spektrum von 2-Ethyltoluol gezeigt.

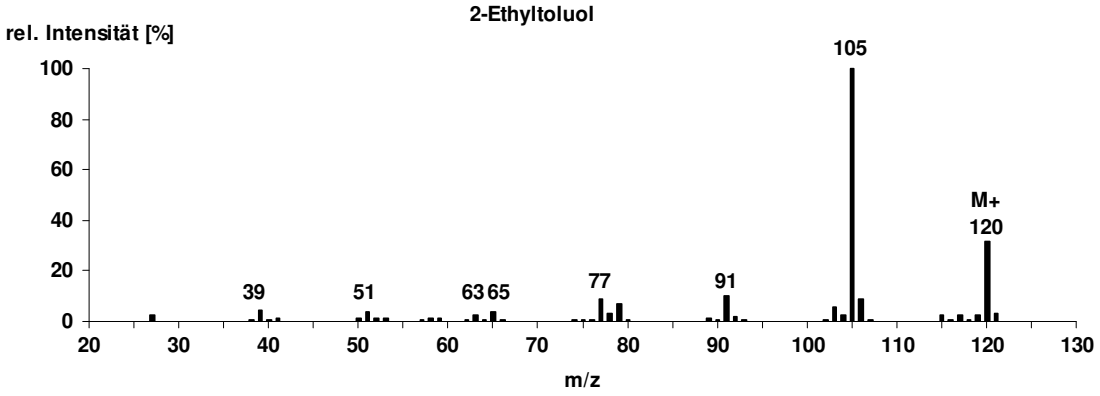

Abbildung 15: Niedrige und hohe Ionenserie am Beispiel des Massenspektrums von 2-Ethyltoluol (70 eV)

Polyaryl- und polycyclische aromatische Verbindungen fragmentieren auf vergleichbare Weise wie Alkylbenzole. Typisch ist ein intensiver Molekülion-Peak im Spektrum. Aromaten mit Alkylresten oder kondensierten gesättigten Ringen fragmentieren in aromatische, aliphatische und gemischte Bruchstücke. Die aliphatischen Fragmente weisen dieselben Massen auf wie aliphatische Fragmente aus n- und iso-Alkanen.

4.4.3.3 Selected Ion Monitoring

Im Selected Ion Monitoring-Modus (SIM) registriert der Massendetektor selektiv vorgegebene Ionenmassen. Bei Standard-GC-MS-Systemen können bis zu sechzehn Massen gleichzeitig detektiert werden. Üblicherweise werden charakteristische Molekülionmassen ausgewählt. Durch die zusätzliche Selektivität werden im SIM-Modus im Vergleich mit dem Full Scan-Modus um eine Zehnerpotenz geringere Nachweisgrenzen erreicht. Standard-GC-MS-Systeme arbeiten mit Elektronenstoß-Ionisierung (EI) bei einer optimierten Beschleunigungsspannung von 70 eV, auch um eine Vergleichbarkeit der Spektren zu sichern, da die Fragmentierung abhängig von der Beschleunigungsspannung ist. Eine Identifizierung von Aliphaten im SIM-Modus ist über Fragment-Ionen möglich. Aromaten können über ihre Molekülionmassen detektiert werden.

III Experimenteller Teil

1 Herstellung von Lösungen

Zur Herstellung aller Lösungen wurden an Kieselgel gereinigte Lösemittel verwendet. Das Kieselgel wurde 16 h bei 160 °C ausgeheizt und unter Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt.

1.1 Herstellung von Stammlösungen

Die Herstellung der Stammlösungen erfolgte gravimetrisch. Die Einwaage leichtflüchtiger Verbindungen erfolgte in einem Messkolben in vorgelegtem Lösemittel. Alle Stammlösungen wurden in n-Pentan angesetzt und bei –10 °C aufbewahrt. Nach drei Monaten wurden frische Stammlösungen angesetzt. Folgende Stammlösungen wurden verwendet:

Modellstammlösungen:	SEM3, RTW (Retention Time Window), C3-Benzol
Kalibrierstammlösungen:	AL1, AL2, AL3, AL4, AR1, AR2, AR3
Stammlösungen:	Benzin Super (Dea, Sprint, Elf, Aral)
	Kerosin Jet A-1 (Flughafen Schönefeld)
	Diesel (Referenzmaterial BAM-K010)

In den folgenden Tabellen sind die Zusammensetzung und Konzentrationen der Modellstammlösungen sowie die Abkürzungen für die Analyten genannt. Auf die Zusammensetzung der Kalibrierstammlösungen wird in IV.2.1.4 näher eingegangen.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Modellösung RTW

Nr.	Verbindung	Abkürzung	Konzentration [mg/mL]
1	n-Hexan	n-C6	1,02
2	n-Octan	n-C8	0,98
3	n-Nonan	n-C9	1,14
4	n-Decan	n-C10	1,15
5	n-Dodecan	n-C12	0,87
6	n-Pentadecan	n-C15	1,07
7	n-Hexadecan	n-C16	1,11
8	n-Tetratriacontan	n-C34	0,94

Tabelle 6: Zusammensetzung der Modellösung SEM3

Nr.	Fraktion	Verbindung	Abkürzung	Konzentration [mg/mL]
1	AL1	2,4-Dimethylpentan	2,4-DiMePen	5,02
2	AL1	2,2,4-Trimethylpentan	2,2,4-TriMePen	4,81
3	AL1	n-Heptan	n-C7	5,14
4	AL1	Methylcyclohexan	MeCyHex	5,03
5	AL1	3-Methylheptan	3-MeHep	5,04
6	AL1	n-Octan	n-C8	4,94
7	AL2	n-Nonan	n-C9	5,12
8	AL2	tertButylcyclohexan	tertBuCyHex	4,91
9	AL3	trans-Decalin	trans-Dec	5,22
10	AL4	n-Tridecan	n-C13	5,11
11	AL4	1-Tetradecen	1-en-C14c	5,11
12	AL4	n-Hexadecan	n-C16	4,92
13	> AL4	1-Octadecen	1-en-C18c	5,41
14	> AL4	Eicosan	n-C20	5,20
15	> AL4	Squalan	Squalan	4,99
16	> AL4	Tetratriacontan	n-C34	2,41
17	BTEX	Benzol	Benz	5,05
18	BTEX	Toluol	Tol	5,04
19	BTEX	Ethylbenzol	EtBenz	5,03
20	AR1	3-Ethyltoluol	3-EtTol	4,88
21	AR2	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	1,2,4,5-TetMeBenz	5,06
22	AR2	Tetralin	Tetralin	5,06
23	AR3	1,3,5-Triisopropylbenzol	1,3,5-TriisoPropBenz	5,16
24	> AR3	2-Ethylnaphthalin	2-EtNaph	5,09
25	> AR3	Acenaphthen	Acenaph	5,38
26	> AR3	Decylbenzol	DecBenz	4,84
27	> AR3	1-Phenylnaphthalin	1-PhenNaph	5,09
28	HKW	4-Isopropylanilin	4-IsoPropAn	5,08
29	HKW	Indol	Indol	5,03
30	HKW	2,6-Ditertbutylphenol	2,6-DitertButPhen	5,02
31	HKW	2,6-Ditertbutyl-p-Cresol	2,6--DitertButCres	5,05

Tabelle 7: Zusammensetzung der Modellösung C3-Benzole

Nr.	Verbindung	Abkürzung	Konzentration [mg/mL]
1	2-Ethyltoluol	2-EtTol	1,02
2	3-Ethyltoluol	3-EtTol	0,98
3	Isopropylbenzol	isoPppBenz	1,14
4	1,3,5-Trimethylbenzol	1,3,5-TriMeBenz	1,15
5	1,2,4-Trimethylbenzol	1,2,4-TriMeBenz	0,94

Die Analyten werden im folgenden mit den aufgeführten Abkürzungen benannt. Die Abkürzung HKW in Tabelle 6 steht für Heteroatomkohlenwasserstoffe. Konzentrationen der Mineralölstammlösungen wird bei den Anwendungen in den Kapiteln IV.2.4 und IV.3.5 beschrieben. Angaben zur Herkunft und Reinheit der verwendeten Standards, Mineralöle, Chemikalien und Lösemittel finden sich im Anhang.

1.2 Herstellung von Standardlösungen

Standardlösungen wurden durch Verdünnen der Stammlösungen in n-Pentan hergestellt. Zur Volumenabmessung wurden Spritzen (1 mL, 500 µL, 250 µL, 100 µL, 50 µL, 10 µL) sowie Vollpipetten (2 mL, 5 mL) eingesetzt. Die Standardlösungen wurden für sechs Wochen bei 4 °C aufbewahrt. Folgende Standardlösungen wurden hergestellt und verwendet:

Modellstandardlösungen: SEM3 (250 µg/mL), RTW (50 µg/mL)

Kalibrierstandardösungen: AL1, AL2, AL3, AL4, AR1, AR2, AR3

Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen werden bei den jeweiligen Anwendungen genannt und sind im Anhang zusammenfassend aufgeführt.

2 Böden und Präparation

2.1 Verwendete Böden

Die Optimierung der Methoden erfolgte an zwei Böden mit einer MKW-Gesamtbelastung kleiner 100 mg/kg, einem Ackerboden aus Raddusch in Brandenburg und einem Grünlandboden aus Schmalenberg in Nordrheinwestfalen. Bei dem Ackerboden handelt es sich um Sandboden der Bodenklasse Su2, bei dem Grünlandboden um Lehmboden der Bodenklasse Lt2. In Tabelle 8 sind einige charakteristische Bodenparameter der zwei Böden angegeben.

Tabelle 8: Chemische und physiko-chemische Eigenschaften des Acker- und Grünlandbodens

Parameter	Ackerboden Raddusch GGI	Grünlandboden Schmalenberg SBG
WHKmax [mL/kg]	232	653
pH-Wert	5,5	5,8
C org [Masse-%]	0,9	3,4
N [Masse-%]	0,06	0,33
Sandanteil [%]	80,5	27,0
Schluffanteil [%]	15,7	47,1
Tonanteil [%]	3,8	25,9

Die maximale Wasserhaltekapazität WHK_{max} beschreibt das Wasservolumen, das der Boden aufnehmen und halten kann. Die geochemischen Charakterisierungen der Böden sind im Anhang in Tabelle VI.3 und Tabelle VI.4 aufgeführt. Mit der Auswahl der Böden wurden die zwei Grenzfälle „hoher Wassergehalt und hoher Anteil organischer Masse“ und „niedriger Wassergehalt und geringer Anteil organischer Masse“ realisiert. Für die Optimierungsversuche wurden die beiden Böden mit Mineralölen dotiert.

2.2 Dotierung der Böden

Es erfolgte je Bodenprobe eine Einzeldotierung. Der Boden wurde in braune Schraubdeckelgefäße eingewogen und das zu dotierenden Mineralöl per Spritze zugegeben. Die Probe wurde 30 min am Überkopfschüttler homogenisiert und 24 h bei 4 °C aufbewahrt.

3 Optimierte Verfahren

3.1 Extraktion

20 g Boden wurden mit 10 mL n-Pentan und 20 mL Aceton 30 min am Horizontalschüttler extrahiert. Nach Absetzen des Bodens wurde die organische Phase abgenommen und in einem Scheidetrichter zweimal mit 50 mLWasser gründlich ausgewaschen.

3.2 Fraktionierung

3 g Adsorbens und 1 g wasserfreies Natriumsulfat wurden in eine Glassäule (Innendurchmesser 1,2 cm, Länge 25 cm) mit Fritte oder Glaswolle sowie PTFE-Küken und –hahn eingefüllt. Adsorbens und Natriumsulfat wurden in aktivierter Form (16 Stunden bei 160 °C im Ofen ausgeheizt, unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt) eingesetzt. Die Säule wurde mit 10 mL n-Pentan mL-weise gespült. Der letzte mL wurde bis zum Gleichstand von Lösemittelpegel und Oberkante des Adsorbens abgelassen, dann der Hahn geschlossen. Ein 10 mL-Messkolben wurde unter die Säule gebracht, 1 mL der SEM3-Lösung oder der Probelösung mit einer 1 mL-Spritze auf die Säule aufgegeben und der Hahn wieder geöffnet. Die Probe wurde bis zum Erreichen der Oberkante der Säulenfüllung abgelassen, dann mL-weise mit n-Pentan auf die gleiche Art eluiert. Genau 10 mL Eluat wurden mit dem ersten Kolben aufgefangen (Aliphaten-Fraktion), dann wurde der Hahn geschlossen und der zweite 10 mL-Messkolben unter die Säule gebracht. Beim Schließen sollte kein n-Pentan über dem Adsorbens stehen. Mit einem polareren Elutionsmittel (Dichlormethan oder Toluol) wird in

der beschriebenen Art bis zum Erreichen der 10 mL-Strichmarke des zweiten Messkolbens eluiert (Aromaten-Fraktion).

3.3 GC-FID

Die GC-FID-Messungen wurden an einem GC-FID-System der Firma Agilent „GC 6890 Series“ durchgeführt. Die Geräteparameter sind im Anhang in Tabelle VI.7 aufgeführt. Folgende GC-Methode wurde verwendet:

Tabelle 9: GC-FID-Methode

GC-Bedingungen	
Trennsäule	BP1, 30 m Länge, 0,32 mm ID 1 µm Filmdicke
Injektionsart	On-Column, Kaltaufgabe bei 10 °C
Injektionsvolumen	3 µl
Temperaturprogramm	35 C (3 min), Aufheizrate 15 °C/min auf 340°C Endtemperatur
Trägergas	Helium, 5 mL/min
Säulenvordruck	68 psi
FID-Reaktandgase	Synthetische Luft, 450 mL/min Wasserstoff, 45 mL/min
FID-Temperatur	350 °C

3.4 GC×GC-FID, GC×GC-TOF-MS

Die GC×GC-Messungen wurden an einem GC×GC-System „Pegasus“ der Firma LECO durchgeführt. Die Geräteparameter sind im Anhang in Tabelle VI.8 aufgeführt. Die Tabelle 10 beschriebene GC×GC-FID-Methode wurde eingesetzt.

Tabelle 10: GC×GC-FID-Methode

GC-Bedingungen	
Trennsäule 1.Dimension	DB1
Trennsäule 2.Dimension	Carbowax
Injektionsart	splitless
Injektionsvolumen	0,1 µL
Injektortemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	35 C (3 min), Aufheizrate 15 °C/min auf 340°C Endtemperatur
Trägergas	Helium, 3 mL/min
FID-Reaktandgase	Synthetische Luft, 430 mL/min Wasserstoff, 40 mL/min
FID-Temperatur	340 °C

3.5 GC-MS

Die GC-MS-Messungen für die Responsefaktoren wurden an einem GC-MS-System der Firma Agilent „GC 6890 Series“ gekoppelt mit einem Massenspektrometer „5976 Network MSD-Quadropol“ durchgeführt. Die Geräteparameter sind im Anhang in Tabelle VI.9 aufgeführt.

IV Ergebnisse

Der Ergebnisteil gliedert sich in vier Teile. Zu Beginn werden die im Verbundprojekt mit FoBiG erzielten Ergebnisse der MKW-Prüfwertableitung dargestellt und erläutert. In Abschnitt 2 wird die Entwicklung und Anwendung der Referenzmethode (präparative Säulenchromatographie und GC-FID) zur Quantifizierung der MKW-Prüfwert-Fraktionen beschrieben. Kapitel 3 stellt eine alternative Methode (GC×GC-FID) vor und in Kapitel 4 wird ein Methodenansatz (GC-SIM-MS) auf seine Eignung zur MKW-Fraktionenbestimmung überprüft. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf einer sorgfältigen Methodenoptimierung der Referenzmethode, da es sich bei den MKW-Prüfwertparametern nicht um Konventionsparameter im Sinne des C_{10} - C_{40}-Paramters handelt. Es muss sichergestellt sein, dass jede Fraktion auch die Verbindungen enthält, die ihr bereits bei der toxikologischen Bewertung zugeschrieben wurden. Sowohl in der Referenzmethode als auch in Methode 2 wird ein verbindungsunspezifischer Detektor (FID) verwendet, der keine Beurteilung der Analyse hinsichtlich deren Richtigkeit erlaubt. Die einzelnen Analysenschritte wurden einer genauen Untersuchung und Optimierung unterzogen, um die Richtigkeit der Ergebnisse abzusichern.

1 Toxikologische Bewertung der Mineralölkohlenwasserstofffraktionen

Die Ergebnisse der toxikologische Bewertung der im Rahmen des UFOPLAN-Projekts 20374274 durch FoBiG abgeleiteten MKW-Fraktionen (siehe Kapitel II.3.2.2) soll hier als Teil des Projekts an dieser Stelle kurz erläutert werden. Die Fraktionsbewertung erfolgte anhand von Daten zu einzelnen Indikatorsubstanzen oder Mehrkomponentengemischen. Die Indikatorsubstanzen mussten drei Bedingungen erfüllen:

- Vorkommen in den jeweiligen Fraktionen
- ausreichende Datenbasis für toxikologische Bewertung
- ähnliche Toxizität wie die restlichen Verbindungen in der zu bewertenden Fraktion

In Tabelle 11 sind die ausgewählten Indikatorsubstanzen der aromatischen und aliphatischen Fraktionen, die tolerierbare resorbierte Körperdosen (TRD-Werte) sowie ihre Resorption und Gefahrenfaktoren für die Pfade orale und inhalative Aufnahme aufgeführt. Die TRD-Werte sind der humantoxikologische Bewertungsmaßstab für die Prüfwertableitung. Die Angabe erfolgt als täglich resorbierte Schadstoffmenge pro kg Körpergewicht [mg/kg · d]. Per Defi-

nition kennzeichnen sie die tägliche Belastung, bei der bei Exposition über Lebenszeit bei empfindlichen Personen nicht mit nachteiligen Effekten auf die Gesundheit zu rechnen ist.

Tabelle 11: Toxikologische Bewertung der aliphatischen und aromatischen Fraktionen [11]

Fraktion	Indikator-subtanz	TRD inhal.	Resorp-tion	Gefahren-faktor F	TRD oral	Resorp-tion	Gefahren-faktor F
AR1	Trimethylbenzole	0,6 mg/m^3	60%	100	-	-	-
AR2	Naphthalin	10 µg/m^3	-	1000	30 µg/kg · d	85%	1000
AR3	Naphthalin	10 µg/m^3	-	1000	30 µg/kg · d	85%	1000
AL1	Cyclohexan	6 mg/m^3	25%	300	-	-	-
AL2	White Spirit	1,75 mg/m^3	30%	900	-	-	-
AL3	White Spirit	1,75 mg/m^3	30%	900	-	-	-
AL4	White Spirit	1,75 mg/m^3	30%	900	-	-	-

Bei „White Spirit“ handelt es sich um ein aromatenfreies Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit 7 - 12 C-Atomen, das als Lösemittel in Farben und Lacken Anwendung findet [118].

1.1 Prüfwertableitung für die MKW-Fraktionsparameter

Die Prüfwertberechnung erfolgte entsprechend den methodischen Grundsätzen der Prüfwertableitung nach § 4 Absatz 5 der BBodSchV durch Vergleich der bei bestimmten Bodenbelastungen erwarteten Exposition mit der toxikologischen Bewertungsbasis („gefahrenbezogene Körperdosis“). Eine unterschiedliche Bodenbelastung wird durch die Einteilung in vier Nutzungsszenarien (Kinderspielfläche, Wohngebiet, Park- und Freizeitanlage, Industrie- und Gewerbegebiet) registriert. Hinsichtlich der Exposition wird zwischen oraler Bodenaufnahme, inhalativer Staubaufnahme, dermalem Bodenkontakt und Aufnahme über die Raumluft differenziert. Die Relevanz der Belastungspfade wird für die vier Nutzungsszenarien abgeschätzt (Tabelle 12) [119, 120].

Tabelle 12: Nutzungsszenarien und Aufnahmepfade [119]

Nutzungsszenario	orale Boden-aufnahme	inhalative Staubaufnahme	dermaler Bodenkontakt	Aufnahme über Raumluft
Kinderspielflächen	**X**	**X**	**X**	
Wohngebiete	**X**	**X**	**X**	**X**
Park-/Freizeitanlagen	**X**	**X**	**X**	
Industrie-/Gewerbegebiete		**X**		**X**

In Wohngebieten sind alle Aufnahmepfade von Bedeutung, dagegen ist für Kinderspielflächen und Parkanlagen die Aufnahme über die Raumluft vernachlässigbar. In Industriegebieten sind nur die inhalative Staubaufnahme und die Aufnahme über die Raumluft relevant. Für die relevanten Aufnahmepfade wird jeweils ein eigener Prüfwert berechnet, der Prüfwert mit dem geringsten Wert wird für das Szenario angewendet.

Die „gefahrbezogene Körperdosis“ ist das Produkt aus TRD-Wert und Gefahrenfaktor F, der sich aus vier Sicherheitsfaktoren zusammensetzt und der Absicherung u.a. der Übertragung des TRD-Werts aus Tierstudien auf den Menschen dient. Die BBodSchV sieht eine Berücksichtigung der Hintergrundbelastung vor. Im Fall der inhalativen Staubaufnahme und der Aufnahme über die Bodenluft muss der Hintergrund für die sieben MKW-Parameter in der Luft, bei der oralen und dermalen Bodenaufnahme der Hintergrundgehalt in den MKW-Fraktionen in Böden berücksichtigt werden. Weil keine Angaben zum Hintergrundgehalt in den sieben MKW-Fraktionen für Luft und Boden vorliegen, wird entsprechend der Vorgabe der BBodSchV eine Standardannahme von 80% Ausschöpfung des TRD-Wertes verwendet.

Berechnung der Prüfwerte

Anhand des Beispiels „orale Bodenaufnahme, Kinderspielfläche“ soll der Berechnungsweg verdeutlicht werden:

$$\text{Prüfwert}\ [\text{mg/kg}] = \frac{\text{gefahrenbezogene Körperdosis}}{\text{Bodenaufnahme}}$$

$$= \frac{\text{zugeführte Dosis}\,(\text{Gefahrenfaktor F} - \text{Standardwert Hintergrund})}{\text{Bodenaufnahmerate}}$$

$$= \frac{\text{TRD}\,[\text{ng/kg}\cdot\text{d}]\cdot(\text{Gefahrenfaktor F} - 0{,}8)}{33\,[\text{mg/kg}\cdot\text{d}]}$$

Der Wert für die orale Bodenaufnahmerate ergibt sich bei Annahme eines Standardkörpergewichts von 10 kg, einer täglichen oralen Aufnahme von 500 mg/d und einer Aufenthaltszeit von 240 d/a.

In Tabelle 13 sind die berechneten MKW-Prüfwerte differenziert nach den Szenarien Kinderspielplatz, Wohngebiet und Industriegebiet aufgeführt. Für „Park-/Freizeitanlage“ wurden aufgrund geringer Wahrscheinlichkeit einer MKW-Exposition keine Prüfwerte erlassen.

Tabelle 13: Prüfwerte der sieben MKW-Fraktionen für die vier Nutzungsszenarien

MKW-Fraktion	Prüfwert [mg/kg TG] Kinderspielfläche	Prüfwert [mg/kg TG] Wohngebiet	Prüfwert [mg/kg TG] Park-/Freizeitanlage	Prüfwert [mg/kg TG] Industrie-/Gewerbegebiet
AL1	20	20	-	200
AL2	30	30	-	300
AL3	150	150	-	1500
AL4	700	700	-	7000
AR1	100	100	-	1000
AR2	20	20	-	200
AR3	70	70	-	300

Die Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete liegen um den Faktor 10 niedriger als die Prüfwerte für Industriegebiete. AL1 und AR2 wurden mit 20 mg/kg Trockengewicht (TG) Boden die geringsten Prüfwerte zugewiesen.

2 Bestimmung von MKW-Prüfwertfraktionen mit GC-FID (Methode 1)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Referenzmethode zur Bestimmung der MKW-Prüfwertfraktionen eine Kombination aus präparativer Säulenchromatographie und GC-FID entwickelt. Die Methode wird im Folgenden als Methode 1 bezeichnet. Die Einzelschritte der Analysenmethode sind in Abbildung 16 dargestellt.

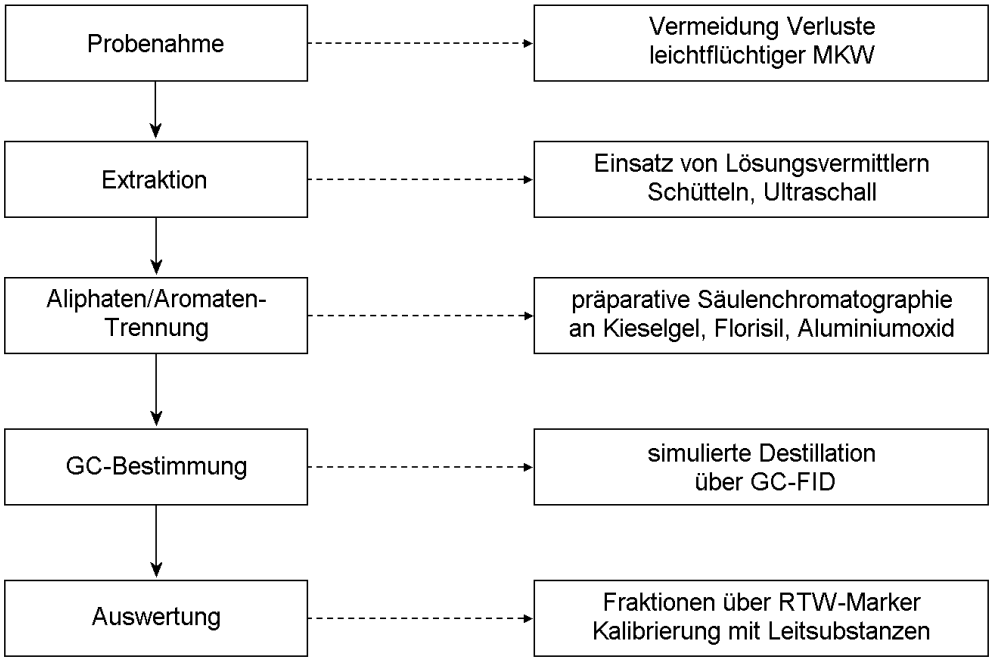

Abbildung 16: Schematische Darstellung der einzelnen Analysenschritte von Methode 1

In der Abbildung sind rechts neben den Verfahrensschritte die Optimierungsparameter aufgeführt. In den folgenden Kapiteln wird nacheinander auf die Methodenoptimierung sowie die Validierung der Methode eingegangen.

2.1 Methodenoptimierung

Die Optimierung der Methode erfolgte an der Modelllösung SEM3, an Mineralölen sowie an dotierten Böden. Schwerpunkte waren dabei die Extraktion, Fraktionierung und Auswertung.

2.1.1 Handhabung der Proben

In Vorversuchen wurde überprüft, ob eine unterschiedliche Handhabung der Proben während und nach der Probenahme Einfluss auf die Wiederfindungen der MKW-Fraktionen hat. Je

fünf SBG-Boden-Proben à 10 g wurden mit 100 µL Benzin Super (Dea) dotiert, 30 Minuten am Überkopfschüttler homogenisiert und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Anschließend wurden alle Probengefäße gleichzeitig geöffnet und nach unterschiedlichen Zeitabständen (0, 5, 10 , 30, 60 min) das Extraktionsmittelgemisch n-Pentan/Aceton zugegeben. Es folgte die Extraktion am Horizontalschüttler für 30 min. Die organische Phase wurde abgenommen, zweimal mit Wasser ausgewaschen und mittels GC-FID untersucht. Die Chromatogramme der Proben mit den unterschiedlichen Luftkontaktzeiten sind in Abbildung 17 dargestellt.

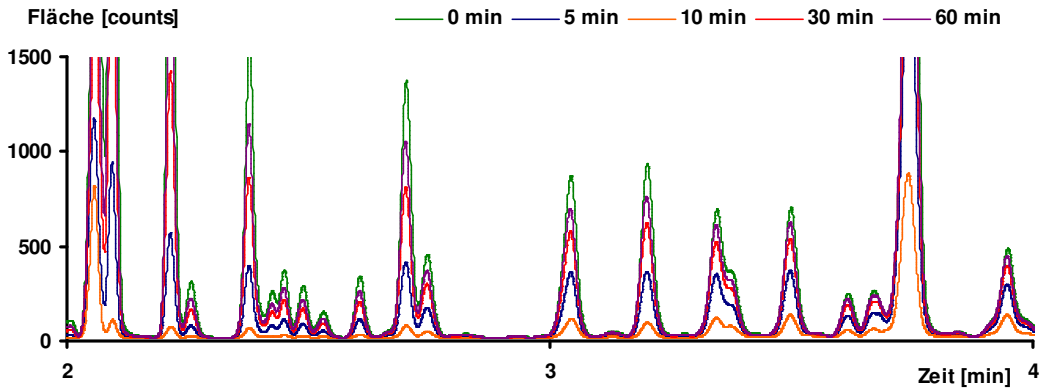

Abbildung 17: Chromatogrammausschnitte von mit Benzin Super dotierten Bodenproben mit unterschiedlichen Luftkontaktzeiten vor der Extraktion

Es zeigte sich, dass nach 5 min ca. 15% der Verbindungen über die Atmosphäre entwichen waren. Nach 30 min betrug der Verlust ca. 40%, nach 60 min bereits 65%. Zur Verringerung der Luftkontaktzeit wird eine Vor-Ort-Überschichtung der Probe mit einem organischen Lösemittel sowie die Verwendung von Gefäßen mit Septenverschluss, die nach dem gekühlten Probentransport eine Extraktionsmittelzugabe über eine Spritze ermöglichen, empfohlen.

2.1.2 Extraktion

Es wurde der Einfluss der Extraktionsmethode, der Bodeneinwaage sowie des Lösungsvermittlers bzw. Trockenmittels auf die Wiederfindung der MKW-Fraktionen untersucht.

Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden

Bei der Extraktionsart erfolgte ein Vergleich von Schüttel- und Ultraschallmethode. Je fünf mit 50 µL Benzin Super (Dea) dotierte SBG-Bodenproben (20 g) wurden mit 10 mL n-Pentan und 20 mL Aceton extrahiert. Die Wiederfindungen der Fraktionen wurden mit den über die Referenzmethode bestimmten Fraktionsgehalte von Benzin Super (Dea) berechnet. In

Abbildung 18 sind die Mittelwerte der Wiederfindungen der MKW-Fraktionen dargestellt.

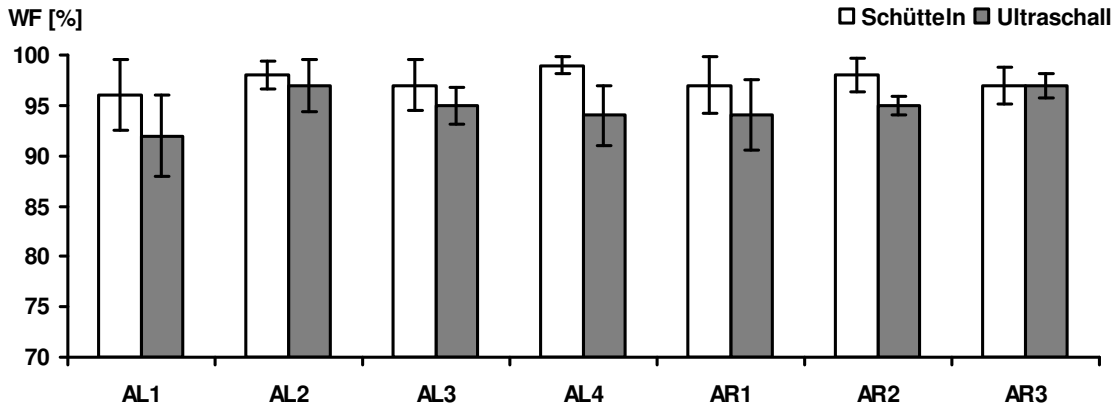

Abbildung 18: Vergleich der Wiederfindungen von Schütteln und Ultraschallextraktion an mit „Benzin Super" dotiertem SBG-Boden (Anzahl der Wiederholextraktionen: 3)

Die Extraktion durch Schütteln erzielte in allen Fraktionen geringfügig bessere Wiederfindungen als die Ultraschallextraktion. Die Wiederfindungen lagen für die Schüttelextraktion zwischen 96 und 99%, bei der Ultraschallmethode waren es 93 – 97%. Die Schüttel- und die Ultraschallextraktion sind gleichermaßen für die Extraktion der MKW-Fraktionen geeignet.

Einfluss der Bodeneinwaage

Es wurden Bodeneinwaagen von 10, 20 und 40 g Boden untersucht und das Lösemittelvolumen V entsprechend dem Verhältnis Bodeneinwaage : V n-Pentan : V Aceton = 2 : 1 : 2 angepasst. Es konnte kein Einfluss der Einwaage auf die Wiederfindung der Fraktionen festgestellt werden.

Einfluss von Feuchte auf die Extraktion

An mit 50 µL Benzin Super (Dea) dotierten Bodenproben (SBG, GGI, 20 g) wurden die Effektivität von vier Lösungsvermittlern bzw. Trockenmitteln (Aceton, Methanol, Natriumpyrophosphatlösung, wasserfreies Natriumsulfat) untersucht und mit einer n-Pentanextraktion ohne Lösungsvermittler verglichen. Die beiden Böden weisen einen stark unterschiedlichen Wassergehalt auf, SBG besitzt mit 19,9% eine größere relative Feuchte als GGI mit 7,2%. Zur Extraktion wurden 20 mL Lösungsvermittler bzw. 1 g Trockenmittel sowie 10 mL n-Pentan eingesetzt. Nach der Schüttelextraktion wurden Aceton und Methanol durch zweimaliges Waschen mit je 50 mL Wasser entfernt. Die wässrige Pyrophosphatlösung wurde von der organischen Phase abgetrennt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

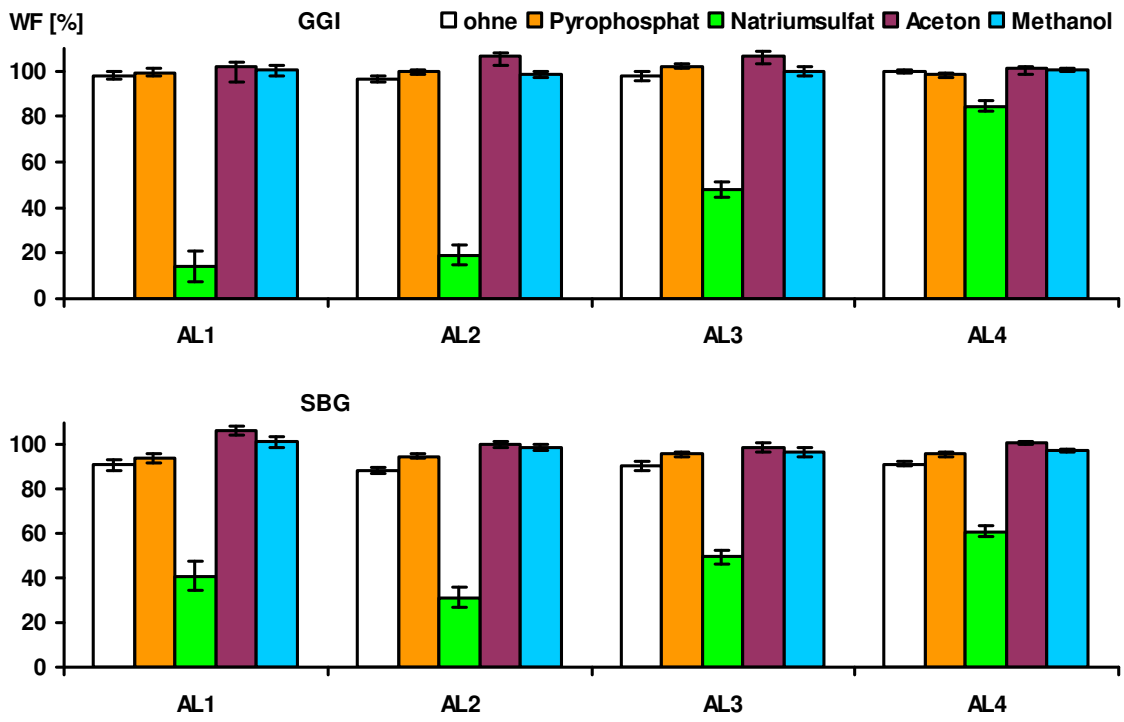

Abbildung 19: Vergleich der Extraktionsausbeuten an mit Benzin Super dotiertem SBG-und GGI-Proben unter Einsatz verschiedener Lösungsvermittler

Es zeigte sich, dass bei Einsatz von Aceton, Methanol sowie der Natriumpyrophosphatlösung für beide Böden höhere Extraktionsausbeuten erzielt werden als bei der Extraktion mit reinem n-Pentan. Mit Methanol wurden Wiederfindungen zwischen 96 und 100% für SBG und 98 - 100% für GGI erzielt. Die Extraktion mit Aceton lieferte Wiederfindungen zwischen 99 und 106% für SBG und von 98 - 1065 für GGI. Die Extraktionsraten von n-Pentan plus wässriger Natriumpyrophosphatlösung lagen im Fall von SBG bei 94 - 96% und für GGI zwischen 96 und 102%, während mit der Extraktion ohne Lösungsvermittler Wiederfindungen von 88 - 91% für SBG und 96 - 99% für GGI erreicht werden. Die Verreibung der Probe mit wasserfreiem Natriumsulfat erzielte ungenügende Ergebnisse, besonders in den Fraktionen AL1 und AL2 traten Minderbefunde bis zu 70% für SBG und sogar bis 85% für GGI auf. Die Verluste lassen sich auf die Verflüchtigung leichtflüchtiger Verbindungen während des Verreibungsprozesses zurückführen. Ein Nachteil der wässrigen Natriumpyrophosphatlösung sowie von Methanol ist die starke Neigung zur Emulsionsbildung mit feuchtem Boden. Hier ist eine Probenbehandlung im Ultraschallbad mit anschließendem Zentrifugieren notwendig.

2.1.3 Trennung von Aliphaten und Aromaten über Säulenchromatographie

Die Optimierung der präparativen Säulenchromatographie erfolgte hinsichtlich Adsorbensart, Adsorbensmenge, Adsorbensaktivität, Elutionsmittel sowie Elutionsmittelvolumen. Zur Optimierung wurde eine Testlösung (SEM3) aus 31 Substanzen, darunter 16 Aliphaten, 11 Aromaten und 4 Heteroatomkohlenwasserstoffe, in n-Pentan (c = 250 µg/ml pro Analyt) eingesetzt. In Abbildung 20 ist das GC-FID-Chromatogramm der Testlösung abgebildet. Die Messung erfolgte an einer BP1-GC-Säule mit einer Filmdicke von 1 µm bei einem Heliumfluss von 5 mL/min. Das Injektionsvolumen betrug 3 µL. Es konnte für alle Analyten eine Basislinientrennung erreicht werden.

In Abbildung 20 ist das GC-FID-Chromatogramm der SEM3-Lösung dargestellt.

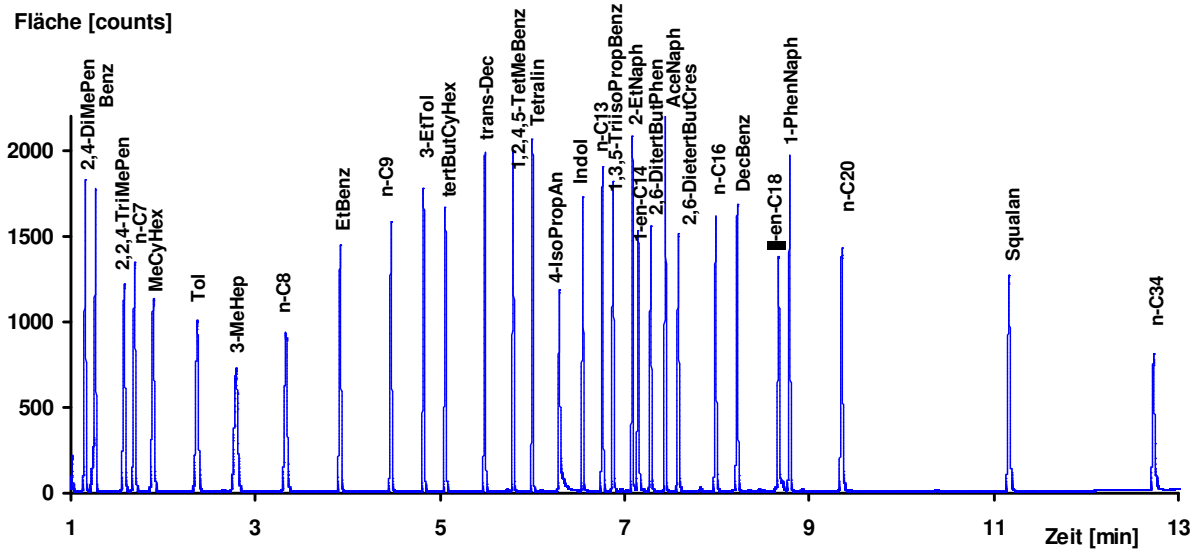

Abbildung 20: GC-FID-Chromatogramm der SEM3-Lösung (BP-1, Länge 12 m, Filmdicke 1 µm, Durchmesser 0,32 mm; Trägergas Helium, Flussrate 5mL/min, Injektionsvolumen 3 µL)

2.1.3.1 Referenz-Elutionsmethode

Das Referenzverfahren der Elution ist in Kapitel III.3 beschrieben.

2.1.3.2 Vergleich der Adsorbentien Kieselgel, Florisil® und Al_2O_3

Die Adsorbentien Kieselgel (100, 0,063 - 0,200 mm), Florisil® (0,150 - 0,250 mm) und Al_2O_3 (neutral, 0,063 - 0,200 mm) wurden auf ihre Eignung zur Aliphaten/-Aromatentrennung überprüft. Dazu wurde 1 mL SEM3 mit der Referenz-Elutionsmethode fraktioniert und die Fraktionen über GC-FID bestimmt. Die Bestimmung der Wiederfindungsraten der Analyten erfolgte durch Vergleich mit einer 1:10-Verdünnung von SEM3 in n-Pentan.

Wiederfindung der Aliphaten

Die Aliphaten weisen bei den Elutionen an den an den drei Adsorbentien ein ähnliches Verhalten auf. An Kieselgel und Florisil® werden alle Aliphaten mit n-Pentan in die Aliphaten-Fraktion eluiert. An Al_2O_3 wird n-C_{34} erst mit Dichlormethan in die Aromaten-Fraktion eluiert Die Wiederfindungen der Aliphaten in den Aliphaten-Fraktionen der drei Adsorbentien sind in Abbildung 21 dargestellt.

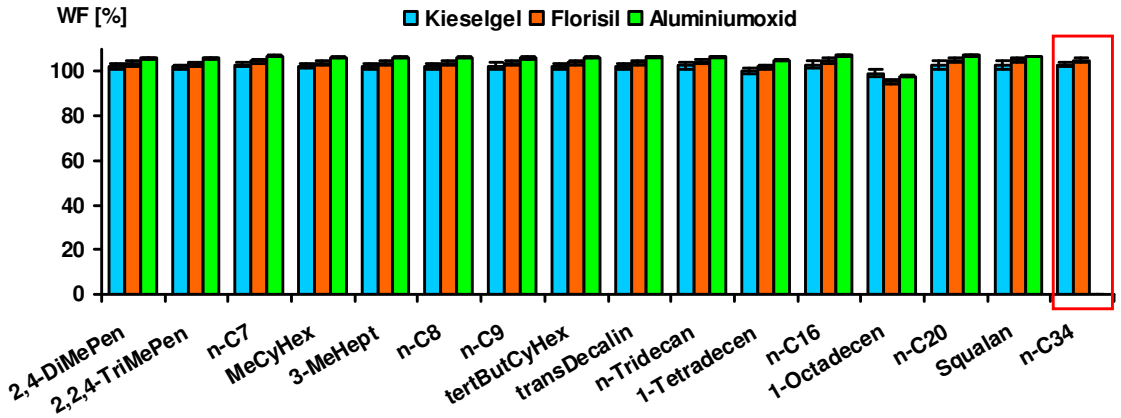

Abbildung 21: Wiederfindungsraten der Aliphaten in den n-Pentan-Fraktionen der Elutionen an Florisil, Al_2O_3 und Kieselgel (Anzahl Wiederholelutionen: 3)

Die Wiederfindungen der Aliphaten betragen mit Ausnahme von n-C_{34} bei der Elution an Al_2O_3 nahezu 100%. n-C_{34} kann von Al_2O_3 nicht mit n-Pentan eluiert werden. Der Effekt der Retention von langkettigen n-Alkanen durch Al_2O_3 ab einer Kettenlänge > 20 C-Atomen ist bereits von KOCH [90] beschrieben worden. Auch SANESI et al. [121] konnten durch Bestimmung der Adsorptionswärme für die Adsorption von n-Alkanen aus der Gasphase an γ-Al_2O_3 einen proportionalen Zusammenhang zwischen Adsorptionswärme und Kohlenstoffzahl feststellen. Eine mögliche Erklärung basiert auf Adsorptionseffekten. Das in der Chromatographie verwendete γ-Al_2O_3 besitzt eine defekte Spinellstruktur, in der Sauerstoffionen (O^{2-}) eine kubisch-dichteste Packung bilden und Aluminiumionen (Al^{3+}) aufgrund der Ladungsneutralität Oktaeder- und Tetraederplätze unvollständig und statistisch verteilt besetzen [122]. Als Folge bilden sich elektrische Felder an der Adsorbensoberfläche aus, die in anderen Molekülen Dipole induzieren können. Die Größe des induzierten Dipols ist abhängig von der Polarisierbarkeit α des Moleküls, die durch das Polarisierbakeitvolumen ά ausgedrückt werden kann (Gleichung 5 und 6 auf Seite 50).

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \qquad \text{Gleichung 5}$$

$$\alpha' \approx 1{,}88 \cdot n_c + 0{,}67 \qquad \text{Gleichung 6}$$

Im Fall der n-Alkane ist α´ proportional zur Zahl der Kohlenstoffatome n_c [123]. Je größer das induzierte Dipol, desto größer ist die Wechselwirkung mit den elektrischen Feldern an der Adsorbensoberfläche. Bei den Wechselwirkungen handelt es sich um Dispersions- und Induktionskräfte, die zu den unspezifischen van der Waals'schen Kräften gehören.

Iso-Alkane mit einer hohen Kohlenstoffzahl wie Squalan (n_c = 30) zeigen den beschriebenen Effekt nicht, obwohl sie eine ähnliche Polarisierbarkeit wie die n-Alkane gleicher Kohlenstoffzahl aufweisen. Verantwortlich dafür sind die Verzweigungen im Kohlenstoffgerüst, die den möglichen Mindestabstand des Moleküls zum Adsorbens vergrößern. Da der Abstand r umgekehrt proportional zu den anziehenden Wechselwirkungsenergien (~ $1/r^6$) ist, wird eine Abstandsvergrößerung von einer hohen Abnahme der Wechselwirkungskräfte begleitet.

Wiederfindung der Aromaten

Ein anderes, weniger einheitliches Bild bietet sich beim Elutionsverhalten der aromatischen MKW und HKW. Abbildung 22 zeigt die Wiederfindungen der Aromaten und HKW für die drei Adsorbentien in der n-Pentan-Fraktion.

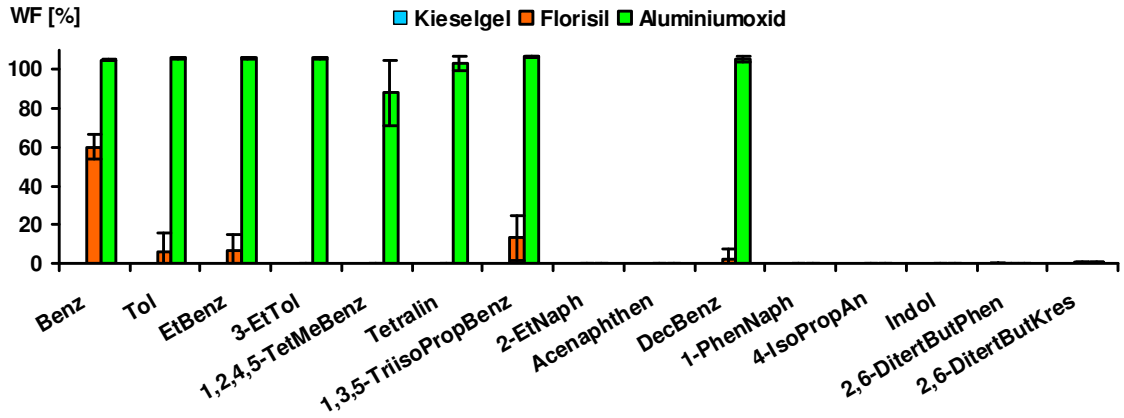

Abbildung 22: Wiederfindungsraten der Aromaten / HKW in den n-Pentan-Fraktionen der Elutionen mit Florisil, Al_2O_3 und Kieselgel (Anzahl Wiederholelutionen: 3)

Bei der Elution mit Kieselgel konnten alle Aromaten mit Dichlormethan in die Aromaten-Fraktion eluiert werden, ihre Wiederfindungen in Abbildung 22 liegen deshalb bei 0%. Bei Florisil® dagegen erfolgte die Elution der BTEX sowie der Benzole mit größeren Alkyl-

resten zum Teil bereits mit n-Pentan in der Aliphaten-Fraktion. Benz (60,1%), Tol (6,1%), EtBenz (6,5%), TriisoPropBenz (13,1%) und DecBenz (2,3%) sind in der n-Pentan-Fraktion zu finden. An Al_2O_3 werden fast alle Aromaten mit n-Pentan in die Aliphaten-Fraktion eluiert, das Adsorbens hält lediglich die polyaromatischen Systeme zurück.

Es wurden für die Elutionen der Analyten an den drei Adsorbentien Elutionsprofile aufgestellt. Statt einmal 10 mL pro Aliphaten- und Aromaten-Fraktion wurden zehnmal 1 mL aufgefangen und mittels GC-FID untersucht. Die Milliliter-Fraktionen wurden mit P1 – P10 (n-Pentan-Fraktionen) und D1 – D10 (Dichlormethan-Fraktionen) bezeichnet. Die Elutionsprofile sind in Abbildung 23 gezeigt.

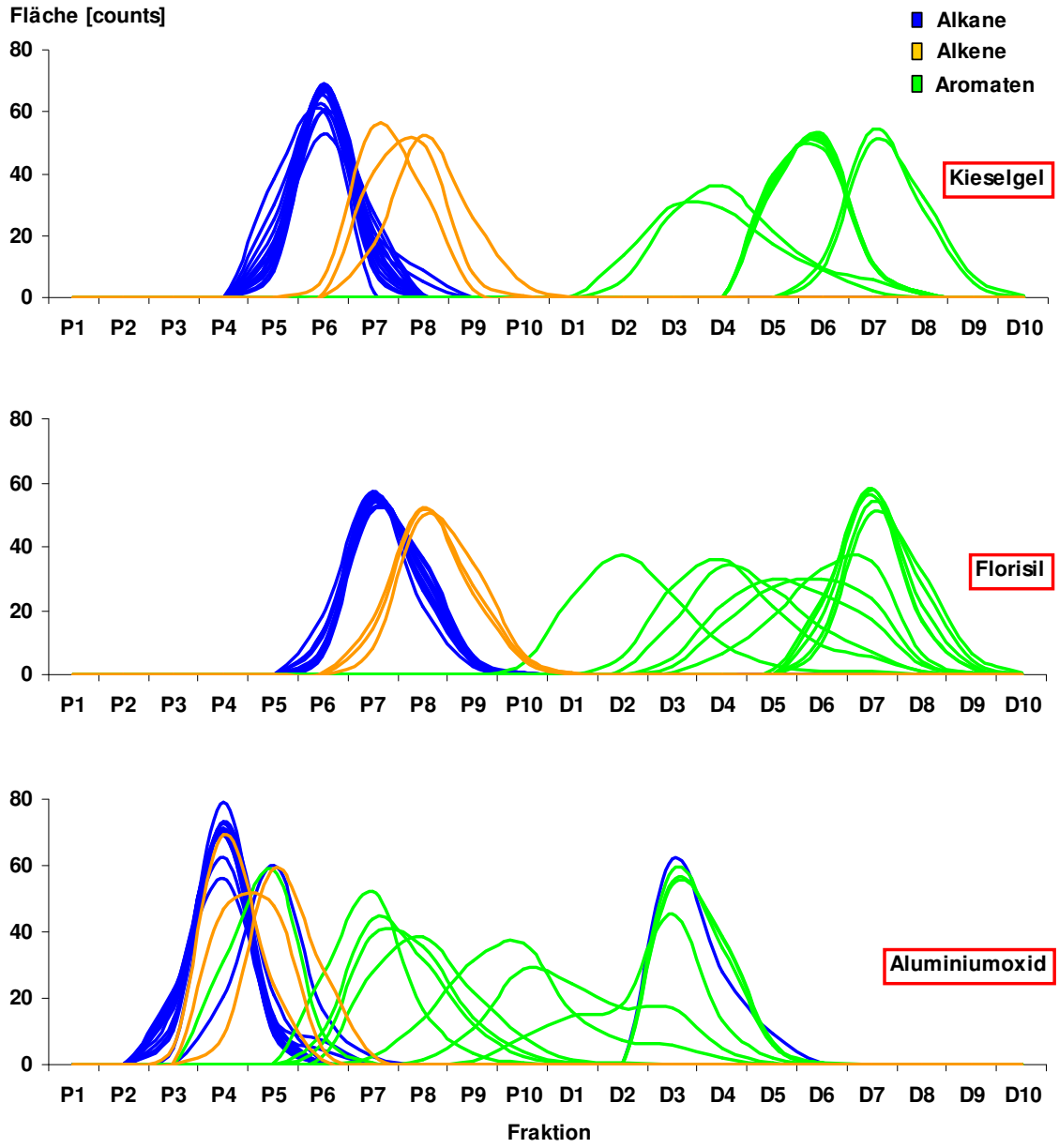

Abbildung 23: Elutionsprofile der Alkane (blau), Alkene (gelb) und Aromaten (grün) für die Standard-Elutionen an den drei Adsorbentien Kieselgel, Florisil und Al_2O_3

An Kieselgel eluieren die Aliphaten von P5 - P10. Die Elution von Benzol beginnt bereits in Fraktion D1. An Florisil beginnt die Aliphaten-Elution mit P6 und endet nach D1. Benzol wird bereits in P10 eluiert. Bei Verwendung von Al_2O_3 eluieren die meisten Alkane in P3 – P6. n-C_{34} eluiert erst zwischen D2 und D6. Die Elution der Aromaten ist breit verteilt, sterisch abgeschirmte Verbindungen wie Triisopropylbenzol kommen bereits in P4, die BTEX zwischen P6 und P10. Aromatische Systeme mit größerem aliphatischen Anteil im Molekül wie Tetralin, DecBenz oder 1,2,4,5-TetraMeBenz eluieren von P7 bis D5. Als Ursachen kommen die strukturbedingt unterschiedlichen Retentionsmechanismen, die Adsorbensmenge, die Dichte, die Oberfläche und die Porengrößen der Materialien in Frage. Die Adsorbensmenge und die Dichte bestimmen die Füllhöhe in der Säule, die für das Totvolumen der Chromatographie, das Volumen an n-Pentan, dass in die Aliphaten-Fraktion gelangt, ohne das Analyten mit von der Säule gewaschen werden, verantwortlich ist. Zum anderen ist die Füllhöhe äquivalent zur Trennstreckenlänge, und diese ist proportional zur Trennstufenanzahl und bestimmt die Auflösung der Trennung. Die Oberfläche bestimmt, wie viele Moleküle mit dem Adsorbens wechselwirken. Die Porengröße entscheidet, wie nah sich ein Analytmolekül den aktiven Zentren des Adsorbens nähern kann. Die Struktur des Adsorbens und die Art der aktiven Zentren haben Einfluss auf die Art und Stärke der Wechselwirkung mit dem Analytmolekül. In Tabelle 14 finden sich Herstellerangaben zur Oberfläche, Dichte und Porengröße der Adsorbentien.

Tabelle 14: Oberfläche, Dichte und Porengröße von Kieselgel, Florisil und Al_2O_3

	Spezifische Oberfläche nach BET [m^2/g]	**Korngröße [µm]**	**Porendurchmesser [nm]**	**Füllhöhe [cm]**
Kieselgel	ca. 490	63 - 200	6	2,9
Florisil®	ca. 100	150 - 250	6	3,3
Al_2O_3	ca. 200	63 - 200	9	2,1

Der Einfluss der Füllhöhe ließ sich durch die Variation der Adsorbensmenge untersuchen. Dazu wurden Elutionen von SEM3 mit 2, 3, 4 bzw. 5 g Adsorbens durchgeführt. Für Kieselgel ließ sich keine Abhängigkeit, für Al_2O_3 und Florisil ließ sich eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit der Wiederfindungen für unterschiedliche Adsorbensmengen feststellen. Die Wiederfindungen der Aromaten bei Al_2O_3 sind in Abbildung 24 dargestellt.

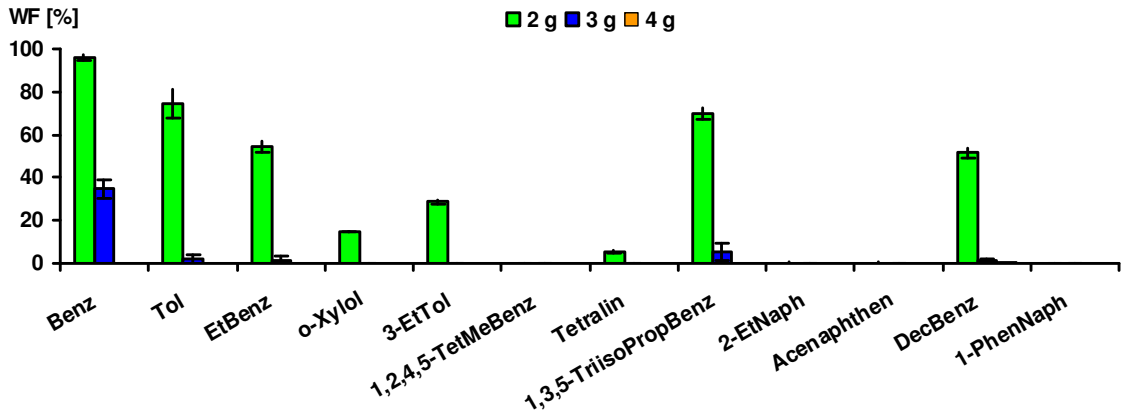

Abbildung 24: Vergleich der Wiederfindung der Aromaten in der Aliphaten-Fraktion bei Elution an 3 g, 4 g und 5 g Al_2O_3 (Anzahl Wiederholelutionen: 3)

Es konnte durch die Steigerung der Adsorbensmenge auf 5 g für die BTEX mit Ausnahme von Benzol sowie Tetralin eine vollständige Verschiebung der Elution in die Aromaten-Fraktion bewirkt werden. Bei diesen Verbindungen sind das größere Totvolumen und die höhere Auflösung maßgeblich. 1,2,4,5-TetMeBenz, 1,3,5-TriisoPropBenz und DecBenz werden trotz größerer Adsorbensmenge weiterhin mit n-Pentan in die Aliphaten-Fraktion eluiert. Eine Erklärung ist über die Adsorbens-Analyt-Wechselwirkung möglich. Wie im Fall des Squalan vergrößert die sterische Abschirmung der Aromaten durch ihre Alkylreste den Abstand zum Adsorbens und verhindert die Ausbildung von starken Donor-Akzeptor-Komplexen zwischen dem π-System und den aktiven Zentren von Al_2O_3. Der im Vergleich zu den anderen Adsorbentien größere Porendurchmesser des Al_2O_3 hat keinen Einfluss auf die Retention.

Für Florisil® trifft die Steigerung der Trenneffizienz mit Zunahme der Adsorbensmenge ebenso zu (siehe Abbildung 25).

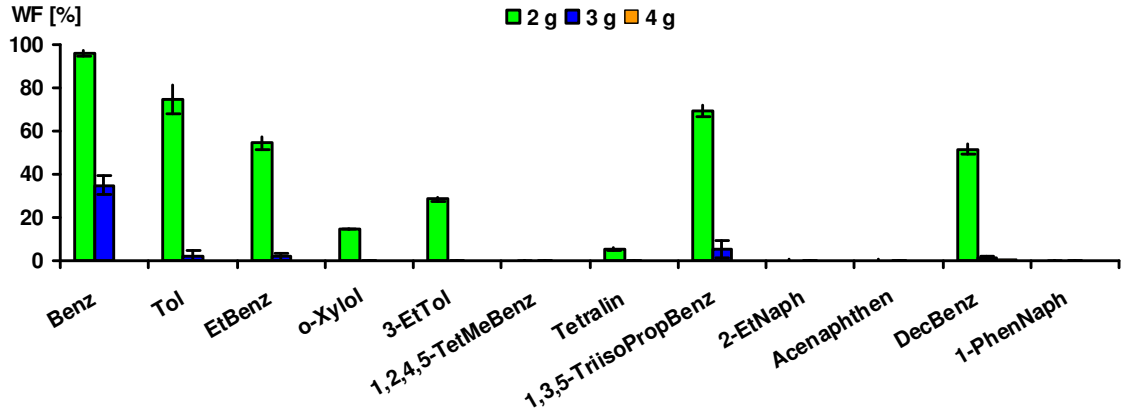

Abbildung 25: Vergleich der Wiederfindung der Aromaten in der Aliphaten-Fraktion bei Elution an 2 g, 3 g bzw. 4 g Florisil (Anzahl Wiederholelutionen: 3)

Eine zufriedenstellende Trennung von Aliphaten und Aromaten ist bei 3 g, eine vollständige Trennung bei 4 g Adsorbens erreicht. Die Erhöhung des Totvolumens und der Auflösung sorgen dafür, dass die Aromaten erst mit Dichlormethan eluiert werden.

Zusammenfassung

Die beste Trennleistung für die Aliphaten/Aromatenseparierung wird mit Kieselgel erzielt, für das sich auch keine Abhängigkeit der Effizienz von der Adsorbensmenge feststellen ließ. Bei Florisil® hängt die Trennleistung wesentlich von der eingesetzten Adsorbensmenge ab. Mit Al_2O_3 konnte selbst bei größeren Adsorbensmengen keine Abtrennung der Aromaten mit großen Alkylresten von den Aliphaten erreicht werden. Im Folgenden wird Kieselgel als Asorbens eingesetzt.

2.1.3.3 Einfluss des Aktivität des Kieselgels

Die Aktivität des Kieselgels hat einen wesentlichen Einfluss auf die Trennleistung. Die Aktivität wird vom Wassergehalt und pH-Wert des Adsorbens bestimmt. Wasser besitzt aufgrund seines großen Dipolmoments eine starke Affinfität zu den aktiven Zentren der Adsorbentien. Mit der Einstellung definierter Wassergehalte können Adsorbensstärke und Adsorbenshomogenität reguliert werden. Eine gängige Aktivitätsstufenskala für Al_2O_3 ist die Einteilung nach Brockmann [96]. Für Kieselgel existiert eine solche Skala nicht. In Abbildung 26 ist der Einfluss unterschiedlicher Wassergehalte (0, 1, 5, 10%) des Kieselgels auf die Wiederfindung der Prüfwertfraktionen bei einer Elution von Diesel gezeigt.

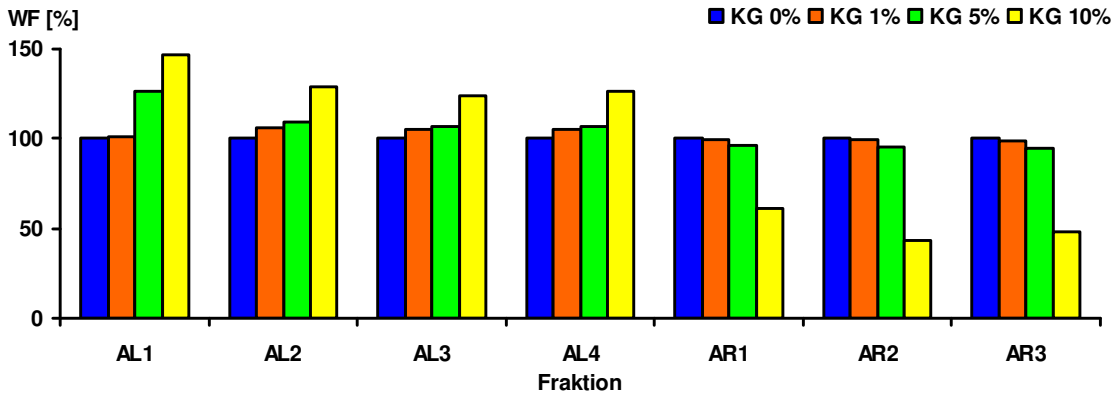

Abbildung 26: Vergleich der Wiederfindungen der Prüfwertfraktionen in Diesel bei Standard-Elution an KG mit 0%, 1%, 5% bzw. 10% Wassergehalt

Mit steigendem Wassergehalt nehmen die Wiederfindungen der Aliphaten-Fraktionen zu und der Aromaten-Fraktionen ab. Maximale Über- bzw. Unterbefunde treten bei Einsatz von

Kieselgel mit 10% Wasser auf, hier liegen die Wiederfindungen zwischen 147 und 124% für AL1 - 4 und zwischen 44 und 61% für AR1 - 3. Bei Kieselgel mit 1% Wassergehalt sind es geringere Unterschiede von 5 - 9% für AL1 - 4 und 0,5 - 1% für AR1 - 3. Untersuchungen an SEM3 zeigten, dass die Wiederfindungen der Aromaten durch die Struktur beeinflusst wird. In Tabelle 15 sind die Wiederfindungen der Aromaten aus SEM3 im Detail aufgelistet. Während bei 1% Wassergehalt die BTEX sowie Aromaten mit Alkylanteilen in Anteilen von 0,1 - 0,7% wiedergefunden werden, liegen die Wiederfindungen der Einringaromaten bei 10% Wasseranteil um 100%, lediglich die Polyaromaten 2-EtNaph (81,6%), Acenaphthen (45,5%) und 1-PhenNaph (8,1%) können in unterschiedlichen Anteilen auf dem Adsorbens retardiert werden.

Tabelle 15: Wiederfindungen der Aromaten in der Aliphaten-Fraktion Elution an Kieselgel mit 1, 5, 10% Wassergehalt

	WF Kieselgel 1% Wasser [%]	**WF Kieselgel 5% Wasser [%]**	**WF Kieselgel 10% Wasser [%]**
Benz	0,71	78,50	99,52
Tol	0,39	71,19	102,79
EtBenz	0,18	69,24	99,40
3-EtBenz	0,00	59,11	99,86
1,2,4,5-TetMeBenz	0,75	26,68	100,88
Tetralin	0,00	42,08	100,89
1,3,5-TriisoPropBenz	0,11	66,10	100,45
2-EtNaph	0,00	14,30	81,63
AceNaph	0,00	2,80	45,51
DecBenz	0,00	85,59	100,21
1-PhenNaph	0,00	0,00	8,19

Die höhere Anzahl an π-Elektronen sowie die größere Ausdehnung des π-Elektronensystems erzeugen eine stärkere Polarität der Moleküle. In Konkurrenz mit den Einringaromaten um die aktiven Zentren können sich die Polyaromaten durchsetzen.

2.1.3.4 Auswahl der Elutionsmittel

Zur Aromaten-Elution wird in der Standard-Elutionsmethode Dichlormethan eingesetzt, das zur Gruppe IIIB der MAK-Liste [124] gehört und als Stoff mit begründetem Verdacht auf krebserzeugendes Potential gilt. In dieser Arbeit sollte eine Alternative für Dichlormethan gesucht werden. Da AR1 Verbindungen mit einem Siedepunkt > 151 °C (Siedepunkt von n-Nonan) beinhaltet, muss das Elutionsmittel einen Siedepunkt < 151 °C aufweisen. Toluol

(Siedepunkt 111 °C) erfüllt die genannten Kriterien. Toluol ist ebenso wie Dichlormethan ein polares Lösemittel. Beide haben aufgrund ihrer Struktur verschiedene Wirkmechanismen, die sie zur Aromaten-Elution befähigen. Während bei Dichlormethan das permanente Dipolmoment die Polarität und damit die Affinität zu den polaren Zentren der Adsorbentien bewirkt, ist es bei Toluol die erhöhte π-Elektronendichte. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Toluol und den Analyten ist eine höhere Wiederfindung der Aromaten in Toluol zu erwarten.

Die Eignung von Toluol zur Elution von Aromaten wurde überprüft. Dazu wurden Elutionen von SEM3 an 3 g Kieselgel mit n-Pentan bzw. Toluol durchgeführt. In Abbildung 27 werden die Wiederfindungsraten einiger Aromaten aus SEM3 in Toluol und Dichlormethan gezeigt.

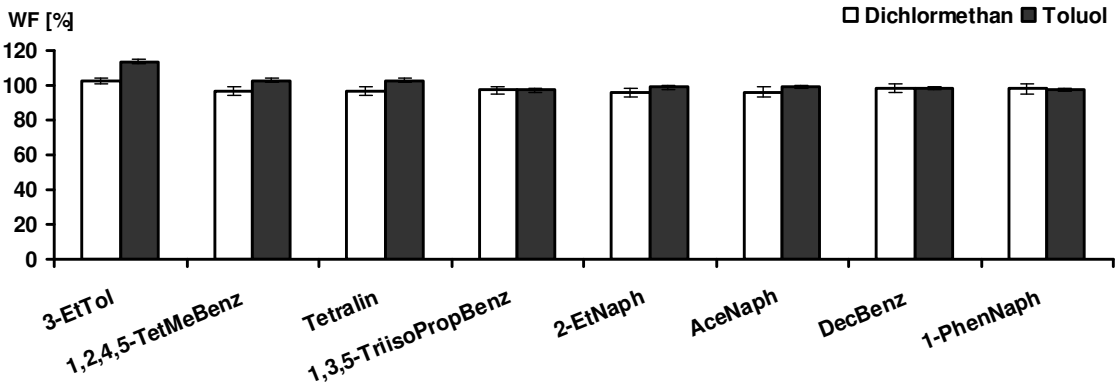

Abbildung 27: Vergleich der Wiederfindung der Aromaten in der Aromaten-Fraktion bei Elution an 3 g Kieselgel mit 10 mL Dichlormethan (grün) bzw. 10 mL Toluol (blau)

Wie sich zeigt, sind die Wiederfindungen der aromatischen Verbindungen in Dichlormethan und Toluol vergleichbar. Hinsichtlich einer Eignung als Elutionsmittel für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist es möglich, Dichlormethan durch Toluol zu ersetzen. Die Untersuchung der gaschromatographischen Eignung von Toluol erfolgt in Kapitel 2.1.4. Toluol erweist sich als problematisch, wenn es bei Arbeiten in offenen Gefäßen (Fraktionierung) eingesetzt wird. Trotz sorgfältiger Arbeitsweise kommt es leicht zu Toluolblindwerten und Verschleppungsphänomenen.

2.1.4 Gaschromatographische Bedingungen

Die Optimierung der GC-Bedingungen erfolgte für die Polarität der Säulenbeschichtung und die Injektionsbedingungen.

Polarität der Säulenbeschichtung

Zu den unpolaren Säulenbeschichtungen gehören Phasen aus 100% Dimethylpolysiloxan (HP-1, DB-1, BP-1 u.a.) und Phasen aus 95% Dimethylpolysiloxan und 5% Diphenylpolysiloxan (HP-5, DB-5, BP-5 u.a.) In Versuchen an der Modelllösung SEM3 wurde der Einfluss der Säulenphase auf die Elutionsreihenfolge der Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 28 dargestellt.

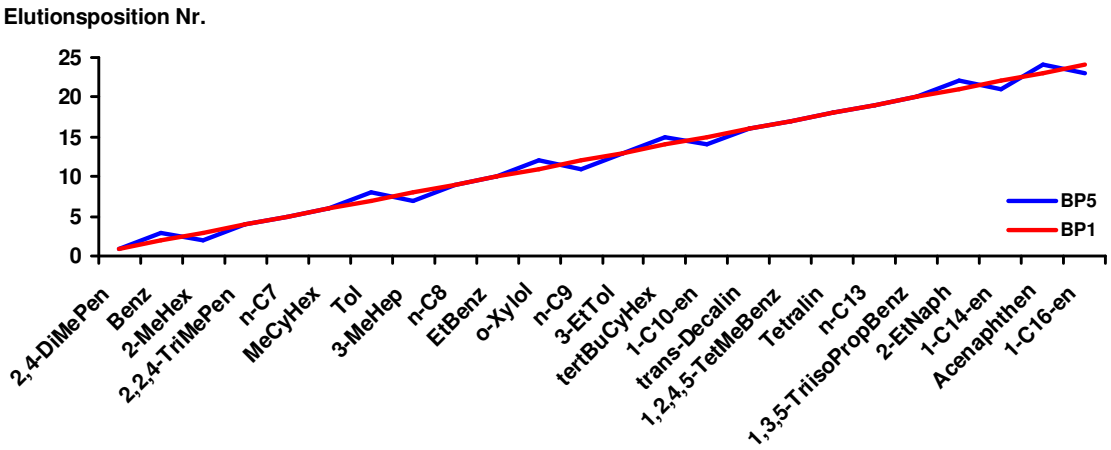

Abbildung 28: Vergleich der Elutionsreihenfolge der Analyten aus SEM3 an einer BP-1 (rosa) bzw. BP-5 (blau)

Es ist zu erkennen, dass sich bei dem Wechsel von einer Säule mit 0% Phenylanteil, z.B. BP-1, zu einer Säule mit 5% Phenylanteil, z.B. BP-5, die Elutionsreihenfolge von zwölf Verbindungen (paarweise) verändert. Dazu gehören Benzol und 2-Methylhexan, Toluol und 2-Methylheptan, o-Xylol und n-Nonan, tertButylcyclohexan und 1-Decen, 2-Ethylnaphthalin und 1-Tetradecen sowie Acenaphthen und 1-Hexadecen. Dabei wird jeweils die aromatische Verbindung an der DB-5 stärker retardiert als an der DB-1. Dieser Effekt wird durch den Phenylanteil von 5% bewirkt. Um sicherzustellen, dass die Prüfwertfraktionen die ihnen per Definition zugeschrieben Substanzen enthalten, muss eine Säule mit 0% Phenylanteil verwendet werden. Der Einsatz einer Säule mit einer Länge von 15 - 30 m wird empfohlen. Für eine ausreichende Auflösung zwischen Lösemittelpeak und AL1 erwies sich eine Filmdicke von 1 µm als optimal.

Injektionsbedingungen

Bei der gaschromatographischen Erfassung von MKW als Summenparameter ist der Einsatz eines On-Column-Injektors unverzichtbar. Dieser ist im Gegensatz zum split/splitless-

Injektor in der Lage, das gesamte Probenvolumen diskriminierungsfrei bei niedriger Temperatur direkt auf die Säule zu überführen, während die Probenaufgabe mit dem split/splitless-Injektor in einen heißen Verdampfungsraum (Quarzliner) hinein erfolgt, von dem aus die Probe auf die Säule überführt wird. Für viele Analyten kommt es hier zu Sorptionseffekten an den heißen Glaswänden des Quarzliners [125]. Das Ausmaß eines Analytverlusts lässt sich bei einem Summenparameter von Proben unbekannter Kontamination nicht quantifizieren. Die Injektionstemperatur einer On-Column-Aufgabe sollte mindestens 10 °C unter dem Siedepunkt des Lösemittels liegen, um ein explosionsartiges Verdampfen der Probe während der Injektion zu verhindern. Bei Einsatz von n-Pentan als Lösemittel darf die Starttemperatur höchstens 26 °C betragen. Ein GC-System mit On-Column-Injektor kann nur eine minimale Aufgabetemperatur von 35 °C erreichen. In einem Versuch wurden die Signalintensitäten ausgewählter Analyten in den Lösemitteln n-Pentan, Dichlormethan, Toluol und n-Heptan bei einer Injektionstemperatur von 40 °C und einem Injektionsvolumen von 3 µL untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt.

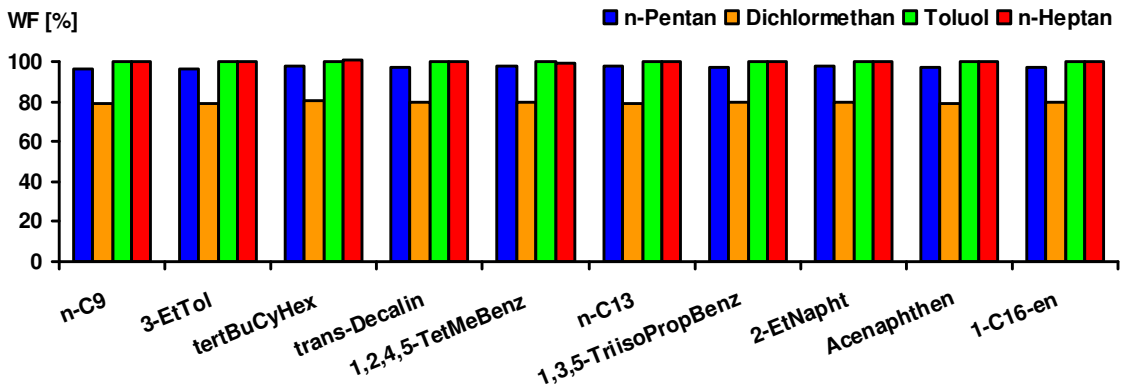

Abbildung 29: Vergleich der Signalintensitäten ausgewählter Analyten in verschiedenen Lösemitteln n-Pentan (blau), Dichlormethan (orange), Toluol (grün), n-Heptan (rot) bei 40 °C

Es zeigt sich, dass die Signalintensitäten aller Analyten in höhersiedenden Lösemitteln wie n-Heptan oder Toluol größer als in n-Pentan oder Dichlormethan sind. Ein Minimum an Signalintensität wird in Dichlormethan erreicht, obwohl Dichlormethan mit 40 °C einen höheren Siedepunkt als n-Pentan (36 °C) hat. Dieser Effekt lässt sich über die Dichten der Lösemittel erklären. Dichlormethan (1,33 g/mL) besitzt im Vergleich zu n-Pentan (0,63 g/mL) eine mehr als doppelt so große Dichte. Bei einem explosionsartigen Verdampfen im Injektor weist Dichlormethan bei vergleichbarer molarer Masse und gleichem Injektionsvolumen nach dem idealen Gasgesetz ein fast doppelt so großes Dampfvolumen auf wie n-Pentan

(siehe Gleichungen 7 und 8, Seite 59).

$$p \cdot V_{Gas} = n \cdot R \cdot T \qquad \text{Gleichung 7}$$

$$\text{mit } n = \frac{m}{M} \text{ und } m = \rho \cdot V_{Injektion} \text{ folgt } \boxed{\Rightarrow V_{Gas} = \frac{R \cdot T \cdot V_{Injektion}}{p} \cdot \frac{\rho}{M}} \qquad \text{Gleichung 8}$$

In Tabelle 16 sind die Daten für den Siedepunkt Kp, die molare Masse M, die Dichte ρ und den Quotienten aus der Dichte ρ und der molaren Masse M aufgeführt.

Tabelle 16: Physikalische Kenndaten ausgewählter Lösemittel [99]

Lösemittel	**Kp [°C]**	**M [g/mol]**	**ρ [g/mL]**	**ρ/M [Mol/mL]**
n-Pentan	35,0 - 36,0	72,15	0,626	0,0087
Dichlormethan	39,8 - 40,0	84,93	1,325	0,0156
n-Heptan	98,0	100,21	0,684	0,0068
Toluol	110,6	92,14	0,865	0,0094

Der Quotient aus Dichte und molarer Masse hat für Dichlormethan den größten Wert und nimmt von Toluol über n-Pentan zu n-Heptan ab. Dichlormethan weist somit das mit Abstand größte Verdampfungsvolumen der untersuchten Lösemittel auf. Der Verdampfungsraum im Injektor besitzt für alle Lösemittel das gleiche Volumen. Da bei Dichlormethan das erzeugte Dampfvolumen größer als der vorhandene Verdampfungsraum ist, kommt es durch den explosionsartigen Verdampfungsvorgang zu einem Austritt an Lösemitteldampf über den Injektionskopf und das Septum während der Injektion. Mit dem Lösemitteldampf gelangen auch Analytmoleküle aus dem Injektor, dadurch entstehten Analytverluste. Für n-Pentan lässt sich dieser Effekt in geringerem Ausmaß nachweisen.

Mit dem Einsatz eines Kaltaufgabesystems kann die Verdampfungsproblematik für n-Pentan und Dichlormethan gelöst werden. Der Injektor wird über eine Ethanol/Wasserkühlung (Peltierkühlung) während der Probenaufgabe auf einer Temperatur von 0 - 20 °C gehalten und anschließend in kurzer Zeit auf eine Temperatur von 200 - 300 °C aufgeheizt. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse eines Versuchs dargestellt, der die Temperaturabhängigkeit der Signalintensität ausgewählter Analyten in Dichlormethan bei einer On-Column-Aufgabe mit den Temperaturen 0, 10, 20, 30 und 40 °C und einem Injektionsvolumen von 3 µL untersucht.

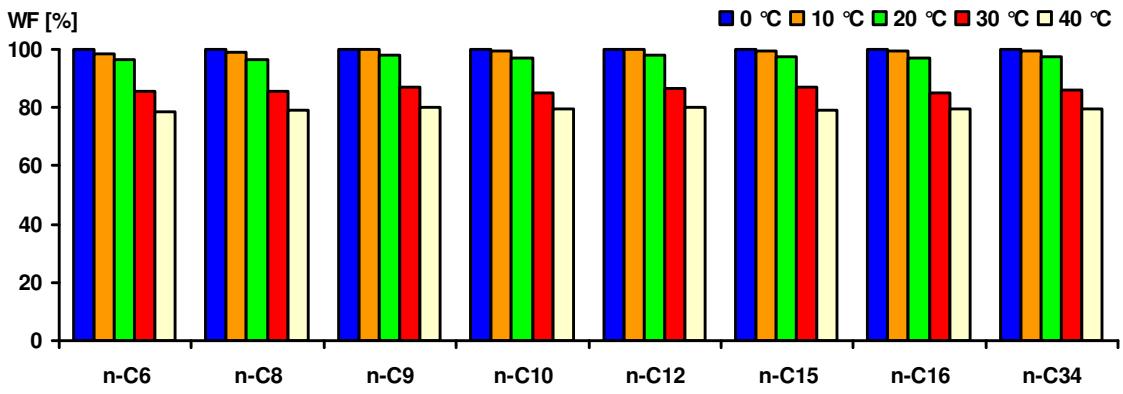

Abbildung 30: Vergleich der Signalintensitäten ausgewählter Analyten in Dichlormethan bei den Injektionstemperaturen 0 °C (blau), 10 °C (orange), 20 °C (grün), 30 °C (rot) und 40 °C (weiß)

Es lässt sich deutlich eine Abnahme an Signalintensität mit zunehmender Injektortemperatur erkennen. Während zwischen den Signalflächen bei 0 und 10 °C kaum Unterschiede bestehen, sinken bei 20 °C die Intensitäten auf 95 - 96%. Die Injektion bei 30 °C bewirkt eine Reduzierung der Signalflächen um ca. 15%, bei 40 °C können nur noch 80% erreicht werden. Für n-Pentan ist dieser Effekt in geringerem Maß zu beobachten. Es empfiehlt sich, eine Injektortemperatur im Bereich von 0 - 10 °C zu verwenden.

Temperaturprogramm

Das Ofentemperaturprogramm des Gaschromatographen hat keinen Einfluss auf den FID-Response eines Kohlenwasserstoffgemischs [126]. Es wird dennoch aus folgenden Gründen eine hohe lineare Aufheizrate des GC-Ofens von 30 °C/min empfohlen: Eine hohe Aufheizrate bewirkt eine zeitliche Komprimierung des Retentionszeitbereichs der Fraktionen. Das bedeutet, dass bei einer konstanten Peakfläche die Signalhöhe gesteigert werden kann. Damit erhöht sich das Signal/Rausch (S/N)-Verhältnis und die Nachweisgrenze wird geringer.

2.1.5 Kalibrierung und Auswertung

Im Hinblick auf die Kalibrierung und Auswertung wurden die Ermittlung der Fraktionsgrenzen, die Art der Kalibriersubstanzen und die Reinheit der Lösemittel untersucht.

2.1.5.1 Ermittlung der Fraktionsgrenzen

Im Unterschied zum des C_{10}-C_{40}-Parameters findet die Summenintegration für die Prüfwertfraktionen im Chromatogramm über wesentlich kleinere Retentionszeitbereiche statt. Es ist nicht möglich, die RTW-Marker zur Bestimmung der Fraktionsgrenzen als interne Standards

den Proben zuzusetzen, da ihre Signale von den Signalen der Probe überdeckt würden. Eine eindeutige Identifizierung der RTW-Marker wäre so nicht möglich. Zudem müssten die Fraktionssignale um die Signalflächen der Markersubstanzen korregiert werden. Die Fraktionsgrenzen müssen über externe Messungen der RTW-Standardlösung bestimmt werden.

Bei Betrachtung der Definition der Prüfwertfraktionen ist die Verwendung der Originalretentionszeiten der RTW-Marker nicht zulässig. Die Fraktion AL1 umfasst alle Aliphaten, die bei einer simulierten Destillation im GC-Chromatogramm nach n-C6 bis einschließlich n-C_8 eluieren. Durch Einsetzen der Originalretentionszeiten von n-C_6 und n-C_8 wird die Hälfte des n-C_6-Signals miterfasst und die Hälfte des n-C_8-Signals nicht miterfasst, da die Retentionszeit eines Signals immer am Maximum der (symmetrischen) Gaußverteilung bestimmt wird. Abbildung 31 verdeutlicht die Problematik:

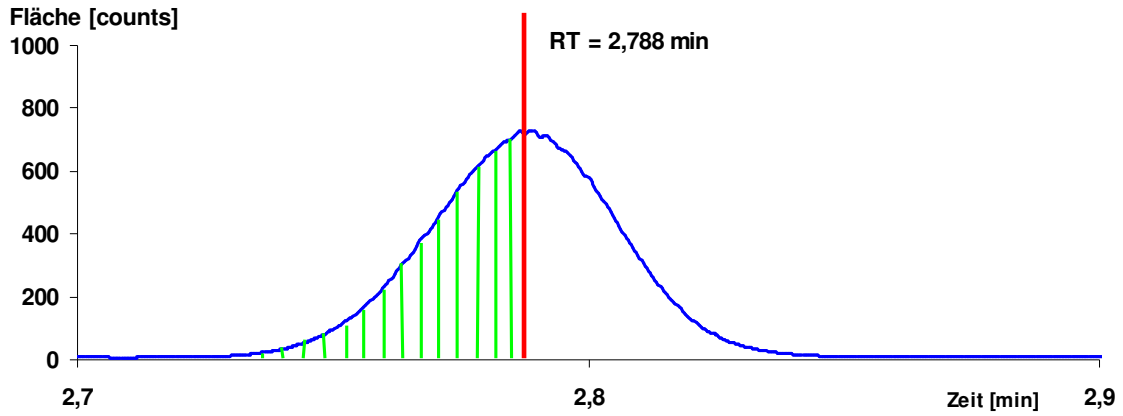

Abbildung 31: Problematik der Bestimmung der Fraktionsgrenzen über die Originalretentionszeiten der Markersubstanzen am Beispiel von AL1 und den Markern n-Hexan und n-Octan

Nach Definition der Prüfwertfraktionen ist die Addition der halben Signalbreite zur Originalretentionszeit der Marker notwendig. Durch Wiederholmessungen der RTW-Standardlösung wurde die halbe Signalbreite auf Höhe der Basislinie für die Marker n-C_6, n-C_8, n-C_9, n-C_{10}, n-C_{12}, n-C_{15} und n-C_{16} ermittelt. Die Werte liegen für die GC-FID-Standardmethode zwischen 0,08 und 0,11 min. Es wurde der Einfluss von Aufheizrate, Trägergasstrom und Injektionsvolumen untersucht. Während eine Erhöhung der Aufheizrate keine deutliche Veränderung der Peakbreite bewirkte, führte die Erhöhung des Trägergasstroms sowie die Verringerung des Injektionsvolumens zu verringerten Peakbreiten. Um eine Peakbreitenbestimmung bei jeder MKW-Fraktionsbestimmung zu vermeiden, wird die Addition eines Standardwerts von 0,1 min zur Originalretentionszeit für die GC-Standardmethode festgelegt.

In Tabelle 17 sind die Fraktionsgrenzen der sieben Prüfwertfraktionen aufgeführt.

Tabelle 17: Integrationsgrenzen der MKW-Prüfwertfraktionen

Fraktion	**Fraktionsbeginn [min]**	**Fraktionsende [min]**
AL1	RT(n-C_6)+0,1	RT(n-C_8)+0,1
AL2	RT(n-C_8)+0,1	RT(n-C_{10})+0,1
AL3	RT(n-C_{10})+0,1	RT(n-C_{12})+0,1
AL4	RT(n-C_{12})+0,1	RT(n-C_{16})+0,1
AR1	RT(n-C_9)+0,1	RT(n-C_{10})+0,1
AR2	RT(n-C_{10})+0,1	RT(n-C_{12})+0,1
AR3	RT(n-C_{12})+0,1	RT(n-C_{15})+0,1

In Abbildung 32 wird am Beispiel des Chromatogramms der Aliphaten-Fraktion von Benzin Super die Integration der Prüfwertfraktionen graphisch erläutert.

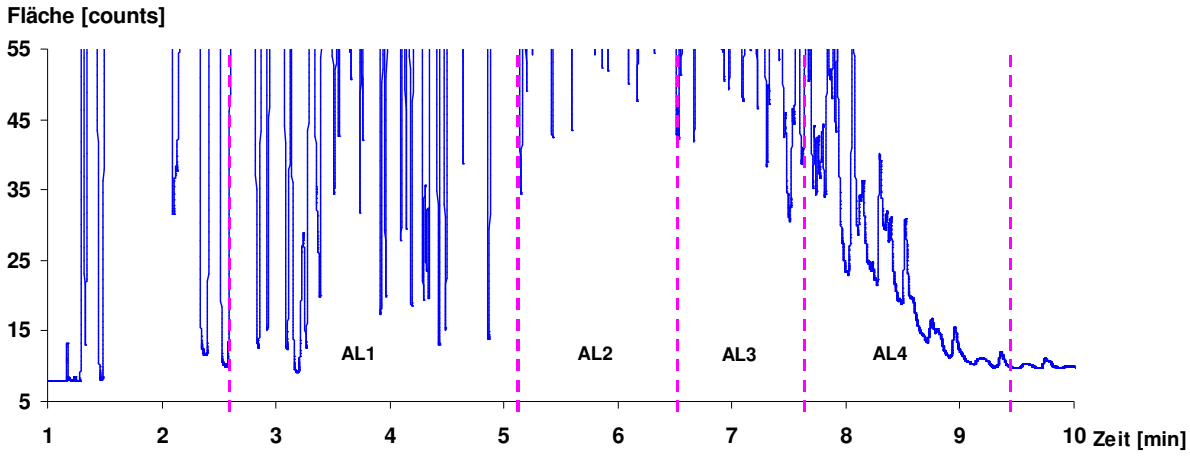

Abbildung 32: Integration der Prüfwertfraktionen am Beispiel des Chromatogramms der Aliphaten-Fraktion von Benzin Super

Für die Integration des Chromatogramms wird zunächst eine Basislinie auf Höhe des Signalniveaus vor dem n-Pentansignal über den gesamten Retentionszeitbereich gelegt. Anschließend werden auf Höhe der Basislinie die entsprechenden Fraktionsgrenzen gesetzt.

2.1.5.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Prüfwertfraktionen erfolgt über Einzelsubstanzen. Pro Fraktion werden zwei Kalibriersubstanzen verwendet. Die Herstellung der Kalibrierlösungen erfolgt gravimetrisch, die Analyten werden in vorgelegtes kaltes n-Pentan (AL1 – AL4) bzw. n-Pentan/-Dichlormethan (6:4, v:v) (AR1 – AR3) eingewogen, um Verdampfungsverluste zu vermei-

den. In Tabelle 18 sind die Zusammensetzungen der Kalibrierlösungen aufgeführt.

Tabelle 18: Kalibriersubstanzen für die sieben MKW-Fraktionen

Fraktion	**Kalibriersubstanzen**
AL1	2,4-Dimethylpentan, Methylcyclohexan
AL2	n-Nonan, 2,4-Dimethylheptan
AL3	n-Undecan, trans-Decahydronaphthalin
AL4	n-Pentadecan, Bicyclohexyl
AR1	2-Ethyltoluol, Isopropylbenzol
AR2	1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin
AR3	Biphenyl, 2-Ethylnaphthalin

Für AL1 - AL4 und AR1 - AR3 kann jeweils mit einer gemeinsamen Kalibrierstammlösung gearbeitet werden, wenn gaschromatographisch nachgewiesen wurde, dass die Analyten einer Fraktion keine Verunreinigung in den anderen Fraktionen aufweisen.

2.1.5.3 Verunreinigungen der Lösemittel

Verunreinigungen in den Lösemitteln können zu falschen Fraktionsgehalten führen. n-Pentan und Dichlormethan bzw. Toluol wurden auf ihre Verunreinigungen untersucht. Während sich in verschiedenen Produkten und Chargen von Dichlormethan und Toluol keine Verunreinigungen in den Fraktionen AR1 – AR3 nachweisen ließen, ergaben sich im Fall von n-Pentan einige Probleme.

n-Pentan

n-Pentan weist häufig aufgrund seines Herstellungsprozesses Verunreinigungen mit anderen aliphatischen MKW ähnlicher Siedepunkte auf. Je nach Hersteller und Produktionscharge existieren enorme Unterschiede in der Art und dem Anteil der Verunreinigungen, besonders häufig in der Fraktion AL1. In Abbildung 33 auf Seite 64 sind die Chromatogramme von zwei verschiedenen Produktionschargen n-Pentan des Herstellers Baker dargestellt.

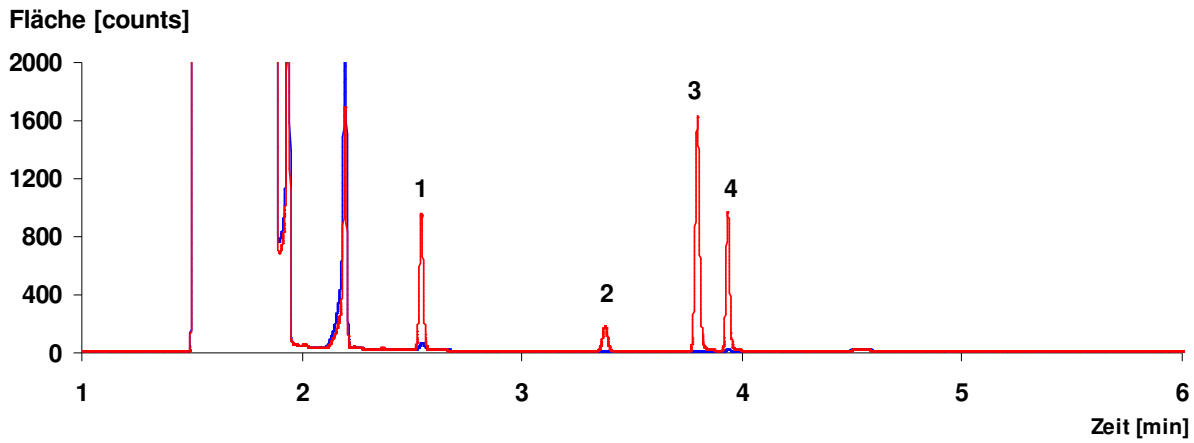

Abbildung 33: GC-FID-Chromatogramme zwei verschiedener Chargen n-Pentan von Baker (blau, rot)

Die Verunreinigungen in der einen Produktionscharge ließen sich mittels GC-MS identifizieren. Verbindung 1 in einer Konzentration von 17 µg/mL ist n-C_6. Verbindung 2 ist Cyclohexan (4 µg/mL). Bei der in der größten Menge enthaltenen Verunreinigung 3 (30 µg/mL) handelt es sich um iso-Octan, gefolgt von n-C_7 mit 15 µg/mL (Verbindung 4). Da die aliphatischen Verunreinigungen nicht durch chromatographische Aufreinigungsschritte vom n-Pentan abzutrennen sind, kann ein n-Pentan mit hohen Anteilen aliphatischer Verunreinigungen nicht in der MKW-Prüfwertanalytik eingesetzt werden. Handelt es sich um andere polare Verunreinigungen, kann ein Clean-up an Kieselgel zur Aufreinigung des n-Pentans eingesetzt werden. Der Reinigungseffekt ist in Abbildung 34 an den Chromtogrammen eines n-Pentans (Merck) vor und nach dem Clean-up an Kieselgel gezeigt.

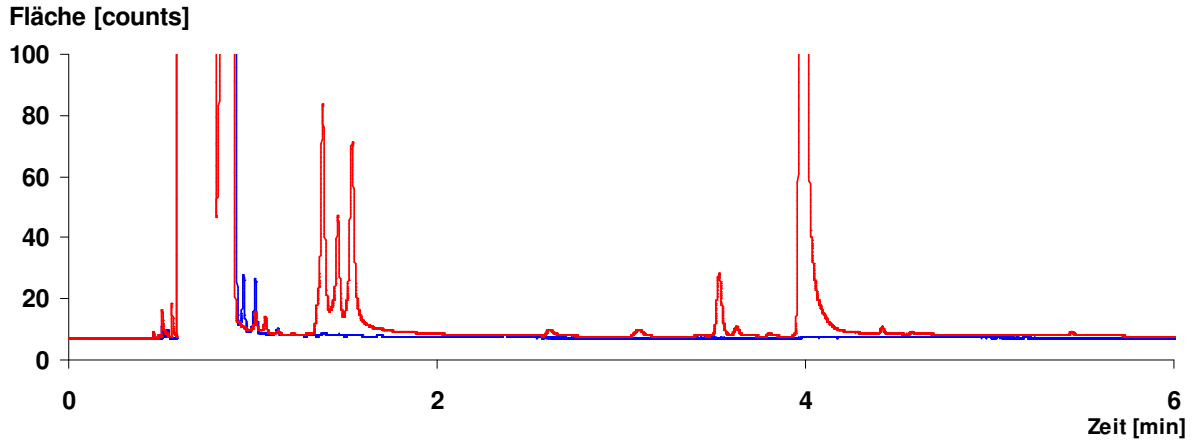

Abbildung 34: GC-FID-Chromatogramme von n-Pentan (Merck) ohne (blau) und mit (rot) Clean-up an Kieselgel

Jedes n-Pentan muss vor der Analyse auf seine Blindwertbelastung überprüft werden.

2.1.6 Zusammenfassung

Methode 1 wurde hinsichtlich der Aspekte und Arbeitsschritte Probenhandhabung, Extraktion, Fraktionierung von Aliphaten und Aromaten, GC-FID-Bestimmung und Auswertung optimiert. Abbildung 35 gibt die optimierte Methode im Überblick wider.

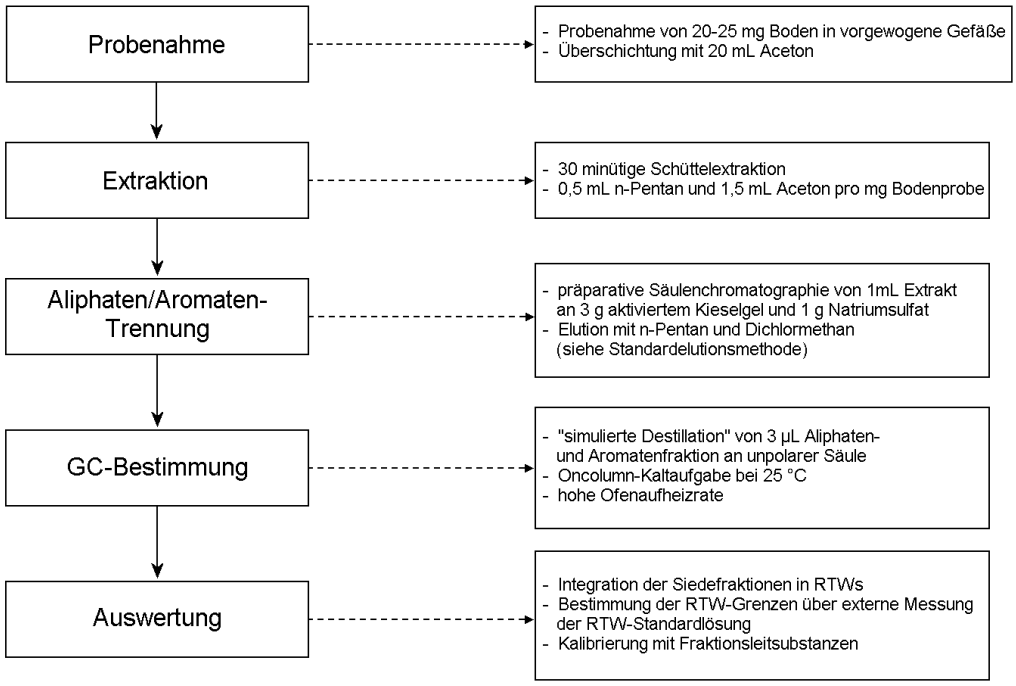

Abbildung 35: Schema der optimierten Verfahrendsschritte von Methode 1

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Handhabung der Proben auf geringe Luftkontaktzeiten zu achten ist. Für die Extraktion eignet sich bei einer Probenmenge von 20 g die Schüttelextraktion mit je 0,5 mL n-Pentan und 1,5 mL Aceton pro mg Probengewicht. Als gleichwertig erwies sich die Ultraschallmethode. Die Separierung von aliphatischen und aromatischen MKW gelang an 3 g Kieselgel mit n-Pentan und Dichlormethan sowie einem Elutionsvolumen von 10 mL pro Fraktion am besten. Die GC-Messung der zwei Fraktionen erfolgte als „simulierte Destillation“ an einer unpolaren Säule mit hoher Filmdicke (1 µm) über On-Column-Kaltaufgabe. Ein Injektionsvolumen von 3 µL und eine hohe Ofenaufheizrate erwiesen sich als sinnvoll. Die Auswertung erfolgte über Basislinienintegration innerhalb der RTW der Fraktionen. Die RTW-Grenzen wurden über externe Messungen der RTW-Standardlösung bestimmt. Für die Kalibrierung wurden für jede Fraktion Leitsubstanzen verwendet. Die Beschreibung der Standardelutionsmethode und der GC-FID-Standardmethode sind in Kapitel III.3 zu finden.

2.2 Validierung des Verfahrens

Entsprechend der DIN EN ISO 8402 [99] wurde für Methode 1 eine Validierung durchgeführt. Die Validierung besteht aus drei Schritten:

1. Charakterisierung des Prüfverfahrens
2. Vergleich mit den Qualitätsanforderungen
3. Nachweis der Erfüllung

Bei der Validierung eines chemischen Prüfverfahrens steht die Erkennung und Vermeidung systematischer Fehler (Richtigkeit) und die Präzision der Messergebnisse (Ergebnisunsicherheit) im Vordergrund. Im Folgenden wird auf die drei Teilschritte näher eingegangen.

2.2.1 Charakterisierung des Prüfverfahrens

Die Charakterisierung eines Prüfverfahrens besteht aus der präzisen Beschreibung des Verfahrens und seiner Teilschritte sowie der Ermittlung der Verfahrensgrößen zur Feststellung der Leistungsfähigkeit. Die präzise Beschreibung der Teilschritte erfolgte in Kapitel 2.1. Zur Leistungsbewertung des Verfahrens wurden folgende Merkmale herangezogen:

- Genauigkeitskenndaten (Präzision und Richtigkeit)
- Kenngrößen der Kalibrierfunktion (Linearitätsbereich und Empfindlichkeit)
- Bereichsgrenzen (Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze)

Genauigkeitskenndaten

Die Präzision charakterisiert das Ausmaß der Streuung unabhängiger Analyseergebnisse an derselben Probe und damit den zufälligen Fehler des Messverfahrens. Sie ist definiert als die Standardabweichung s der Ergebnisse und kann unter Wiederhol- sowie unter Vergleichsbedingungen bestimmt werden. Es ist zwischen Messpräzision (Schwankung der Messergebnisse durch das Analysengerät) und Methodenpräzision (Schwankung der Messergebnisse durch die gesamte Methode) zu unterscheiden.

Die Richtigkeit ist eine qualitativer Begriff für das Ausmaß der Abweichung der Analysenergebnisse vom wahren Wert und charakterisiert systematische Fehler des Verfahrens.

Die Messpräzision von Methode 1 ist gleich der Präzision der GC-FID-Bestimmung und wird von der Präzision der Injektion, des Temperaturprogramms, der Trägergas-, Brenngas- und Makeupgas-Einstellungen sowie der Stabilität der Flamme beeinflusst. Die Messpräzision für die GC-FID-Bestimmung wurde unter Wiederholbedingungen durch Sechsfachinjektion einer Aliphaten- und Aromaten-Standardlösung mit je vier Verbindungen pro Fraktion bestimmt. Die Ergebnisse finden sich inTabelle 19. Als Maß für die Richtigkeit wurde der Quotient aus der Differenz von Ist- und Sollwert und dem Sollwert angegeben.

Tabelle 19: Wiederhol-Messpräzision der Bestimmung der MKW-Fraktionen nach Methode 1

	Sollwert [µg]	**Istwert [µg]**	**(Istwert – Sollwert)/Sollwert [%]**	**RSD [%]**
AL1	3,12	3,43	0,10	2,37
AL2	3,07	3,26	0,06	1,63
AL3	3,03	2,89	-0,05	1,64
AL4	2,98	3,17	0,06	1,79
AR1	3,24	3,06	-0,06	1,65
AR2	3,15	3,42	0,09	1,14
AR3	2,89	3,04	0,05	1,55

Die Methodenpräzision setzt sich aus den Präzisionen der Einzelschritte Extraktion, Chromatographie an Kieselgel und GC-FID-Messung zusammen. Die Methodenpräzision wurde unter Wiederhol- und Vergleichsbedingungen an mit Benzin Super (Dea) dotierten Bodenproben bestimmt (Sechsfachbestimmung), die Ergebnisse finden sich in Tabelle 20. Als Sollwerte dienten die über Methode 1 bestimmten Fraktionsgehalte von Benzin Super (Dea).

Tabelle 20: Wiederhol- und Vergleichs-Methodenpräzision der Bestimmung der MKW-Fraktionen nach Methode 1

	Wiederholpräzision				**Vergleichspräzision**			
	Sollwert [µg]	**Istwert [µg]**	**(Ist – Soll)/Soll [%]**	**RSD [%]**	**Sollwert [µg]**	**Istwert [µg]**	**(Ist – Soll)/Soll [%]**	**RSD [%]**
AL1	161,7	182,4	0,13	4,67	161,7	178,3	0,10	7,54
AL2	27,3	31,5	0,15	2,06	27,3	30,8	0,13	3,23
AL3	12,4	13,1	0,06	1,91	12,4	12,7	0,06	2,56
AL4	2,8	4,3	0,54	2,05	2,8	3,6	0,29	3,71
AR1	66,4	62,9	-0,05	2,17	66,4	61,1	-0,08	3,65
AR2	36,3	41,2	0,13	1,87	36,3	39,4	0,09	2,41
AR3	7,3	6,1	-0,16	2,30	7,3	5,9	-0,19	3,95

Die Wiederholstandardabweichungen der Methodenpräzision unter Wiederholbedingungen sind für alle Prüfwertfraktionen größer als die Wiederholstandardabweichungen unter Vergleichsbedingungen. Beide sind für alle Fraktionen größer als die Wiederholstandardabweichungen für die Messpräzision, da die Methodenprozession durch die höhere Anzahl von Teilschritten eine größere Anzahl von Fehlerquellen beinhaltet.

Kalibrierung

Die Kenngrößen der Kalibrierung sind der Linearitätsbereich und die Empfindlichkeit. Der Linearitätsbereich beschreibt den Konzentrationsbereich des Analyten, in dem im Rahmen der Messgenauigkeit ein linearer Zusammenhang zwischen Analytgehalt und Messgröße besteht. Die Empfindlichkeit wird durch die Steigung der Kalibrierfunktion beschrieben. Bei nicht-linearen Kalibrierfunktionen ist die Empfindlichkeit abhängig vom Analytgehalt. Die Präzision der Kalibrierfunktion wird durch die Reststandardabweichung s_y ausgedrückt, die ein Maß für die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade ist. Die Verfahrensstandardabweichung s_{xo}, der Quotient aus Reststandardabweichung und Empfindlichkeit, beschreibt die Leistungsfähigkeit des Verfahrens. Diese Kenngrößen wurden für die Kalibrierung der Fraktionen mit dem Programm DINTEST® bestimmt und finden sich in Tabelle 21.

Tabelle 21: Kenngrößen der Kalibrierfunktionen der Prüfwertparameter

	AL1	**AL2**	**AL3**	**AL4**	**AR1**	**AR2**	**AR3**
Linearer Bereich [mg/kg]	$10\text{-}10^4$	$5\text{-}10^4$	$7\text{-}10^4$	$12\text{-}10^4$	$16\text{-}10^4$	$12\text{-}10^4$	$7\text{-}10^4$
Anzahl der Kalibrierpunkte	8	8	8	8	8	8	8
Steigung der Kalibrierfunktion b	0,78	0,79	0,81	0,78	0,79	0.80	0,83
Achsenabschnitt a	234	91	73	66	51	67	42
Bestimmtheitsmaß R^2	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Reststandardabweichung s_y	0,06	0,005	0,004	0,003	0,007	0,005	0,009
Verfahrensstandardabweichung s_{xo}	0,07	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,008

Bereichsgrenzen

Die Bestimmung der Nachweisgrenze einer Methode kann entsprechend Norm [127] nach der Kalibriergeraden- oder der Leerwertmethode erfolgen. Die Leerwertmethode wird zur Bestimmung der Nachweisgrenze empfohlen, weil sie die Matrix mit einbezieht. Es wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach beiden Methode bestimmt.

Die Bestimmung der Fraktionsnachweisgrenzen mit der Kalibriergeradenmethode erfolgte mit Hilfe der in Kapitel 2.1.5 genannten Leitsubstanzen. Da die Bestimmung der Nachweis-

grenzen den Einsatz einer Kalibriergerade im unteren Konzentrationsbereich in der Nähe der Nachweisgrenze verlangt, wurden Fraktionskonzentrationen zwischen 0,02 und 2 µg/mL verwendet. Die mit dem Programm DINTEST® ermittelten Werte sind in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach Kalibriergeradenmethode

Fraktion	**NG [µg/mL]**	**EG [µg/mL]**	**BG [µg/mL]**
AL1	1,37	2,74	7,00
AL2	0,40	0,80	1,53
AL3	0,71	1,42	2,58
AL4	1,26	2,53	4,28
AR1	1,58	3,17	5,91
AR2	1,23	2,46	4,17
AR3	0,69	1,38	2,50

Die geringste Bestimmungsgrenze hat AL2 mit 1,53 µg/mL, die höchste liegt bei 7,0 µg/mL für die Fraktion AL1. Die hohe Nachweisgrenze von AL1 ist bedingt durch n-Pentan-Verunreinigungen (siehe Abschnitt 2.153).

Zur Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze nach der Leerwertmethode werden für die MKW-Prüfwertparameter die Fraktionsblindwerte in Böden mit möglichst geringer MKW-Belastung mehrfach bestimmt und aus der Standardabweichung der Ergebnisse die Nachweis- und Bestimmungsgrenze berechnet. Die Nachweisgrenze berechnet sich wie folgt:

$$NG_{LW} = STABW(LW) \cdot t(1-\alpha,\nu) \cdot \sqrt{\frac{1}{N}+\frac{1}{n}} \cdot \frac{1}{m}$$

mit STABW (BW): Standardabweichung des Blindwerts in der Fraktion
$t(1-\alpha,\nu)$: Wert der t-Verteilung für $1-\alpha$ und ν
α: Signifikanzniveau
ν: Anzahl der Freiheitsgrade, $\nu=n-1$
N: Anzahl der Messungen
n: Anzahl der Blindproben
m: Steigung der Kalibriergeraden

Die Erfassungsgrenze beträgt den doppelten Wert der Nachweisgrenze:

$$EG_{LW} = 2 \cdot NG_{LW}$$

Die Bestimmungsgrenze kann über eine Schnellschätzung bestimmt werden:

$$BG_{LW} = k \cdot \varphi(\alpha, \nu) \cdot STABW(LW) \cdot \frac{1}{m}$$

mit STABW (BW): Standardabweichung des Blindwerts in der Fraktion
φ(n,α): Faktor zur Schnellschätzung
α: Signifikanzniveau
ν: Anzahl der Freiheitsgrade, ν=n-1
k: relative Ergebnisunsicherheit
m: Steigung der Kalibriergeraden

In Tabelle 23 und Tabelle 24 sind die ermittelten Grenzen für die sieben Prüfwertfraktionen sowie die zu ihrer Berechnung verwendeten Parameter festgehalten.

Tabelle 23: Nachweis- und Erfassungsgrenzen nach Leerwertmethode

Fraktion	**STABW(LW) [counts]**	**m**	**t(1-α,ν) für α=0,01, ν=5**	**n**	**N**	**NG [µg/mL]**	**EG [µg/mL]**
AL1	25,12	0,10	4,03	12	2	0,77	1,55
AL2	16,46	0,08	4,03	12	2	0,64	1,29
AL3	4,38	0,07	4,03	12	2	0,18	0,36
AL4	7,06	0,07	4,03	12	2	0,29	0,58
AR1	3,76	0,03	4,03	12	2	0,39	0,79
AR2	4,12	0,07	4,03	12	2	0,16	0,33
AR3	1,50	0,08	4,03	12	2	0,06	0,12

Tabelle 24: Bestimmungsgrenzen nach Leerwertmethode, Schnellschätzung

Fraktion	**STABW(LW) [counts]**	**m**	**φ(α,ν) für α=0,01, ν=5**	**k**	**BG [µg/mL]**
AL1	25,12	0,10	4,03	3	3,10
AL2	16,46	0,08	4,03	3	2,59
AL3	4,38	0,07	4,03	3	0,71
AL4	7,06	0,07	4,03	3	1,16
AR1	3,76	0,03	4,03	3	1,58
AR2	4,12	0,07	4,03	3	0,67
AR3	1,50	0,08	4,03	3	0,24

Die Leerwertmethoden-Bereichsgrenzen liegen im Vergleich zu den Kalibriergeradenmethoden-Bestimmungsgrenzen niedriger. Auch hier wird für AL1 mit 3,1 µg/mL der größte Wert erreicht, der niedrigste dagegen für die Fraktion AR3 (0,24 µg/mL). Auch hier ist die hohe Nachweisgrenze von AL1 durch Verunreinigungen in n-Pentan bedingt. Da die Ermittlung

der Bereichsgrenzen nach der Leerwertmethode der Realität von MKW-Kontaminationen besser entspricht (breite Verteilung vieler Substanzen statt einzelne diskrete Peaks), werden diese für Methode 1 als bindend angesehen.

2.2.2 Vergleich mit Qualitätsanforderungen (Prüfwerten)

Es werden die nach der Leerwertmethode bestimmten Bereichsgrenzen mit den Qualitätsanforderungen, die durch die Prüfwerte klar definiert sind, verglichen. Dazu werden die Grenzwerte auf Bodenkonzentrationen [mg/kg] entsprechend dem Gang der Analyse zurückgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25: Vergleich der Bereichsgrenzen mit den Prüfwerten

Fraktion	Prüfwert [mg/kg]	NG [mg/kg]	EG [mg/kg]	BG [mg/kg]
AL1	20	3,85	7,75	15,5
AL2	30	3,20	6,45	12,95
AL3	150	0,90	1,80	3,55
AL4	700	1,45	2,90	5,80
AR1	100	1,95	3,95	7,90
AR2	20	0,80	1,65	3,35
AR3	70	0,30	0,60	1,20

Die über die Leerwertmethode bestimmten Nachweis-, Bestimmungs- und Erfassungsgrenzen liegen für alle Parameter unterhalb der Prüfwertkonzentrationen. Außer im Fall der beiden Aliphaten-Fraktion AL1 und Al2 liegen die Erfassungsgrenzen um einen Faktor > 5 niedriger als die Erfassungsgrenzen. Die Überprüfung der Fraktionsprüfwerten kann durch die GC-FID-Methode gewährleistet werden, auch wenn für die ersten beiden Aliphaten-Fraktionen Bestimmungsgrenze und Prüfwert nahe beieinander liegen.

Die Bereichsgrenzen von Methode 1 sind kaum weiter optimierbar. Die Verdünnung des Extrakts (Faktor 10) durch die präparative Säulenchromatographie kann nicht vermieden werden. Nach Betrachtung der Elutionsprofile für Kieselgel könnte eine Verbesserung der Aliphaten-Bereichsgrenzen dadurch erreicht werden, dass die ersten fünf mL (P1 - P5) der Aliphaten-Fraktion verworfen werden, weil in diesem Volumen noch keine Elution der Aliphaten erfolgt (Totvolumen). Durch Auffangen von P6 bis P10 wird ein Gesamtvolumen von 5 mL erreicht, was einem Verdünnungsfaktor von fünf entspricht. Ein Anreicherungs- oder Aufkonzentrierungsschritt ist aufgrund der Leichtflüchtigkeit der Analyten nicht möglich.

2.3 Bestimmung der Prüfwertfraktionen in Böden

Bodenproben unterschiedlicher Nutzung und unterschiedlichen Anteile organischer Masse wurden mit Methode 1 auf ihren Gehalt an MKW in den Prüfwertfraktionen untersucht. Zwei nachgewiesen MKW-unkontaminierte Böden dienten dabei der Bestimmung der MKW-Hintergrundbelastung in den Fraktionen.

2.3.1 MKW-Hintergrundbelastung in den Prüfwertfraktionen

Die Blindwerte in den sieben Prüfwertfraktionen wurden an den Böden GGI und SBG bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 26.

Tabelle 26: Konzentrationen der MKW-Prüfwertfraktionen des Acker- und Grünlandbodens

Fraktion	**GGI**			**SBG**		
	Fläche [counts]	**STABW [counts]**	**Konz [mg/kg]**	**Fläche [counts]**	**STABW [countsL]**	**Konz [mg/kg]**
AL1	398,52	24,28	< BG	413,91	25,63	< BG
AL2	172,90	15,83	< BG	180,83	17,54	< BG
AL3	82,31	4,45	3,95	83,62	4,62	4,05
AL4	95,08	4,29	< BG	90,61	8,91	< BG
AR1	53,06	3,22	< BG	55,75	4,05	< BG
AR2	63,20	3,53	< BG	65,68	4,60	< BG
AR3	64,36	1,74	2,1	65,69	0,92	2,15

Die MKW-Konzentrationen liegen für alle Fraktionen bis auf AL3 und AR3 in beiden Böden oberhalb von Nachweis- und Erfassungsgrenze, aber unterhalb der Bestimmungsgrenze. Mit Konzentrationen von 3,95 bzw 4,04 mg/kg in GGI bzw. SBG für AL3 und 2,10 bzw. 2,15 mg/kg in GGI bzw. SBG für AR3 liegen MKW-Gehalte vor, die weit unter den Prüfwertkonzentrationen liegen. Die Standardabweichungen der Messwerte wurden zur Bestimmung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze in Kapitel 2.2.1 verwendet.

2.3.2 MKW-Fraktionsgehalte in verschiedenen Spreewaldböden

Anhand charakterisierter Böden aus dem Spreewald sollte untersucht werden, ob eine unterschiedliche Bodennutzung Auswirkungen auf die MKW-Belastung in den sieben Prüfwertfraktionen hat. Bei den Böden unterschiedlicher Nutzungsart handelt es sich um einen

Wald-, Acker-, Grünland- und Gewerbegebiet-Boden. Die Probenahmestellen liegen im Biosphärenreservat Spreewald und sind im Rahmen eines DBU-Forschungsprojekts 2002 [102] charakterisiert worden. Alle Böden gehören der Bodenhauptgruppe Humus - Grundgley an und weisen einen hohen Sandgehalt und einen vergleichbaren organischen Kohlenstoffgehalt auf. In Tabelle 27 sind die Probenahmestellen beschrieben.

Tabelle 27: Beschreibung der Probenahmestellen im Biosphärenreservat Spreewald

Bezeichnung	**Charakterisierung der Probenahmestelle**	**Probenahme-tiefe I [cm]**	**Probenahme-tiefe II [cm]**
GAI	Anbau von Flachs (Lein), keine Gülledüngung, Einsatz von Pflanzenschutzmitteln nicht bekannt	0 - 15	15 - 30
GWI	Extensiv bewirtschaftete Wiese, keine Gülledüngung, keine Beweidung	0 - 15	15 - 30
GWaI	Laubwald (Buche, Ahorn), geschätztes Alter 50-100 Jahre	0 - 15	15 - 30
GGI	Anschüttung von Boden, Alter unbekannt, Brache	0 - 15	15 - 30

Die Probenahme erfolgte mit Hilfe eines Bohrstocks, der vollständig in den Boden gedrückt, leicht gedreht und herausgezogen wurde. Der Bohrkern verblieb vollständig im Bohrstock. Die unteren und oberen 15 cm des Bohrkerns wurden in zwei verschiedene Probengefäße mit jeweils 20 mL Aceton gegeben. Das Gewicht der Braunglasgefäße mit Schraubdeckel und Aceton war bekannt. Je Probenahmestelle wurden drei Proben genommen. Die Proben wurden im Labor bis zur Aufarbeitung bei –10 °C aufbewahrt. Zur Aufarbeitung wurden die Gesamtgefäße gewogen und entsprechend der Probeneinwaage die Lösemittelvolumina an n-Pentan und Aceton zugegeben (M Boden : V n-Pentan : V Aceton = 2 : 1 : 2). Die Fraktionsgehalte wurden über Methode 1 ermittelt, die Ergebnisse sind in den Tabellen 28 - 31 zusammengefasst.

Tabelle 28: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Waldboden GwaI“

	Waldboden GWaI 0 – 15 cm		**Waldboden GWaI 15 – 30 cm**	
Fraktion	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**
AL1	< NG	-	< NG	-
AL2	< NG	-	< NG	-
AL3	< NG	-	< NG	-
AL4	< NG	-	< EG	-
AR1	< BG	-	< BG	-
AR2	< BG	-	< BG	-
AR3	< BG	-	< BG	-

Für den Waldboden ließen sich weder in 0 - 15 cm noch in 15 - 30 cm Tiefe MKW-Belastungen in den Prüfwertfraktionen feststellen. Die Gehalte lagen in den Fraktionen AL1, AL2 und AL3 unterhalb der Nachweisgrenzen, für die anderen Fraktionen unterhalb der Bestimmungsgrenzen von Methode 1.

Tabelle 29: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Ackerboden GAI“

	Ackerboden GA 0 – 15 cm		**Ackerboden GAI 15 – 30 cm**	
Fraktion	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**
AL1	< NG	-	< NG	-
AL2	< NG	-	< NG	-
AL3	< NG	-	< NG	-
AL4	< NG	-	< NG	-
AR1	< BG	-	< EG	-
AR2	< BG	-	< EG	-
AR3	4,3	0,4	< BG	-

Im Ackerboden konnte für die Tiefe 0 - 15 cm in Fraktion AR3 eine geringe MKW-Belastung von 4,3 mg/kg festgestellt werden. Alle anderen Fraktionen enthalten in den Prüfwertfraktionen weder in 0 - 15 cm noch in 15 - 30 cm Tiefe signifikante MKW-Belastungen. Die Gehalte lagen in den Fraktionen AL1, AL2, AL3 und AL4 unterhalb der Nachweisgrenzen, in AR1 und A2 in 0 - 15 cm Tiefe unter der Bestimmungsgrenze und in 15 - 30 cm Tiefe unterhalb der Erfassungsgrenze.

Tabelle 30: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Wiesenboden GWI“

	Wiesenboden GWI 0 – 15 cm		**Wiesenboden GWI 15 – 30 cm**	
Fraktion	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**
AL1	< NG	-	< NG	-
AL2	< NG	-	< NG	-
AL3	< NG	-	< NG	-
AL4	< NG	-	< NG	-
AR1	< BG	-	< BG	-
AR2	< BG	-	< EG	-
AR3	3,3	0,3	2,5	0,1

Der Wiesenboden weist für AR3 in einer Tiefe von 0 - 15 cm eine geringe MKW-Belastung von 3,3 mg/kg und in einer Tiefe von 15 - 30 cm von 2,5 mg/kg auf. Alle anderen Fraktionen enthalten weder in 0 - 15 cm noch in 15 - 30 cm Tiefe signifikante MKW-Belastungen

in den Prüfwertfraktionen. Die Gehalte lagen in den Fraktionen AL1, AL2, AL3 und AL4 unterhalb der Nachweisgrenzen, in AR1 und A2 in 0 - 15 cm Tiefe unter der Bestimmungsgrenze und AR2 in 15 - 30 cm Tiefe unterhalb der Erfassungsgrenze.

Tabelle 31: Fraktionsgehalte der Spreewaldproben „Gewerbegebiet GGI“

	Gewerbegebietboden GGI 0 – 15 cm		**Gewerbegebietboden GGI 15 – 30 cm**	
Fraktion	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**	**Konz [mg/kg]**	**STABW [mg/kg]**
AL1	< NG	-	< NG	-
AL2	< NG	-	< NG	-
AL3	< NG	-	< NG	-
AL4	< EG	-	< NG	-
AR1	< BG	-	< EG	-
AR2	< BG	-	< EG	-
AR3	3,5	0,2	3,6	0,13

Im Gewerbegebietboden ließen sich für AR3 in einer Tiefe von 0 - 15 cm eine geringe MKW-Belastung von 3,5 mg/kg und in einer Tiefe von 15 - 30 cm von 3,6 mg/kg nachweisen. Alle anderen Fraktionen enthalten weder in 0 - 15 cm noch in 15 - 30 cm Tiefe signifikante MKW-Belastungen in den Prüfwertfraktionen. Die Gehalte lagen in den Fraktionen AL1, AL2, und AL3 unterhalb der Nachweisgrenzen, in AL4 in 0 - 15 cm Tiefe unterhalb der Erfassungsgrenze. Die AR1- und AR2-Gehalte in 0 - 15 cm Tiefe waren unter der Bestimmungsgrenze, in 15 - 30 cm Tiefe unterhalb der Erfassungsgrenze.

In den Böden der vier verschiedenen Nutzungsszenarien konnte keine signifikante MKW-Belastung in den Prüfwertfraktionen nachgewiesen werden. Für den Ackerboden GAI, den Wiesenboden GWI und den Boden aus dem Gewerbegebiet GGI wurde in Fraktion AR3 ein geringer MKW-Gehalt festgestellt, der in allen drei Fällen unter dem Fraktionsprüfwert von 70 mg/kg lag. Für den Ackerboden ließ sich nur in 0 - 15 cm Tiefe, für Wiesen- und Gewerbegebietsboden in beiden Tiefen eine Belastung feststellen. Im Fall der beiden letztgenannten konnte kein Unterschied des MKW-Gehalts zwischen den Tiefen aufgezeigt werden. Es ließ sich keine Korrelationen zwischen der MKW-Belastung in den Prüfwertfraktionen und der Art der Bodennutzung nachweisen, da kaum eine MKW-Belastung vorlag.

2.4 Bestimmung der Prüfwertfraktionen in Mineralölprodukten

Die Gehalte der sieben Prüfwertfraktionen in gängigen Mineralölen sind bisher unbekannt. Die Kenntnis der Anteile der Prüfwertparameter ermöglicht aber bei Kenntnis der Gesamtbelastung durch ein Mineralölprodukt Rückschlüsse auf die MKW-Anteile in den Prüfwertfraktionen sowie umgekehrt bei Kenntnis der MKW-Belastung in einer Prüfwertfraktion eine Abschätzung der MKW-Gesamtbelastung. Es stellt sich die Frage, inwieweit sich Mineralölprodukte verschiedener Anbieter in ihren Fraktionsgehalten unterscheiden. Es wurden verschiedene Super-Benzine, Kerosin Jet A-1 sowie Diesel untersucht.

2.4.1 Benzin Super

2.4.1.1 Herstellen der Lösungen

Es wurden drei Lösungen von Benzin Super in n-Pentan in den Konzentrationen 5 mg/mL (Benzin Super 1), 25 mg/mL (Benzin Super 2) und 50 mg/mL (Benzin Super 3) hergestellt. Dazu wurden 100,9 mg, 482,7 mg und 950,7 mg Benzin Super in einem 20 mL-Messkolben eingewogen und mit n-Pentan auf 20 mL aufgefüllt.

2.4.1.2 Ergebnisse

In Abbildung 36 sind die Chromatogramme der Aliphaten- und Aromaten-Fraktion von Benzin Super 3 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass in den Aliphaten-Fraktionen neben AL1-3 auch AL4 in einem geringen Anteil enthalten ist.

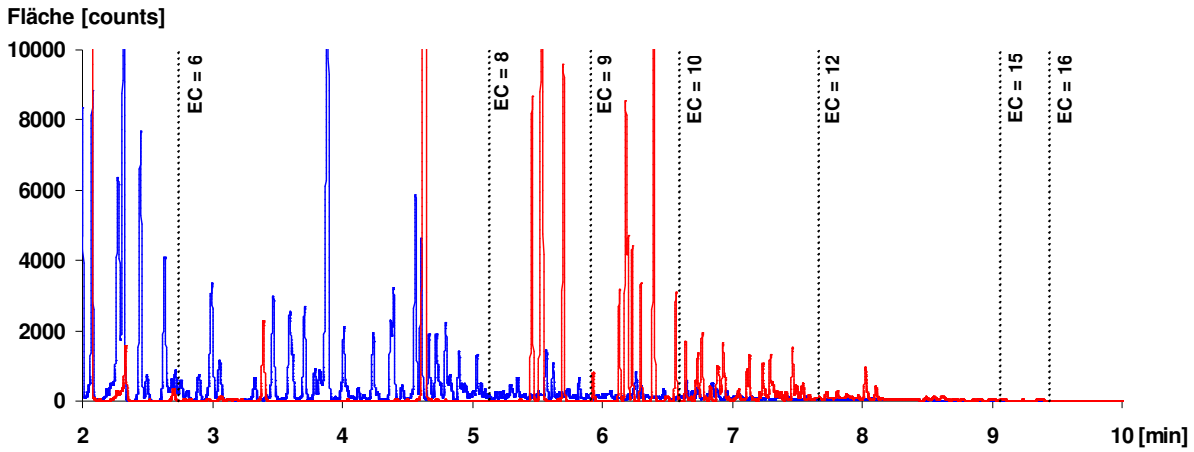

Abbildung 36: Chromatogramme von Aliphaten (blau)- und Aromaten-Fraktionen (rot) von Benzin Super 3

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 32 zusammengefasst. Die Fraktionen wurden an sechs Einzelproben bestimmt und die Mittelwerte und Standardabweichungen errechnet.

Tabelle 32: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Benzin Super 1, 2, 3

Fraktion	**Benzin Super 1**			**Benzin Super 2**			**Benzin Super 3**		
Konz.	5,04 [mg/mL]			24,13 [mg/mL]			47,53 [mg/mL]		
	Konz [µg/mL]	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**
AL1	1436,4	1,25	24,53	5941,0	7,94	24,62	11352,6	12,74	23,89
AL2	173,7	0,17	3,45	893,4	1,24	3,70	1870,2	2,19	3,93
AL3	86,7	0,08	1,72	408,2	0,60	1,69	817,0	1,00	1,72
AL4	15,6	0,02	0,31	92,6	0,29	0,38	192,2	0,23	0,40
AR1	467,5	0,50	9,28	2203,8	0,45	9,13	4563,7	0,99	9,60
AR2	252,5	0,34	5,01	1096,9	0,22	4,55	2346,1	2,18	4,94
AR3	19,6	0,17	0,39	206,2	0,19	0,85	493,3	0,58	1,04

Die sieben Prüfwertfraktionen decken im Fall von Benzin Super zusammen einen Massenanteil von ca. 46% bezogen auf die Benzineinwaage ab, in den restlichen 54% sind vermutlich die BTEX und Verbindungen mit einem Siedepunkt kleiner 68 °C enthalten. Die vier aliphatischen Fraktionen ergeben in der Summe ca. 30%, die drei aromatischen Fraktionen ca. 16%. Zumindest für die aromatischen Fraktionen lässt sich ein Vergleich mit Literaturwerten ziehen. Laut DGMK [128, 129] weist Benzin Super einen Gesamtaromatenanteil von 43,4% auf. Der BTEX-Anteil beträgt 26,4% und der PAK-Anteil 0,009%. Die Differenz von ca. 17% für den Restaromatenanteil stimmt sehr gut mit der Summe der Anteile von AR1, AR2 und AR3 überein.

2.4.1.3 Vergleich von Benzin Super verschiedener Anbieter

Die Superbenzine drei verschiedener Anbieter (Elf, Super Sprint und Aral) wurden auf ihre MKW-Gehalte in den Prüfwertfraktionen untersucht. Die Ergebnisse der Fraktionsbestimmungnen sind sind in Tabelle 33 wiedergegeben.

Tabelle 33: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in drei verschiedenen Benzin Super

Fraktion	**Benzin Super Elf**			**Benzin Super Sprint**			**Benzin Super Aral**		
Konz.	5,04 [mg/mL]			3,11 [mg/mL]			2,92 [mg/mL]		
	Konz [µg/mL]	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**
AL1	123,64	12,5	24,53	817,5	0,4	26,27	56,06	2,6	19,20
AL2	17,37	1,7	3,45	108,0	0,3	3,47	14,45	0,6	4,95
AL3	8,67	0,8	1,72	51,6	0,3	1,66	4,48	0,1	1,53
AL4	1,56	0,2	0,31	10,9	0,4	0,35	1,12	0,1	0,38
AR1	46,75	5,0	9,28	246,1	4,5	7,91	32,52	3,2	11,14
AR2	25,25	3,4	5,01	150,4	2,7	4,83	19,37	1,7	6,63
AR3	1,96	1,7	0,39	31,6	0,9	1,02	3,01	0,2	1,03

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die Benzine von Elf und Sprint von der gleichen Raffinerie stammen, da sie ähnliche MKW-Anteile in den Prüfwertfraktionen aufweisen. Zieht man zum Vergleich das Dea-Benzin (Tabelle 3.2) hinzu, lässt sich erkennen, dass die Fraktionsgehalte im Dea-Benzin mit denen des ELF- und Sprint-Benzins vergleichbar sind. Abweichungen zeigt das Aral-Benzin, das vermutlich von einer anderen Raffinerie kommt. Es beinhaltet im Vergleich zu den anderen beiden Benzinen AL1 in einem geringeren (19,20%) und AR1 in einem höheren (11,14%) Anteil.

2.4.2 Kerosin Jet A-1

2.4.2.1 Herstellen der Lösungen

Es wurden drei Lösungen von Benzin Super in n-Pentan der Konzentrationen 5 mg/mL (Kerosin Jet A-1 1), 25 mg/mL (Kerosin Jet A-1 2) und 50 mg/mL (Kerosin Jet A-1 3) hergestellt. Dazu wurden 112,5 mg, 516,7 mg und 1009,5 mg Benzin Super in einem 20 mL-Messkolben eingewogen und mit n-Pentan auf 20 mL aufgefüllt.

2.4.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 37 sind die Chromatogramme der Aliphaten- und Aromaten-Fraktion von Kerosin Jet A-1 3 abgebildet.

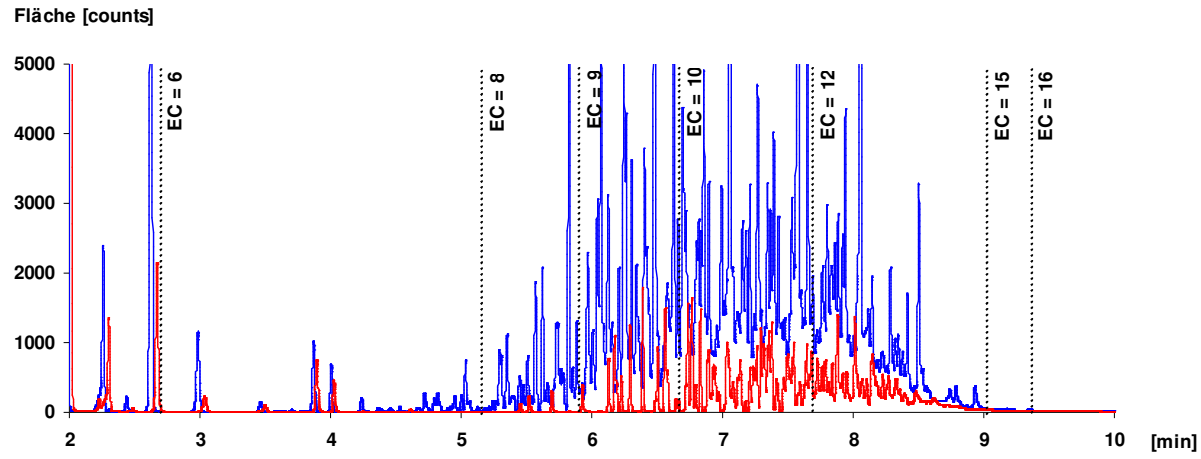

Abbildung 37: Chromatogramme von Aliphaten (blau)- und Aromaten (rot)-Fraktionen von Kerosin Jet A-1 3

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Für jedes Konzentrationsniveau erfolgte die Fraktionsbestimmung an sechs Einzelproben.

Tabelle 34: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Kerosin Jet A-1 1, 2, 3

Fraktion	**Kerosin Jet A-1 1**			**Kerosin Jet A-1 2**			**Kerosin Jet A-1 3**		
Konz.	5,62 [mg/mL]			25,83 [mg/mL]			50,47 [mg/mL]		
	Konz [µg/mL]	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**
AL1	14,08	0,36	2,50	59,87	0,83	2,32	93,18	1,69	1,85
AL2	136,42	2,24	24,27	629,37	7,94	24,37	1217,86	23,10	24,13
AL3	213,92	3,58	38,06	1001,61	13,04	38,78	1951,00	38,03	38,66
AL4	115,90	2,05	20,62	522,04	7,14	20,21	1016,13	19,65	20,13
AR1	10,77	0,07	1,92	49,70	0,46	1,92	94,66	0,25	1,88
AR2	37,13	0,05	6,61	165,54	1,84	6,41	323,36	0,10	6,41
AR3	20,09	0,15	3,58	112,71	1,29	4,36	223,45	0,17	4,43

In Kerosin Jet A-1 beinhalten die sieben Prüfwertfraktionen zusammen einen Massenanteil von ca. 97%, die restlichen 3% werden von den BTEX abgedeckt. Die vier aliphatischen Fraktionen ergeben in der Summe ca. 85%, die drei aromatischen Fraktionen ca. 12%. Hier ist zumindest ein Vergleich des Gesamt-Aliphaten- und Gesamt-Aromatenanteils mit Literaturwerten möglich. Nach TPHCWG [130] entsprechen die beiden US-Airforce-Düsentreibstoffe JP-5 und JP-8 in ihrer Zusammensetzung am ehesten dem Jet A-1. ATSDR ermittelte 1998 [131] für JP-5 einen Aliphatenanteil von 80 - 90% und einen Aromatenanteil von 10 - 20%. JP-8 setzt sich laut ATSDR ebenfalls aus 80 - 90%Aliphaten und 10 - 20% Aromaten zusammen. Die Ergebnisse der mit Methode 1 bestimmten Fraktionsgehalte stimmen

in der Summe für Aliphaten und Aromaten sehr gut mit den Literaturwerten überein.

2.4.3 Diesel

2.4.3.1 Herstellen der Lösungen

Es wurden drei Lösungen von Diesel in n-Pentan mit den Konzentrationen 8,05 mg/mL (Diesel 1), 40,73 mg/mL (Diesel 2) und 80,19 mg/mL (Diesel 3) hergestellt. Dazu wurden 80,5 mg, 407,3 mg und 801,9 mg Diesel einem 10mL-Messkolben eingewogen und mit n-Pentan auf 10 mL aufgefüllt.

2.4.3.2 Ergebnisse

In Abbildung 38 sind die Chromatogramme der Aliphaten- und Aromaten-Fraktion von Diesel 3 (Aromaten-Fraktion hier in Toluol) abgebildet.

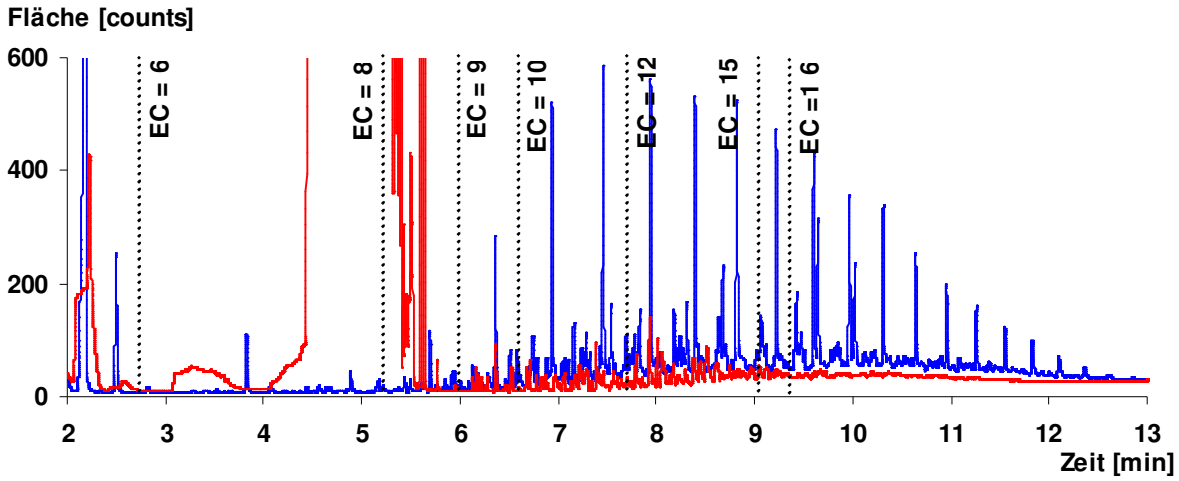

Abbildung 38: Chromatogramme von Aliphaten- und Aromaten-Fraktion von Diesel 3 (c = 80,19 mg/mL)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Prüfwertfraktionen sowohl in der Aliphaten- als auch in der Aromaten-Fraktion etwas mehr als die 50% des Gesamtgehalts des Diesels erfassen. Die restlichen Anteile setzen sich aus Verbindungen mit Siedepunkten größer dem von n-C16 zusammen.

Die Ergebnisse der Messungen der Diesellösungen sind in Tabelle 35 zusammengefasst. Auch hier wurden für alle drei Konzentrationsniveaus sechs Einzelproben vermessen.

Tabelle 35: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Diesel 1, 2, 3

Fraktion	**Diesel 1**			**Diesel 2**			**Diesel 3**		
Konz.	8,05 [mg/mL]			40,73 [mg/mL]			80,19 [mg/mL]		
	Konz [µg/mL]	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**
AL1	7,00	0,36	0,87	28,53	1,01	0,70	53,03	1,18	0,66
AL2	29,67	0,79	3,69	158,25	3,52	3,89	305,76	7,60	3,81
AL3	90,25	2,07	11,21	463,17	10,41	11,37	898,17	22,73	11,20
AL4	219,18	4,90	27,24	1100,71	24,46	27,02	2123,84	53,66	26,48
AR1	6,41	0,33	0,80	31,09	0,19	0,76	59,41	0,49	0,74
AR2	24,19	1,28	3,01	118,18	0,67	2,90	232,83	3,59	2,90
AR3	20,09	0,15	5,90	266,16	1,69	6,53	519,80	7,71	6,48

Die sieben Prüfwertfraktionen beinhalten im Fall von Diesel zusammen einen Massenanteil von ca. 52%, die übrigen 48% sind Verbindungen mit Siedepunkten > 287 °C (Aliphaten) bzw. > 271 °C (Aromaten). Die vier aliphatischen Fraktionen ergeben in der Summe ca. 42%, die drei aromatischen Fraktionen ca. 10%. Ein Vergleich mit Literaturwerten erweist sich als schwierig, da weder die aliphatischen noch die aromatischen Prüfwertfraktionen den kompletten Massenanteil von Aliphaten bzw. Aromaten abdecken. TPHCWG [130] gibt den Anteil der Monoaromaten mit 16% an, davon 6% Alkylbenzole. Der Summengehalt von AR1 - 3 liegt mit 10% zwischen den beiden Literaturwerten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass lediglich Kerosin Jet A-1 komplett von den sieben Prüfwertfraktionen erfasst wird. Benzin Super besitzt zusätzlich hohe BTEX-Anteile sowie Verbindungen mit Siedepunkten größer 271 °C (Aromaten) und 287 °C (Aliphaten). Diesel besitzt zur Hälfte Anteile an MKW, die in den Prüfwertfraktionen liegen, die andere Hälfte besteht aus Verbindungen mit höheren Siedepunkten. Es ließen sich Unterschiede in den Prüfwertfraktionsanteilen für Super-Benzine verschiedener Anbieter feststellen, die auf eine unterschiedliche Raffinerie-Herkunft schließen lassen. Die bestimmten Fraktionsgehalte für die einzelnen Mineralöle stimmten gut mit vergleichbaren Literaturwerten überein, wenn solche zu den Produkten vorhanden waren.

3 Bestimmung von MKW-Prüfwertfraktionen mit GC×GC-FID (Methode 2)

Die GC×GC-FID ist eine elegante Methode für die Bestimmung der MKW-Prüfwertparameter. Sie kann in orthogonaler Arbeitsweise in einem Schritt separate Siedefraktionen für Aliphaten und Aromaten quantifizieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methodenentwicklung sowie eine Quantifizierung der Prüfwertfraktionen in Mineralölen durchgeführt.

3.1 Methodenoptimierung

Das Ziel der orthogonalen GC×GC-Fraktionsanalytik ist es, die einzelnen MKW-Fraktionen im 3D-Chromatogramm räumlich möglichst weit voneinander entfernt abzubilden, um eine maximale Eindeutigkeit in der Zuordnung der Analyten zu einer Fraktion zu erzielen. Die Optimierung erfolgte mit GC×GC-TOF-MS, da der FID aufgrund fehlender Selektivität keine eindeutige Identifizierung einzelner Analyten in komplexen Gemischen liefern kann.

3.1.1 Optimierung der GC-Parameter

Bei der Optimierung der GC-Parameter wurden der Einfluss der Säulenpolarität, des Injektionsvolumens, des Temperaturprogramms und der Modulationszeit auf die Möglichkeit der getrennten Bestimmung der Fraktionen untersucht.

3.1.1.1 Einfluss der Säulenpolarität

Der Trennmechanismus in der ersten Dimension erfolgt nach Siedepunkten. Als Säulenbeschichtung kommt eine DB-1-analoge Phase mit 0% Phenylanteil in Betracht. Eine größere Anzahl an Möglichkeiten besteht bei der Wahl der Polarität der zweiten Säule. Hier ist das Ziel, eine maximale zeitliche Trennung von Aliphaten und Aromaten in der zweiten Dimension und damit eine weite räumliche Trennung im Chromatogramm zu erreichen.

Die polaren Säulenbeschichtungen VF-17 und Carbowax wurden auf ihre Eignung für die MKW-Fraktionsbestimmung getestet. Bei der VF-17 handelt es sich um eine mittelpolare Säule aus einer arylenstabilisierte Phase mit 50%Phenyl- und 50% Dimethylpolysiloxananteil. Laut Hersteller zeichnet sie sich durch ein bis zu viermal geringeres Säulenbluten als vergleichbare Konkurrenzprodukte aus und eignet sich besonders für die Analytik von Pestiziden, Herbiziden und Lebensmittelzusatzstoffen. Die Carbowaxphase besitzt aufgrund ihrer Zusammensetzung aus Polyethylenglykol eine höhere Polarität. In Abbildung 39 sind

die Chromatogramme der Messungen von Benzin Super an den beiden Säulen gezeigt.

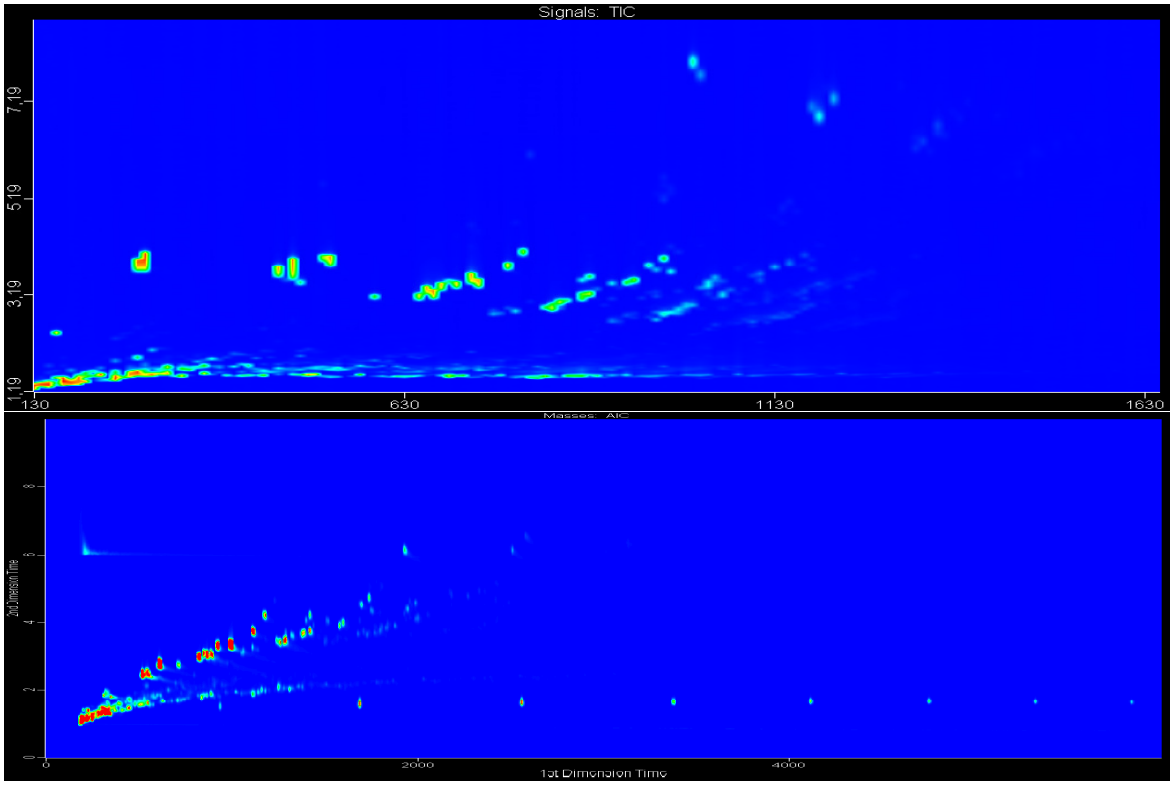

Abbildung 39: GC×GC-FID-Chromatogramme von Benzin Super an einer Carbowax- (oben) und einer VF-17-Säule (unten) in 2. Dimension

Es ist deutlich zu erkennen, dass die zeitliche Trennung von Aromaten und Aliphaten mit der Carbowax-Phase besser gelingt als mit der VF-17-Phase. Auf der VF-17 eluiert z.B. Toluol nur 0,2 Sekunden später als die Aliphaten des gleichen Siedebereichs. Auch die C3-Benzole erreichen nur eine maximale zeitliche Differenz zu den Aliphaten von ca. einer Minute. Bei der Trennung auf der Carbowaxsäule liegen die Unterschiede der Retentionszeiten in zweiter Dimension bei durchschnittlich mindestens 1,3 – 2,0 Minuten.

3.1.1.2 Einfluss des Injektionsvolumens

In der MKW-Analytik wird ein Injektionsvolumen von 3 µL im On-Column-Modus verwendet. In der GC×GC-Analytik werden maximal 1 µL Probe mit hoher Splitrate oder 0,1 - 0,5 µL ohne Split injiziert. Die Varianten 0,1 µL, 0,5 µL und 1 µL splitless wurden an Messungen mit Benzin Super miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass mit 1 µl die Säulen überladen wurden. Bei Einsatz von 0,5 µL zeigten die Peaks ein starkes Tailing, das im Chromatogramm ein „Verwischen“ der Fraktionsgrenzen erzeugte. Das beste Ergebnis wurde mit 0,1 µL Injektionsvolumen erzielt. Hier wurden Peaks ohne Tailing abgebildet.

3.1.2 Wiederholbarkeit der Retentionszeiten

Die notwendige Voraussetzung für die Bestimmung der Fraktionen über Retentionszeitflächenräume ist eine gute Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten. Die Wiederholbarkeit der Retentionszeiten in erster und zweiter Dimension wurde anhand von sechs Wiederholungsmessungen der RTW-Lösung überprüft. In Tabelle 36 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 36: Wiederholbarkeit der Retentionszeiten der RTW-Lösung in der GC×GC

	n-C6		**n-C8**		**n-C9**		**n-C10**		**n-C12**		**n-C15**		**n-C16**	
Nr.	**1.D [s]**	**2.D [s]**	**1.D [s]**	**2.D [s]**	**1.D [s]**	**2.D [s]**	**1.D [s]**	**2.D [s]**	**1.D [s]**	**2.D [s]**	**1.D [s]**	**2.D [s]**	**1.D [s]**	**2.D [s]**
1	150	1,530	390	1,835	590	1,855	780	1,860	1100	1,910	1490	2,005	1610	2,030
2	150	1,530	390	1,830	590	1,855	780	1,865	1100	1,910	1490	2,000	1610	2,030
3	160	1,525	390	1,825	590	1,850	780	1,855	1100	1,905	1490	1,995	1610	2,025
4	150	1,530	380	1,840	580	1,845	770	1,855	1090	1,905	1490	1,995	1610	2,025
5	150	1,515	380	1,825	580	1,840	780	1,855	1090	1,885	1490	1,970	1610	2,005
6	160	1,500	400	1,815	590	1,840	780	1,870	1100	1,915	1490	1,995	1610	2,040
MW	153	1,522	388	1,828	587	1,848	777	1,860	1098	1,905	1490	1,993	1610	2,026
STABW	5	0,012	8	0,009	5	0,007	5	0,006	4	0,010	0	0,012	0	0,012
STABW [%]	3,27	0,79	2,06	0,49	0,85	0,38	0,64	0,32	0,36	0,52	0,00	0,60	0,00	0,59

Die Wiederholbarkeiten der Retentionszeiten sind mit relativen Standardabweichungen von 0,00 - 3,27% in der ersten Dimension und 0,32 - 0,79% in der zweiten Dimension ausreichend gut für eine Quantifizierung über Retentionszeiträume. Durch wiederholte Messungen der RTW-Lösung in einer Probensequenz kann die Reproduzierbarkeit der Messbedingungen überprüft werden.

3.1.3 Bestimmung der Fraktionsgrenzen mittels GC×GC-TOF-MS

Die Ermittlung der Fraktionsgrenzen von Aliphaten- und Aromatenbereich erfolgte über GC×GC-TOF-MS. Es wurden die Modelllösung SEM3 sowie eine Benzin Super- und eine Kerosin Jet A-1-Lösung in n-Pentan verwendet. Mit SEM3 konnte eine grobe Festlegung der Retentionszeitraumgrenzen für Aliphaten und Aromaten aufgrund der bekannten Zusammensetzung vorgenommen werden. Die Feinjustierung der Grenzen erfolgte über aromaten- oder aliphatentypische Massenspuren anhand der Chromatogramme von Benzin Super und Kerosin Jet A-1. Im Folgenden wird von Klassifizierung gesprochen, wenn es um die getrennte Detektion von Aliphaten und Aromaten geht.

Folgende Fragment-Massenspuren wurden für die Feinfestlegung herangezogen:

Aliphaten: m/z = 41, 43, 55, 57, 6, 71, 83, 85, 97, 99, 138, 166

Aromaten: m/z = 116, 118, 120, 128, 130, 132, 134, 142, 144, 146, 148, 152, 154, 156, 170, 172

In Abbildung 40 werden am Beispiel von Benzin Super die Chromatogramme ausgewählter aliphatischer Massenspuren gezeigt. Die Achseneinheiten sind jeweils Sekunden.

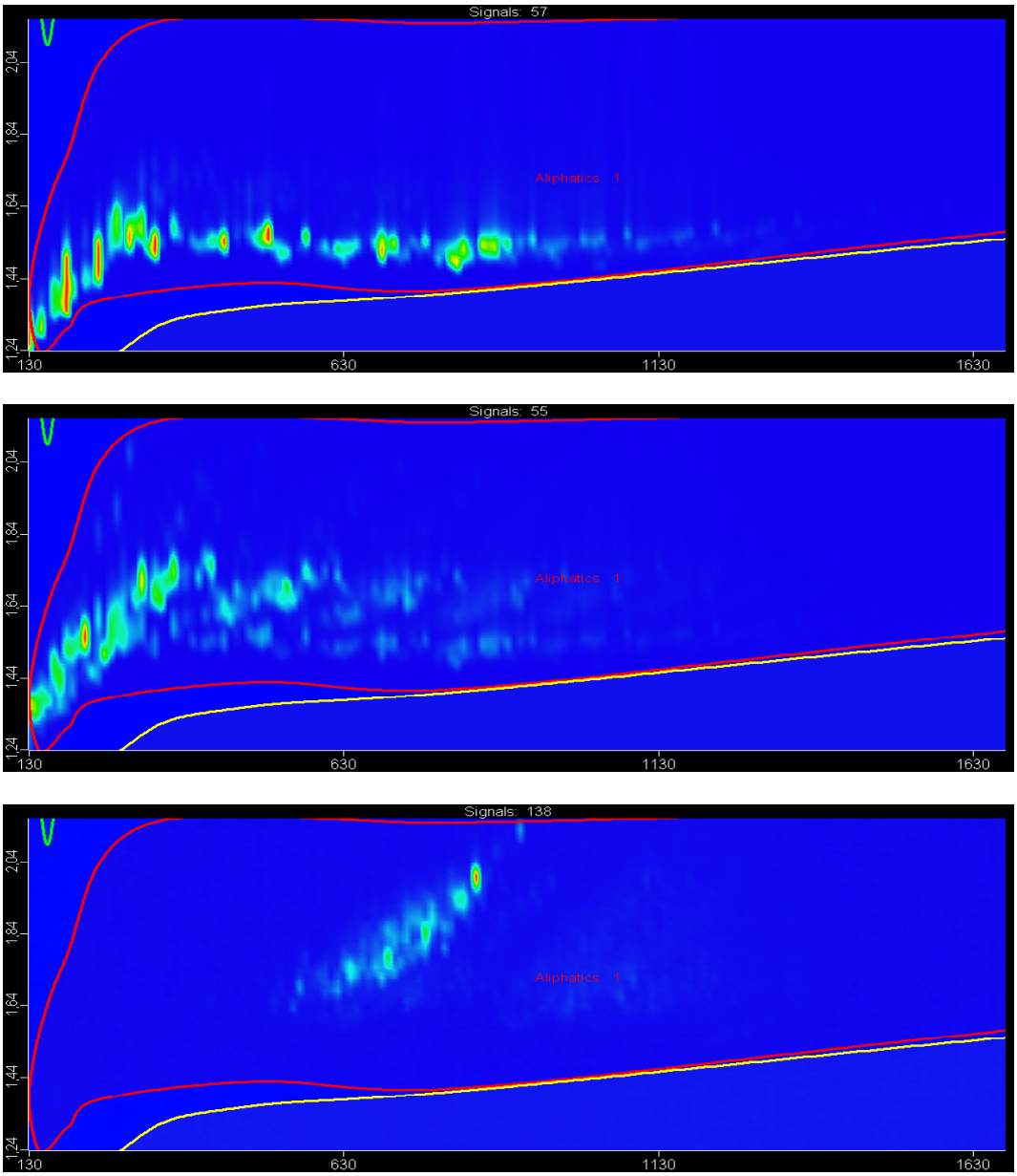

Abbildung 40: GC×GC-TOF-MS-Chromatogramme der Massenspuren 57, 55, 138 von Benzin Super

Die rote Linie im Chromatogramm entspricht der feinjustierten Klassifizierungsgrenze der Aliphaten. Alle Verbindungen innerhalb der roten Linie fallen unter die Klassifizierung „Aliphaten“. Die Position der Signale von n- und iso-Alkanen im 3-D-Chromatogramm wird bei-

spielhaft an der Massespur m/z = 57 dargestellt. Bei der Massenspur m/z = 55, die die cyclo-Alkan- und Alken-Fragmentionen abbildet, ist eine Verschiebung der Signale in zweiter Dimension zu höheren Retentionszeiten im Vergleich zu m/z = 57 zu erkennen. Die Verschiebung entspricht der höheren Polarität der cyclo-Alkane und Alkene im Vergleich zu den n- und iso-Alkanen. Die Massenspur m/z = 138 entspricht dem Fragment von Bicyclohexylverbindungen. Die Signale weisen in zweiter Dimension entsprechend der höheren Polarität polykondensierter Naphthene größere Retentionszeiten auf als einfache cyclo-Alkansysteme. Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Chromatogramme einiger aromatischr Massenspuren am Beispiel von Benzin Super.

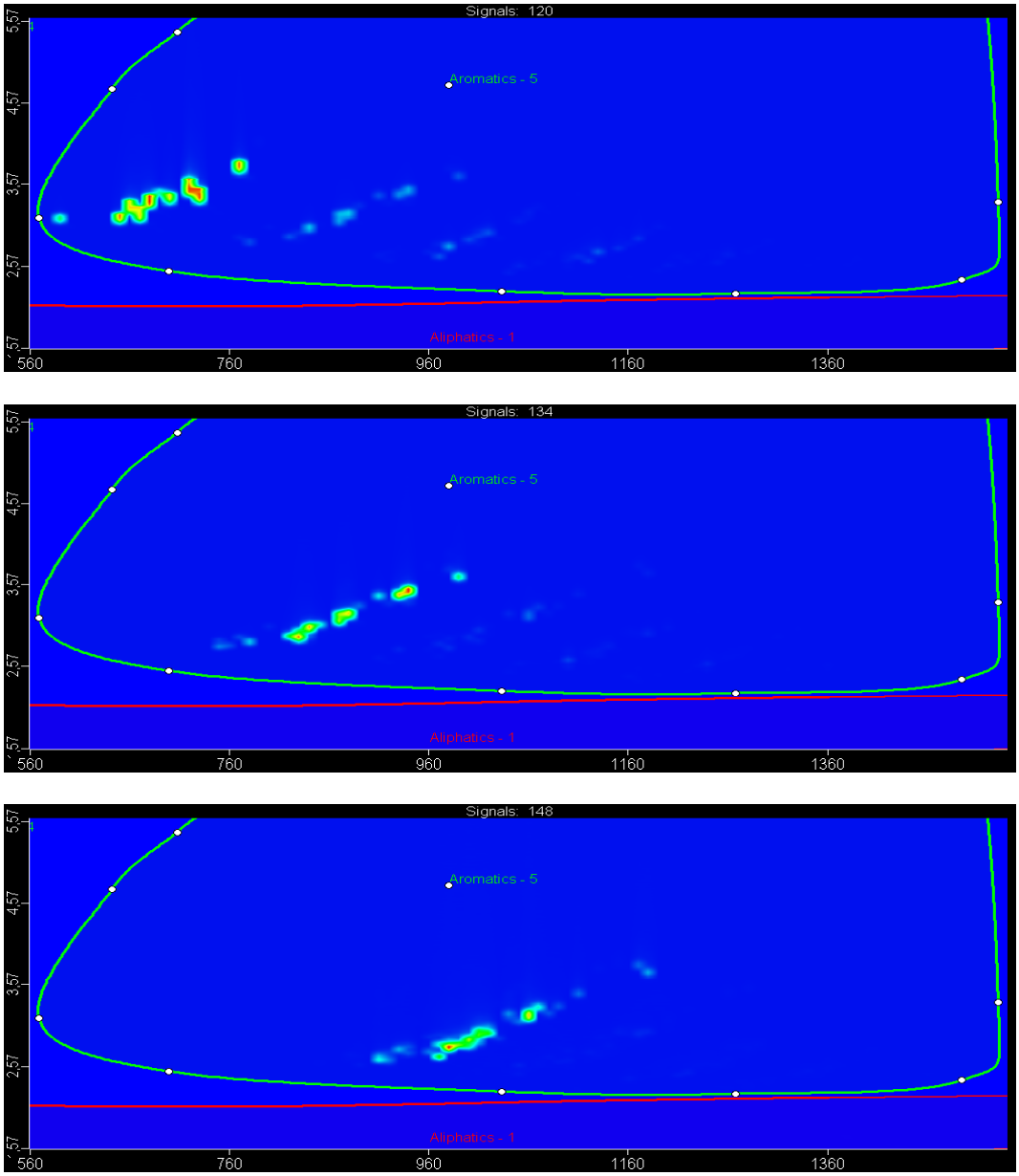

Abbildung 41: GC×GC-TOF-MS-Chromatogramme m/z = 120, 134, 148 (Benzin Super)

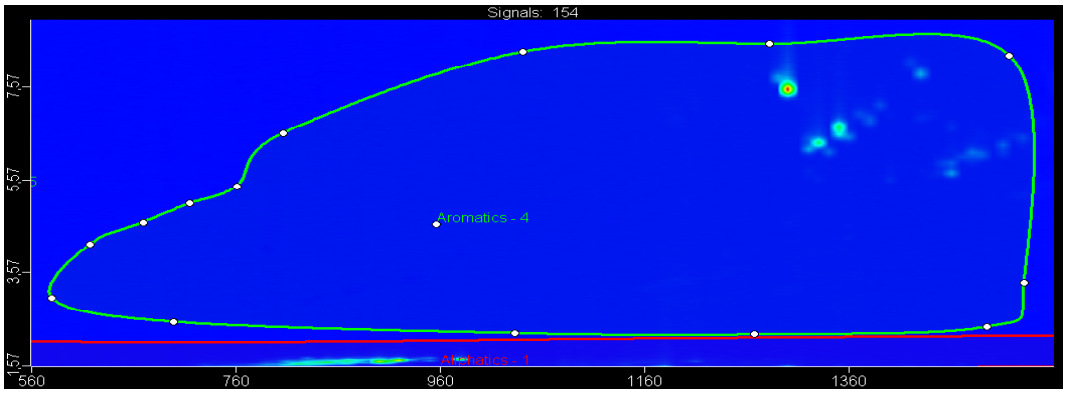

Abbildung 42: GC×GC-TOF-MS-Chromatogramm m/z = 154 (Benzin Super)

Bei den Aromaten ist die Verschiebung zu höheren Siedepunkten von der Massenspur m/z = 120 (C3-Benzole) über 134 (C4-Benzole) zu 148 (C5-Benzole) anhand der Verschiebung zu höheren Retentionszeiten in der ersten Dimension zu sehen. Die Massenspur m/z = 154 zeigt die Signale der C2-Naphthaline wie Dimethyl- oder Ethylnaphthaline, die sich sowohl in erster als auch in zweiter Dimension bei höheren Retentionszeiten befinden.

3.1.4 Übertragung der Fraktionsgrenzen auf die GC×GC-FID

Die im GC×GC-TOF-MS-System bestimmten Retentionszeitraumgrenzen müssen auf das GC×GC-FID-System übertragen werden. Der FID benötigt für seine Arbeitsweise kein Vakuum, sondern funktioniert bei Atmosphärendruck. Die Retentionszeiten der Analyten sind aufgrund des Vakuums im TOF-MS-System kleiner als im FID-System. Die Anpassung der Grenzen erfolgte mit Hilfe der Retentionszeiten der Analyten aus SEM3.

3.2 Quantifizierung von Siedefraktionen

Nach der Festlegung der Retentionszeitbereiche für Aliphaten und Aromaten in der zweiten Dimension müssen diese in der ersten Dimension in die verschiedenen Siedebereiche der Fraktionsparameter eingeteilt werden. Analog zu Methode 1 werden nicht die Originalretentionszeiten der RTW-Marker verwendet, sondern die Retentionszeiten plus ein Additiv von 10 s. In Tabelle 37 finden sich die Retentionszeiten der Siedebereichsgrenzen.

Tabelle 37: Siedebereichsgrenzeretentionszeiten in der GC×GC-FID

Fraktion	Startmarker	Endmarker	RT Start [s]	RT Ende [s]
AL1	n-Hexan	n-Octan	160	400
AL2	n-Octan	n-Decan	400	790
AL3	n-Decan	n-Dodecan	790	1110
AL4	n-Dodecan	n-Hexadecan	1110	1620
AR1	n-Nonan	n-Decan	600	790
AR2	n-Decan	n-Dodecan	790	1110
AR3	n-Dodecan	n-Pentadecan	1110	1500

In Abbildung 43 sind die Grenzretentionszeiten in Form von weißen Strichen dargestellt. Die durch die Grenzen der Siedebereiche und die Klassifizierung definierten Retentionszeiträume sind durch die Fraktionsbeschriftungen gekennzeichnet.

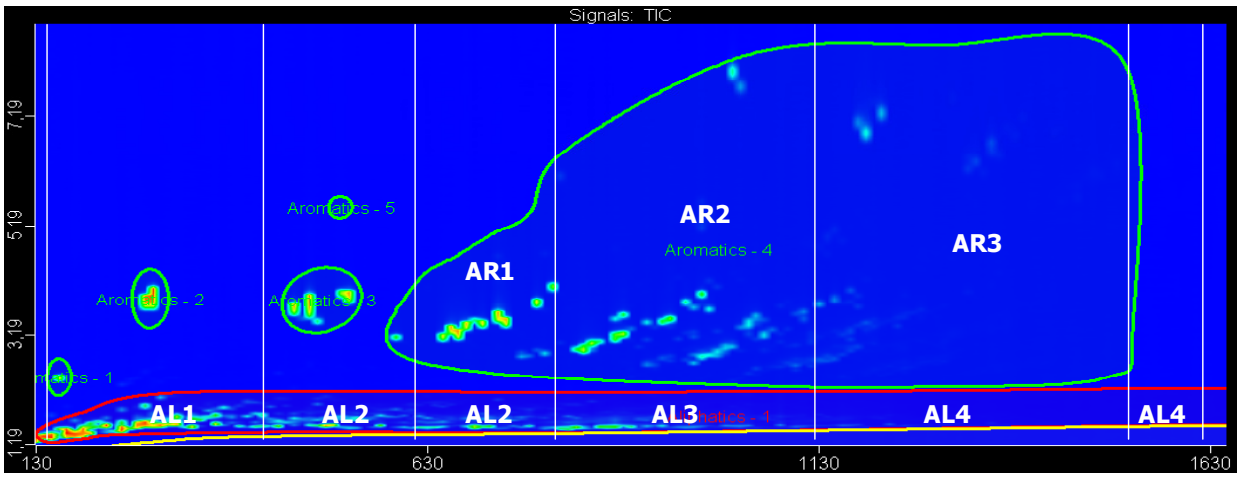

Abbildung 43: GC×GC-FID-Chromatogramm von Benzin Super mit eingezeichneten Retentionszeitgrenzen

Die Software der Firma LECO ermöglicht es, für jeden Parameter eine Methode zu schreiben, mit denen die Chromatogramme prozessiert werden. In den Prozessierungsmethoden werden Vorgaben zur Art der Signalerfassung, zur Klassifizierung und zum zu erfassenden Retentionszeitbereich gemacht. Die Chromatogramme der Proben werden mit den sieben Methoden prozessiert und so sieben Flächenwerte für die MKW-Fraktionen erhalten.

3.3 Kalibrierung und Auswertung

Die Kalibrierung erfolgt in der GC×GC-FID-Methode nach dem bereits in Methode 1 angewandten Leitsubstanzenprinzip. Es wurden die gleichen Analyten als Leitsubstanzen ausgewählt (siehe Kapitel 2.1.5.2, Seite 62). Die Kalibrierlösungen wurden getrennt vermessen und die Chromatogramme mit der entsprechenden Fraktionsmethode prozessiert.

3.4 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen werden entsprechend Methode 1 bestimmt. Die Bestimmung nach der Leerwertmethode erfolgte an n-Pentan, da keine Bodenproben, sondern Lösungen von Mineralölen in n-Pentan gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 38 und Tabelle 39 festgehalten.

Tabelle 38: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die GC×GC-FID-Bestimmung der MKW-Fraktionen nach der Kalibriergeradenmethode

Fraktion	Prüfwert nach Extraktion [µg/mL]	NG [µg/mL]	EG [µg/mL]	BG [µg/mL]
AL1	40	3,47	6,94	16,81
AL2	60	3,47	6,94	16,75
AL3	300	4,50	9,00	22,12
AL4	1400	4,57	9,13	22,43
AR1	200	5,83	11,66	31,59
AR2	40	3,54	7,07	16,51
AR3	280	7,00	14,00	46,70

Tabelle 39: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die GC×GC-FID-Bestimmung der MKW-Fraktionen nach der Leerwertmethode

Fraktion	Prüfwert nach Extraktion [µg/mL]	NG [µg/mL]	EG [µg/mL]	BG [µg/mL]
AL1	40	0,40	0,40	0,40
AL2	60	0,80	0,80	0,80
AL3	300	1,13	1,13	1,13
AL4	1400	0,18	0,18	0,18
AR1	200	0,35	0,35	0,35
AR2	40	0,50	0,50	0,50
AR3	280	0,02	0,02	0,02

Die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, die mit der Leerwertmethode bestimmt wurden, liegen um den Faktor 10 niedriger als die mit der Kalibriergeraden-methode bestimmten Grenzen. Dennoch sind hier selbst die mittels Kalibriergeradenmethode bestimmten Grenzen für eine MKW-Prüfwertbestimmung zufriedenstellend niedrig. Im Hinblick auf die niedrigen MKW-Prüfwerte hat die GC×GC-FID-Methode ein ernormen Vorteil gegenüber der Referenzmethode 1, da sie ohne verdünnende Probenvorbereitungs-schritte auskommt.

3.5 Quantifizierung der MKW-Prüfwertfraktionen in Mineralölen

3.5.1 Automotorenbenzin Super

3.5.1.1 Herstellen der Lösungen

Es wurden zwei Lösungen von Benzin Super in n-Pentan der Konzentrationen 0,3 mg/mL (Benzin Supe 4) und 3 mg/mL (Benzin Super 5) hergestellt. Dazu wurden 7,8 mg und 77,1 mg Benzin Super in einem 25 mL-Messkolben eingewogen und mit n-Pentan auf 25 mL aufgefüllt.

3.5.1.2 Ergebnisse

In Abbildung 44 ist das GC×GC-FID-Chromatogramm der Benzin Super-Lösung der Konzentration 3,08 mg/mL abgebildet. Die Achseneinheiten der GC×GC-Chromatogramme sind jeweils Sekunden.

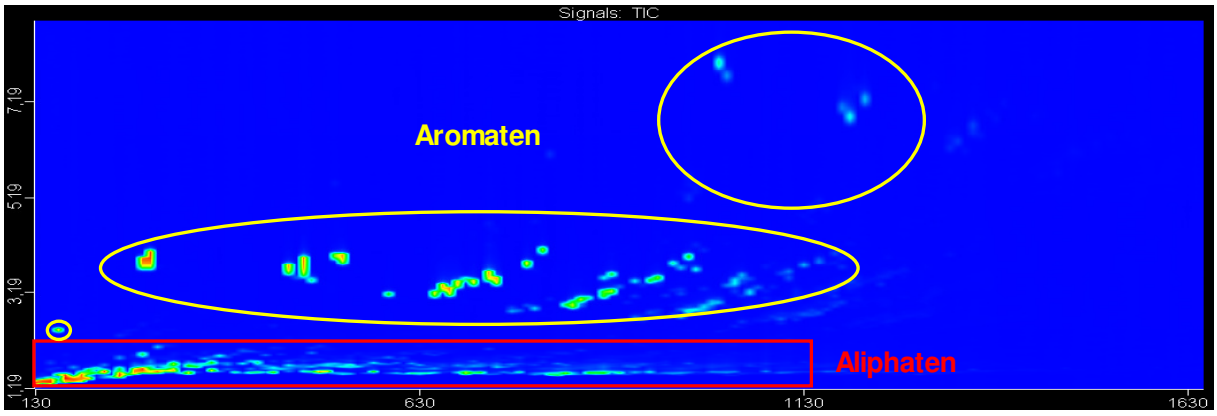

Abbildung 44: GC×GC-FID-Chromatogramm von Benzin Super (c = 3,08 mg/mL)

Im Bereich von 1,3 - 12,3 min in der ersten Dimension und 1,2 - 1,6 s in der zweiten Dimension sind die n-/iso- und cyclo-Alkane zu sehen. Die aromatischen Verbindungen beginnen bei (1,4 min/2,3 s) mit Benzol und enden bei 12,3 min in der ersten und 8,2 s in der zweiten Dimension. Bei diesen äußeren Aromaten handelt es sich um mehrkernige Verbindungen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

Tabelle 40: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Benzin Super 4 und 5

Fraktion	**Benzin Super 4**			**Benzin Super 5**		
Konzentration	312 µg/mL			3084 µg/mL		
	Konz [µg/mL]	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**
AL1	71,58	3,08	23,24	833,05	14,06	27,05
AL2	9,55	0,54	3,10	106,13	3,06	3,45
AL3	6,53	0,33	2,12	47,92	2,27	1,56
AL4	1,12	0,07	0,36	8,73	0,33	0,28
AR1	30,25	1,57	9,82	344,71	7,46	11,19
AR2	20,05	0,49	6,51	208,02	7,14	6,75
AR3	5,19	0,13	1,69	42,87	0,76	1,39

Die sieben Prüfwertfraktionen decken zusammen einen Massenanteil von ca. 49% ab. Die vier aliphatischen Fraktionen ergeben zusammen ca. 30%, die drei aromatischen ca. 19%.

3.5.2 Kerosin Jet A-1

3.5.2.1 Herstellen der Lösungen

Es wurden zwei Lösungen von Kerosin Jet A-1 in den Konzentrationen 0,3 mg/mL (Kerosin Jet A-1 4) und 3 mg/mL (Kerosin Jet A-1 5) hergestellt. 7,7 mg und 78,7 mg Jet A-1 wurden in einem 25 mL-Messkolben eingewogen und mit n-Pentan auf 25 mL aufgefüllt.

3.5.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 45 ist das GC×GC-FID-Chromatogramm von Kerosin Jet A-1 5 abgebildet.

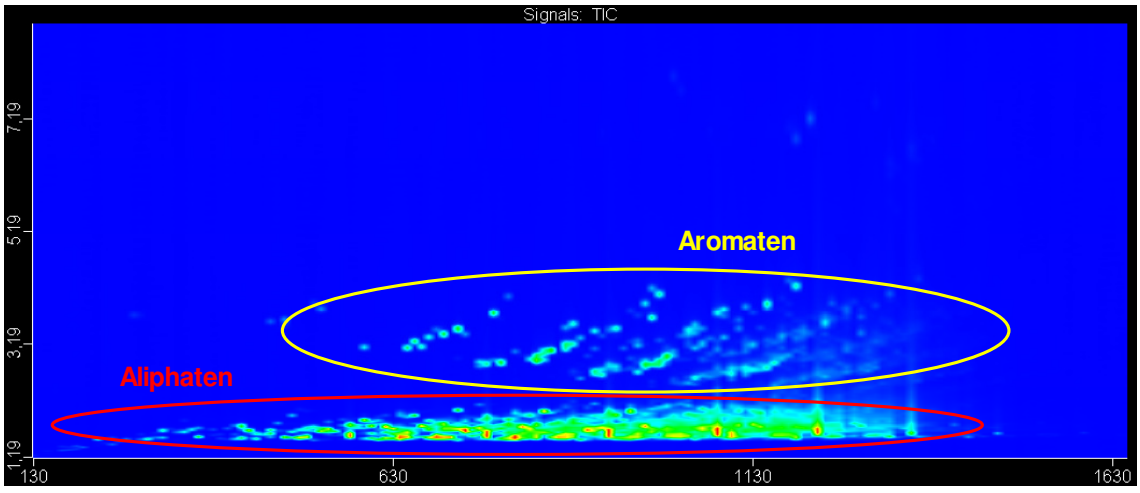

Abbildung 45: GC×GC-FID-Chromatogramm von Kerosin Jet A-1 (c = 3,15 mg/mL)

Die aliphatischen Signale haben Retentionszeiten zwischen 2,5 und 15 min in der ersten und zwischen 1,4 s und 2,2 s in der zweiten Dimension. Der Retentionszeitbereich der aromatischen MKW erstreckt sich von 4,5 - 13 min in der ersten und 2,7 - 7,3 s in der zweiten Dimension. Das GC×GC-FID-Chromatogramm zeigt den höheren aliphatischen Anteil in Kerosin Jet A-1. Die Signalfläche der aliphatischen Verbindungen ist größer und die Intensitäten der Peaks sind höher, verdeutlicht durch die Einfärbung der Peaks (rot > gelb > grün > blau). Die Messergebnisse sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

Tabelle 41: Konzentrationen der Prüfwertfraktionen in Kerosin Jet A-1 4 und 5

Fraktion	**Kerosin Jet A-1 4**			**Kerosin Jet A-1 5**		
Konzentration	309 µg/mL			3150 µg/mL		
	Konz [µg/mL]	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**	**Konz [µg/mL]**	**STABW [µg/mL]**	**Anteil [%]**
AL1	3,01	0,39	0,95	21,79	0,76	0,69
AL2	70,41	0,97	22,35	719,01	18,92	22,83
AL3	103,39	1,54	32,82	1050,75	35,88	33,36
AL4	72,04	1,34	22,87	494,18	25,68	15,69
AR1	5,35	0,04	1,70	41,85	1,24	1,33
AR2	20,15	1,06	6,40	223,60	3,50	7,10
AR3	16,21	0,46	5,14	173,16	1,74	5,50

Die sieben Prüfwertfraktionen decken hier zusammen einen Massenanteil von ca. 93% ab. Die vier aliphatischen Fraktionen ergeben in der Summe ca. 78%, die drei aromatischen Fraktionen ca. 13%.

3.6 Vergleichbarkeit der Ergebnisse

Die Vergleichbarkeit der Mittelwerte von Ergebnissen unterschiedlicher Verfahren und Messreihen wird mit Hilfe des t-Tests und des F-Tests geprüft. Im Folgenden werden beide Tests auf die Ergebnisse der Fraktionenbestimmungen in Benzin Super und Kerosin mit den Methoden 1 und 2 angewandt.

F-Test

Der F-Test stellt fest, ob zwischen den Standardabweichungen s_n bzw. Varianzen s_n^2 der Serien ein signifikanter Unterschied besteht. Sind die Unterschiede signifikant, handelt es sich um heterogene Varianzen. Existieren keine oder zufällige Unterschiede, wird von homogenen Varianzen gesprochen. Entscheidungskriterium ist der F-Wert, der bei Homogeni-

tät einer F-Verteilung folgt:

$$F = \frac{s_1^{\,2}}{s_2^{\,2}} \quad (s_1 > s_2) \qquad \text{Gleichung 9}$$

mit s_1: Standardabweichung von Methode 2; s_2: Standardabweichung von Methode 1

Der F-Wert wird mit Tabellenwerten der F-Verteilung für verschiedene statistische Sicherheiten (P-Werte) und Freiheitsgrade f_1 und f_2 verglichen. Liegt der F-Wert unterhalb von F(99%; f_1, f_2), ist eine systematische Abweichung nicht nachweisbar. Tabelle 42 zeigt die berechneten F-Werte für die Fraktionsgehalte in Benzin Super und Kerosin Jet A-1.

Tabelle 42: F-Werte für die Fraktionsgehalte in Benzin Super und Kerosin Jet A-1

Fraktion	**Benzin**			**Kerosin Jet A-1**		
	S_1	**S_2**	**F-Wert $_{berechnet}$**	**S_1**	**S_2**	**F-Wert $_{berechnet}$**
AL1	1,69	1,09	2,41	3,50	1,73	4,09
AL2	2,88	1,14	6,44	2,63	1,80	2,14
AL3	3,73	1,18	9,98	3,41	1,85	3,42
AL4	3,77	1,17	10,43	5,20	1,83	8,03
AR1	2,16	1,18	3,35	2,96	0,99	8,94
AR2	3,43	2,40	2,05	1,57	1,53	1,04
AR3	3,02	1,78	0,35	1,44	1,00	0,48

Für $f_1 = 3$ und $f_2 = 5$ beträgt F(99%) = 12,06. Alle berechneten F-Werte liegen unterhalb von 12,06, somit kann weder für Benzin Super noch für Kerosin Jet A-1 eine Varianzenheterogenität für die mittels Methode 1 und Methode 2 erzielten Ergebnisse nachgewiesen werden.

t-Test

Mit dem t-Test wird untersucht, ob die Mittelwerte zweier Messreihen statistisch signifikante Unterschiede aufweisen. Wird ein Unterschied nachgewiesen, liegt meist ein systematischer Fehler vor. Die Prüfgröße PG des t-Tests berechnet sich wie folgt:

$$PG = \frac{|x_1 - x_2|}{s_D} \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \qquad \text{Gleichung 10}$$

mit x_1: Mittelwert Methode 2
x_2: Mittelwert Methode 1
s_D: mittlere, gewichtete Standardabweichung beider Datenreihen
N_1: Anzahl der Messwerte mit Methode 2
N_2: Anzahl der Messwerte mit Methode 1

Die Prüfgröße PG wird mit dem Tabellenwert der zweiseitigen t-Verteilung für P = 99% und $f = N_1 + N_2 - 2 = 8$ verglichen. Ist PG kleiner als der Tabellenwert, kann kein statistisch signifikanter oder systematischer Unterschied zwischen den Mittelwerten nachgewiesen werden. In Tabelle 43 sind die Mittelwerte, s_D sowie die berechneten Prüfgrößen der bestimmten Fraktionsgehalte für Benzin Super und Kerosin Jet A-1 aufgelistet.

Tabelle 43: t-Prüfgrößen für die Fraktionsgehalte in Benzin Super und Kerosin Jet A-1

Fraktion	**Benzin**				**Kerosin Jet A-1**			
	x_1	**x_2**	**S_D**	**PG**	**x_1**	**x_2**	**S_D**	**PG**
AL1	27,05	23,89	1,34	3,644	0,69	1,85	2,54	0,707
AL2	3,45	3,93	1,98	0,383	22,83	24,13	2,15	0,940
AL3	1,56	1,72	2,47	0,102	33,36	38,66	2,55	3,219
AL4	0,28	0,40	2,48	0,075	21,12	20,13	3,50	0,435
AR1	11,19	9,60	1,62	1,518	1,49	1,88	1,97	0,301
AR2	6,75	4,94	2,83	0,994	7,10	6,41	1,55	0,693
AR3	1,39	1,04	2,63	0,209	5,50	4,43	1,29	1,282

Der Tabellenwert der zweiseitigen t-Verteilung für P = 99 und f = 8 beträgt 3,355. Bis auf die Bestimmung von AL1 in Benzin Super lassen sich für die Mittelwerte der beiden Messreihen keine signifikanten Unterschiede nachweisen. Für AL1 kommt als systematischer Fehler für Methode 2 ein Überbefund durch ein Peaktailing des Lösemittelpeaks und die dadurch ungenügende Auflösung von n-Pentan und AL1 in Betracht. In Analogie wäre auch für die Bestimmung von AL1 in Kerosin Jet A-1 ein Überbefund mit Methode 2 zu erwarten, der jedoch nicht festgestellt werden konnte.

4 Bestimmung der MKW-Prüfwertfraktionen mittels GC-MS

Im folgenden Abschnitt wird untersucht, ob sich für die Verbindungen in einer Prüfwertfraktion gemeinsame Fragment- oder Molekülionmassen finden lassen, mit denen eine Summenquantifizierung der Fraktionen über GC-MS im SIM-Modus sinnvoll möglich ist. Der Ansatz beschränkt sich zum Großteil auf die Auswertung von Literaturspektren.

4.1 Separate Bestimmung von Aliphaten über SIM

Aliphaten können aufgrund ihrer starken Fragmentierung nur über typische Fragmentionen identifiziert und quantifiziert werden. Ziel ist es, ein einzelnes Fragment oder eine Kombination mehrerer Fragmente zu finden, die mit vergleichbarer (summierter) Signalintensität in den Spektren der Verbindungen einer Prüfwertfraktion vorkommen. Am Beispiel von Fraktion AL1 wird die Verteilung der Intensitäten der Hauptfragmente in den Massenspektren der Verbindungen untersucht. AL1 weist im Vergleich zu den anderen aliphatischen Fraktionen die kleinste Anzahl an Verbindungen auf. Aufgrund der Ergebnisse von Untersuchungen der Zusammensetzung verschiedener Mineralölprodukte [128-130, 132-136] werden die Strukturgruppen n-/iso-Alkane, cyclo-Alkane und mono-Alkene betrachtet. Di- und Triene, cyclo-Alkene sowie Polycyclen werden nicht berücksichtigt. Die Zusammensetzung von Fraktion AL1 ist in Tabelle 44 detalliert beschrieben:

Tabelle 44: Zusammensetzung der möglichen Verbindungen in AL1

	n-Alkane	**iso-Alkane**	**cyclo-Alkane**	**mono-Alkene**
C-Zahlbereich	7-8	7-9	6-8	6-8
Verbindungen	n-Heptan n-Octan	2,2,3-TriMeButan C2-Pentane C3-Pentane 2,2,4,4-TetraMePentan C1-Hexane C2-Hexane 2,2,4-TriMeHexan 2,2,5-TriMeHexan C1-Heptane	PropCyPropan ECyButan MeCyPentan C2-cyclo-Pentane C3-cyclo-Pentane cyclo-Hexan MeCyHexan C2-cyclo-Hexane cyclo-Heptan	2,3-DiMe-2-Buten 2-tertBu-1-Buten 2,3,3-TriMe-1-Buten 2-E-3-Me-1-Buten 3-Me-2-Penten, E C2-Pentene C3-Pentene 2-Hexene C1-Hexene C2-Hexene Heptene C1-Heptene Octene
Anzahl	2	28	33	112

Die Literaturspektren der Datenbank des National Institute of Standards (NIST) [137] wurden zur Ermittlung der Fragmentintensitätsverteilung der Verbindungen herangezogen. Meist werden in Massenspektren die relativen Fragmentintensitäten angegeben, die auf die Intensität des häufigsten Fragment im Spektrum normiert sind. Um die relativen Intensitäten der einzelnen Fragmente in den Spektren verschiedener Verbindungen aus AL1 vergleichen zu können, wurden die relativen Intensitäten in „absolute“ Intensitäten umgewandelt. Dazu wurde je Verbindung die Summe der relativen Intensitäten aller Fragmentmassen gebildet und der Summenwert gleich 100% gesetzt. Die relativen Intensitäten der Einzelfragmente wurden nun auf den Summenwert der Intensitäten bezogen. Die Vorgehensweise wird am Beispiel von n-Heptan und dem Fragment $C_4H_9^+$ (m/z = 57) deutlich gemacht:

relative Intensität des Fragments m/z = 57:	47,4%
Summenwert aller relativen Intensitäten:	506,2%
„absolute“ Intensität:	$\frac{100\% \cdot 47{,}4\%}{506{,}2\%} = 9{,}4\%$

4.1.1 Intensitätsverteilung der Fragmente in AL1

Einzelfragmente

Für alle Einzelfragmente mit m/z > 43 wurden die Mittelwerte der absoluten Intensitäten für die Verbindungen in AL1 (sortiert nach Strukturgruppen) gebildet. Die sechs Fragmente mit den höchsten Intensitätsmittelwerten wurden ermittelt und die Standardabweichungen der Mittelwerte bestimmt. 30 n-/iso-Alkane, 29 cyclo-Alkane und 95 mono-Alkene gingen in die Betrachtung mit ein. Die sechs häufigsten Fragmente innerhalb der Strukturgruppen sind:

n-/iso-Alkane:	m/z = 57 > 56 > 71 > 70 > 85 > 55
cyclo-Alkane:	m/z = 55 > 56 > 70 > 69 > 97 > 83
mono-Alkene:	m/z = 55 > 69 > 56 > 83 > 70 > 57

In Abbildung 46 sind die gemittelten Intensitäten der häufigsten Fragmente für n-/iso-Alkane, cyclo-Alkane und mono-Alkene sowie AL1 mit Standardabweichungen angegeben.

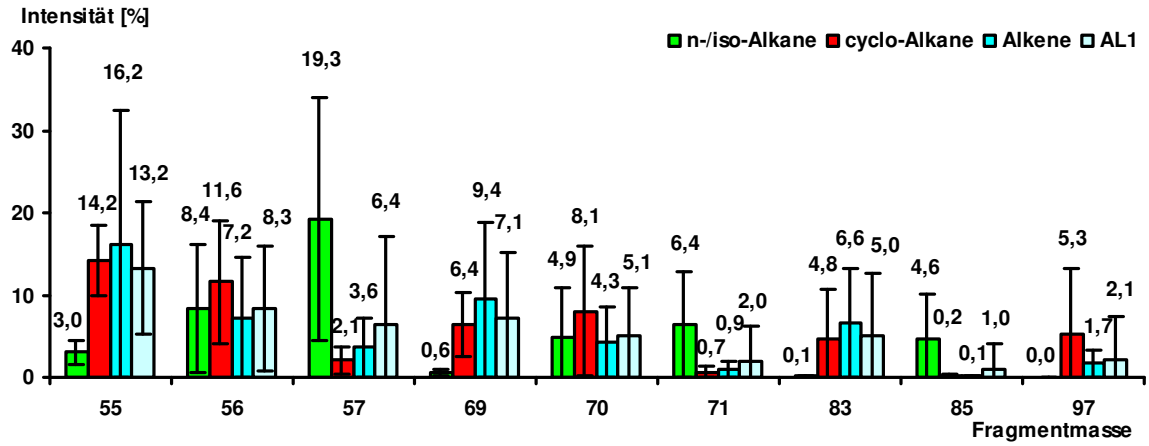

Abbildung 46: gemittelte Massen-Intensitäten für die 6 häufigsten Fragmente für n-/iso-Alkane, cyclo-Alkane, mono-Alkene und die drei Gruppen zusammen

Das Fragment $C_4H_8^+$ (m/z = 56) weist mit 8,4% für die n-/iso-Alkane, 11,6% für die cyclo-Alkane und 7,1% für die Alkene eine vergleichbare gemittelte Intensität für die drei Strukturgruppen auf. Es folgt das Fragment $C_5H_{10}^+$ (m/z = 70) mit gemittelten Intensitäten von 4,9% für die n/iso-, 8,1% für die cyclo-Alkane und 4,3% für die Alkene. Die Standardabweichungen der Mittelwerte zeigen aber, dass sogar innerhalb der Gruppen eine breite Streuung der Intensitätsniveaus vorhanden ist. Bei Unkenntnis der Probenzusammensetzung ist eine Quantifizierung von AL1 über ein einzelnes Fragment nicht zulässig.

Fragmentkombinationen

Die Summen der absoluten Intensitäten der 2 – 5 häufigsten Fragmente der Verbindungen aus AL1 werden für jede Einzelverbindung berechnet, die Mittelwerte innerhalb der Strukturgruppen und für die gesamte Fraktion AL1 gebildet und die Standardabweichungen der Mittelwerte bestimmt. Dazu werden die Intensitätssummen der

(1) häufigsten Fragmente pro Strukturgruppe (m/z = 55/57)

(2) 2 häufigsten Fragmente pro Strukturgruppe (m/z = 55/57/56/69)

(3) 3 häufigsten Fragmente pro Strukturgruppe (m/z = 55/57/56/69/70/71)

(4) 4 häufigsten Fragmente pro Strukturgruppe (m/z = 55/57/56/69/70/71/83)

(5) 5/6 häufigsten Fragmente pro Strukturgruppe (m/z = 55/57/56/69/70/71/83/85/97)

gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 zusammengefasst.

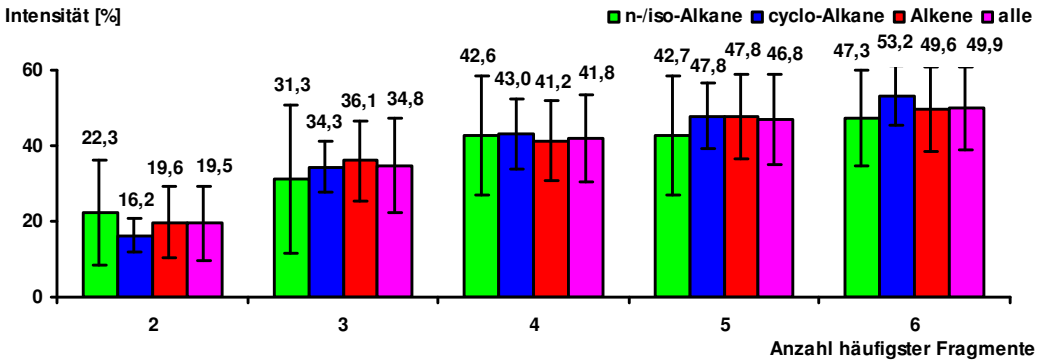

Abbildung 47: gemittelte Massen-Intensitäten der Kombinationen der 2 - 6 häufigsten Fragmente in AL1

Die Vergleichbarkeit der gemittelten Intensitäten der Fragmentkombinationen zwischen den Strukturgruppen konnte im Vergleich zu den Einzelfragmenten verbessert werden. Die Mittelwerte der Strukturgruppen unterscheiden sich kaum vom Mittelwert für alle Verbindungen aus AL1. Im Vergleich zu den Einzelfragmenten konnten die Standardabweichungen verringert werden. Bei Betrachtung der Standardabweichungen wird aber auch hier deutlich, dass die Zusammensetzung der MKW-Probe maßgeblich für die Richtigkeit der Bestimmung über die summierten Fragmentmassen ist. Existiert in einer Probe nicht die breite Verteilung an Verbindungen, von der im Modell der summierten Fragmentintensitäten ausgegangen wird, führt dieser Ansatz zu falschen Ergebnissen.

Zur eindeutigen Identifizierung der Aliphaten in AL1 muss zudem sichergestellt sein, dass die Fragmente nicht in den Spektren der im Siedebereich von AL1 siedenden Aromaten Benzol und Toluol auftreten. In Tabelle 45 sind die Intensitäten der zwölf AL1-Fragmente in den Spektren von Benzol und Toluol notiert.

Tabelle 45: Intensitäten der zwölf aliphatischen Fragmentmassen in den Spektren von Benzol und Toluol

m/z	**55**	**56**	**57**	**69**	**70**	**71**	**83**	**85**	**97**
Benzol	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Toluol	0,1%	0%	0,1%	0%	0%	0%	0,1%	0,4%	0%

Die Fragmente weisen Intensitäten zwischen 0 und 0,4% auf. Eine eindeutige Identifizierung der Aliphaten in Fraktion AL1 über die genannten Massen wäre möglich.

Ionenausbeute

Die Ionenausbeute der Ionisierung einer Verbindung wesentlichen Einfluss auf den Signal-

response im Chromatogramm und damit auf die absolute Intensität der Fragmente. Anhand der Modellösung SEM3 wurden die Responsefaktoren und damit die Ionenausbeute von einigen n-Alkanen, iso-Alkanen, cyclo-Alkanen und mono-Alkenen im FULLSCAN-Modus ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 festgehalten.

Tabelle 46: Responsefaktoren der Aliphaten in SEM3 im SCAN-Modus, n = 3

Verbindung	**Retentionszeit [min]**	**Mittelwert Fläche [counts]**	**Fläche bez. auf Fläche von 2,4-DiMePentan**
2,4-Dimethylpentan	2,33	20303538,5	1,00
Isooctan	2,91	35561846,5	1,75
n-Heptan	3,03	24944649,5	1,23
Methylcyclohexan	3,24	45000242,5	2,22
3-Methylheptan	3,83	35049747,0	1,73
n-Octan	4,11	30308382,5	1,49
n-Nonan	5,06	36529531,5	1,80
tertButylcyclohexan	5,75	54681855,0	2,69
trans-Decalin	6,27	76827507,0	3,78
n-Tridecan	7,70	56814482,5	2,80
n-Hexadecan	9,16	59832372,5	2,95

Die Responsefaktoren der n-Alkane nehmen von n-Heptan bis n-Hexdecan zu. Die Zunahme ist bis einschließlich n-Tridecan linear, zwischen n-Tridecan und n-Hexadecan nimmt der Anstieg ab. Vermutlich liegt das Maximum der Responsefaktoren für n-Alkane um n-C20, bei n-Alkanen mit Kettenlängen > 20 konkurriert in zunehmendem Maße die thermische Zersetzung mit der Ionisierung. iso-Alkane zeigen in ihren Responsefaktoren keine eindeutigen Tendenzen auf. In einem Fall ist der Responsefaktor geringer als der des n-Alkans mit gleicher Kohlenstoffzahl (2,4-DiMePentan/n-Heptan), bei den anderen Beispielen ist der Responsefaktor größer als der des n-Alkans mit gleicher C-Zahl (iso-Octan/3-MeHeptan/-n-Octan). Cyclo-Alkane weisen größere Responsefaktoren als n- oder iso-Alkane gleicher Kohlenstoffzahl auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich die Responsefaktoren der Analyten in AL1 um bis zu einem Faktor von ~2,2 im FULLSCAN-Modus unterscheiden.

Fraktionen AL2, AL3, AL4

Während eine eindeutige Identifizierung der Aliphaten für die Fraktion AL2 aufgrund nicht oder kaum vorhandener Signalintensitäten der typischen aliphatischen Fragmentmassen in den Spektren der entsprechenden Aromaten des Siedebereichs von AL2 (Ethylbenzol, Xylole, Styrol sowie die Aromaten aus AR1) noch denkbar wäre, fällt für die aliphatischen

Fraktionen AL3 und AL4 die Quantifizierung über summierte Fragmentmassen weg. Zu den äquivalenten aromatischen MKW aus AR2 und AR3 gehören bereits einkernige Aromaten mit aliphatischen C4-, C5-, C6- oder C7-Substituenten, die in den Spektren die typischen aliphatischen Fragmentmassensignale in mittlerer Intensität aufweisen. Eine eindeutige Identifizierung von Aliphaten über diese Massenspuren ist nicht möglich.

Zusammenfassung

Eine Summenquantifizierung der aliphatischen Fraktionen AL1-4 über die Summenintensität gemeinsamer, typischer Fragmente kann nicht angewendet werden, weil die Standardabweichungen der Intensitätssummen typischer Fragmentkombinationen bei bis zu 20% liegen. In den Fraktionen AL3 und AL4 stellen typische aliphatische Fragmente aufgrund ihrer Existenz in den Spektren der Aromaten in den gleichen Siedebereichen keine eindeutigen Merkmale mehr dar.

4.2 Separate Bestimmung von Aromaten über SIM

Aromatische MKW können über ihre Molekülionen im Massenspektrum identifiziert werden. Im Folgenden wird untersucht, welche Verbindungen in den Fraktionen AR1, AR2 und AR3 enthalten sein können und in welchen Intensitäten ihre Molekülionen in den Massenspektren vorkommen. Ziel ist eine Summenquantifizierung von Aromaten gleicher Molmasse über ihre Molekülionen. Der Vorteil einer Identifizierung über Molekülmassen gegenüber einer Summenquantifizierung über Fragmentmassen ist, dass die Molmassenspuren nur in den Analyten dieser Molmasse in merklichen Konzentrationen vorhanden ist. Weiterhin erleichtert diese Vorgehensweise die Kalibrierung, weil statt aller Verbindungen in einer Fraktion kleinere Gruppen mit eindeutigen Merkmalen identifiziert und quantifiziert werden.

4.2.1.1 Intensitätsverteilung der Massensignale in AR1

In der Fraktion AR1 sind hauptsächlich C3- und C4-Benzole zu finden. Die Molmassen der Analyten sind 118, 120, 132 und 134 g/mol. Die Gesamtzahl an Verbindungen beträgt 16, eine detaillierte Auflistung findet sich in Tabelle 47. Sie enthält Siedepunkte, Molmassen, Haupfragmentmassen sowie die auf die Summe aller Fragmentintensitäten bezogenen „absoluten“ Intensitäten von Hauptfragmenten und Molekülionen.

Tabelle 47: Mögliche Verbindungen in AR1 mit Molekülionen und Hauptmassenfragmenten

Verbindung	Molmasse [g/mol]	Siedepunkt [°C]	Hauptfragment [m/z]	Intensität Hauptfragment [%]	Intensität Molekülion [%]
iso-PropBenz	**120**	152	105	34,0	**9,1**
n-PropBenz	**120**	159	91	53,6	**13,8**
2-EtTol	**120**	161	105	43,5	**13,8**
3-EtTol	**120**	162	105	40,6	**13,1**
4-EtTol	**120**	164	105	44,9	**12,8**
1,3,5-TriMeBenz	**120**	165	105	34,2	**24,0**
1,2,4-TriMeBenz	**120**	169	105	29,5	**13,3**
CyPropBenz	**118**	174	117	30,9	**19,6**
2-MeStyrol	**118**	170	117	22,2	**14,5**
3-MeStyrol	**118**	170	118	26,4	**26,4**
4-MeStyrol	**118**	173	117	21,3	**16,5**
alpha-MeStyrol	**118**	165	118	25,7	**25,7**
tert-ButBenz	**134**	169	119	34,1	**9,2**
(2-MeProp)Benz	**134**	171	91	35,3	**9,5**
(1-MeProp)Benz	**134**	173	105	47,6	**8,5**
(1-Me-1-Propenyl)Benz	**132**	173	117	18,5	**10,0**

In lediglich einem Fall (alpha-Methylstyrol) ist das Molekülion das Hauptfragment im Massenspektrum. Für die restlichen Verbindungen bewegen sich die Intensitäten der Molekülionsignale zwischen 8,5% (1-Methylpropylbenzol) und 26,4% (m-Methylstyrol).

Es muss überprüft werden, in welcher Intensität die Molekülionenmassen 118, 120, 132 und 134 in den anderen Verbindungen in AR1 als Fragmentionen vorkommen. In Tabelle 48 sind die absoluten Intensitäten der Molekülionenmassen für die Verbindungen aus AR1 notiert.

Tabelle 48: Absolute Intensitäten aller Fragmente mit Molekülionenmassen in den Verbindungen aus AR1

Verbindung	Intensität (m/z = 118) [%]	Intensität (m/z = 120) [%]	Intensität (m/z = 132) [%]	Intensität (m/z = 134) [%]
iso-Propylbenzol)	0,1	**(9,1)**	0,0	0,0
n-Propylbenzen	0,1	**(13,8)**	0,0	0,0
o-Ethyltoluol	0,2	**(13,8)**	0,0	0,0
m-Ethyltoluol	0,2	**(13,1)**	0,0	0,0
p-Ethyltoluol	0,3	**(12,8)**	0,0	0,0
1,3,5-Mesitylen	0,3	**(24,0)**	0,0	0,0
1,2,4-Mesitylen	0,0	**(13,3)**	0,0	0,0
Cyclopropylbenzol	**(19,6)**	0,1	0,0	0,0

-Fortsetzung Tabelle 48: Absolute Intensitäten aller Fragmente mit Molekülionenmassen in den Verbindungen aus AR1-

Verbindung	**Intensität (m/z = 118) [%]**	**Intensität (m/z = 120) [%]**	**Intensität (m/z = 132) [%]**	**Intensität (m/z = 134) [%]**
o-Methylstyrol	**(14,5)**	0,1	0,0	0,0
m-Methylstyrol	**(26,4)**	0,1	0,0	0,0
p-Methylstyrol	**(16,5)**	0,1	0,0	0,0
alpha-Methylstyrol	**(25,7)**	0,1	0,0	0,0
tert-Butylbenzol	0,4	3,4	0,0	**(9,2)**
(2-Methylpropyl)benzol	0,1	0,0	0,0	**(9,5)**
(1-Methylpropyl)benzol	0,2	0,2	0,2	**(8,5)**
(1-Methyl-1-propenyl)benzol	1,5	0,0	**(10,0)**	0,0
Mittelwert	**0,6**	**0,5**	**0,0**	**0,0**

Die Molekülionen treten als Fragmentionen in den Spektren der anderen Aromaten aus AR1 mit mittleren Intensitäten zwischen 0,0 und 0,6% kaum in Erscheinung. Ebenso kann angenommen werden, dass die Massen der Molekülionen aus AR1 unter den Fragmenten der Aliphaten der komplementären Fraktion AL2 keine Rolle spielen, da die vorhandenen n-/iso Alkane Molmassen von 128, 142 und 156 g/mol, die cyclo-Alkane und Alkene Molmassen von 126, 140 und 154 g/mol aufweisen und aufgrund der aliphatischen Fragmentierungweise nur Fragmente geringerer Massen in hoher Intensität auftreten.

Ionisierungsausbeute

Die Responsefaktoren und somit die Ionisierungsausbeute sollen anhand von fünf C3-Aromaten verglichen werden. Die Ergebnisse der Messungen von GC-MS-SIM (120) und GC-FID sind in Abbildung 48 dargestellt.

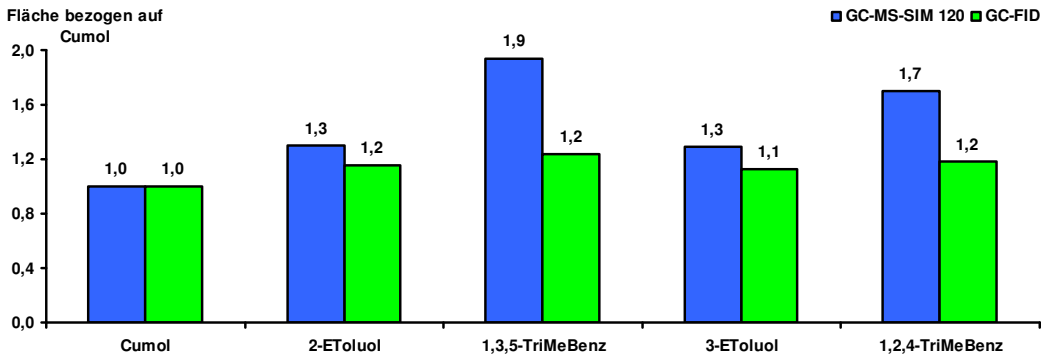

Abbildung 48: Responsefaktoren ausgewählter C3-Aromaten, bestimmt mit GC-MS-SIM 120 und GC-FID (Flächen bezogen auf Cumol)

Die Responsefaktoren der Verbindungen unterscheiden sich im GC-FID kaum (1,0-1,2). Im GC-SIM sinken die Intensitäten in der Reihenfolge Trimethyl- > Ethylmethyl- > Propylbenzole. Eine Erklärung liefert die Molekülstruktur: Bei den Trimethylbenzolen liefert die Ionisierung ein stabiles substituiertes Phenylkation, während Ethylmethylbenzole und Propylbenzole das Phenylkation auch bzw. nur über einen Fragmentierungsschritt bilden. Damit hat dieses stabile Fragment eine geringere Masse als die des Molekülions und wird in Konkurrenz zum Molekülion gebildet. Es wird deutlich, das die Ionisierungsausbeute im SIM-Modus bei Aromaten strukturabhängig ist und nicht von gleichen SIM-Responsefaktoren ausgegangen werden darf. Diese Strukturabhängigkeit ist auf C4-, C5-, C6-Benzole usw. übertragbar.

Zusammenfassung

Auch wenn bei den Aromaten theoretisch die Erfassung kleinerer Gruppen mit identischer Molekülionmasse möglich wäre, scheitert der Versuch an unterschiedlichen Responsefaktoren im SIM-Modus. Für eine Analytik, bei der auf Basis der ermittelten Konzentrationen wichtige Entscheidungen wie für oder gegen eine Sanierungsmaßnahme getroffen werden, eignet sich die GC-MS im SIM-Modus deshalb nicht.

V Zusammenfassung und Diskussion

MKW sind aufgrund ihrer Bedeutung und weiten Verbreitung als Energieträgerstoffe heute die häufigsten und wichtigsten Bodenkontaminanten. Der Umgang mit MKW-Bodenaltlasten ist in Deutschland bis heute nicht gesetzlich geregelt, da die Bewertungsbasis in Form einer toxikologischen Bewertung von MKW sowie die Festschreibung handlungsrelevanter Grenzwerte in Form von Prüf- und Maßnahmewerten in der BBodSchV fehlen. Diese Mißstände sollten im Rahmen eines Projektes des Umweltbundesamtes behoben werden. Das Institut FoBiG aus Freiburg wurde für den Zeitraum 2003 – 2006 mit der Bewertung von MKW-Bodenkontaminationen für den Direktpfad Boden – Mensch beauftragt. Infolgedessen wurden sieben MKW-Fraktionen, vier aliphatische (AL1, AL2, AL3, AL4) und drei aromatische (AR1, AR2, AR3) Siedefraktionen im Siedebereich von 68 bis 276 °C, mit Prüfwertvorschlägen zwischen 20 und 700 mg/kg Boden belegt. In diesem Projekt war zeitgleich die Entwicklung analytischer Methoden für die zuverlässige Quantifizierung der neuen MKW-Prüfwertparameter vorgesehen, da es bisher keine geeigneten Methoden zur Bestimmung von MKW-Fraktionen im Boden gab.

Inhalt dieser Arbeit war die Entwicklung und Anwendung von Analysenmethoden, die die sieben neuen MKW-Bodenparameter entsprechend den Qualitätsanforderungen durch die Prüfwertkonzentrationen qualifizieren und quantifizieren können.

Als Referenzmethode wurde ein kombiniertes Verfahren aus präparativer Säulenchromatographie und GC-FID entwickelt. Die Probenvorbereitung besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten, der Extraktion und der Trennung von Aliphaten und Aromaten über präparative Säulenchromatographie. In einer sorgfältigen Optimierung konnte gezeigt werden, dass sich die in der Normanalytik des C_{10}-C_{40}-Parameters bewährte Schüttelextraktion auch auf die Prüfwertfraktionen mit ihren zum Teil leichtflüchtigen Verbindungen anwenden lässt. Sowohl mit Schüttel- als auch mit Ultraschallextraktion wurden an dotierten Böden Extraktionsausbeuten größer 95% für alle Fraktionen erzielt. Durch den Einsatz eines Gemischs aus n-Pentan und Aceton kann auch für Böden mit hohem Wasseranteil die hohe Extraktionseffizienz beibehalten werden. In der präparativen Trennung von Aliphaten und Aromaten mit Säulenchromatographie erwies sich Kieselgel den beiden anderen getesteten Adsorbentien Aluminiumoxid und Florisil® überlegen, die beste Trenneffizienz wurde an 3 g Kieselgel bei Elutionsvolumina von jeweils 10 mL für die Aliphaten- und Aromaten-Fraktion erreicht. Zur Elution der Aliphaten wurde n-Pentan eingesetzt. Dichlormethan und Toluol wurden in ihrer

Elutionskraft für die Aromaten-Fraktion miteinander verglichen und erwiesen sich gleichwertig. Dichlormethan ist Toluol vorzuziehen, da Toluol eine enorme Blindwertproblematik mit sich bringt. Die GC-FID-Bestimmung der Siedefraktionen erfolgte an einer unpolaren Kapillarsäule mit hoher Filmdicke (1 µm). Dabei wurden 3 µL von Aliphaten- und Aromaten-Fraktion über On-Column-Kaltaufgabe bei 25 °C injiziert. Die Kalibrierung erfolgte extern über ausgewählte Leitsubstanzen, der Einsatz interner Standards erwies sich als nicht sinnvoll. Ein besonderes Augenmerk muss auf Verunreinigungen der verwendeten Lösemittel, besonders auf n-Pentan, gelegt werden. Es können nur Lösemittel zum Einsatz kommen, die keine Belastung durch Blindwerte in den Prüfwertfraktionen aufweisen.

In einer Validierung wurden die Genauigkeitskenngrößen, die Kalibrierdaten und die Bereichsgrenzen der Methode bestimmt. Bei Einhaltung der erforderlichen Qualitätskriterien für die Lösemittel sowie der Aktivitäten von Kieselgel und Natriumsulfat stellt Mehode 1 ein sehr robustes Verfahren mit einem linearen Konzentrationsbereich von drei Größenordnungen dar. Die Bestimmungsgrenzen für AL1 sind zu hoch für eine abgesicherte Einhaltung der durch die Prüfwerte festgelegten Qualitätsanforderungen. Da eine Optimierung der Bestimmungsgrenzen von Methode 1 nicht weiter möglich ist, muss hier nach Alternativen gesucht werden. Eine Möglichkeit bestünde darin, die beiden einzigen Aromaten im Siedebereich von AL1, Benzol und Toluol, separat zu quantifizieren und ihren Gehalt von der in Summe bestimmten aliphatischen und aromatischen MKW im Siedebereich von AL1 abzuziehen. Die Bestimmung der Siedefraktion EC > 6 – 8 kann durch GC-FID-Messung direkt aus dem an Natriumsulfat getrockneten Extrakt erfolgen. Benzol und Toluol sind mit Einzelprüfwerten belegt und es ist anzunehmen, dass parallel zu einer MKW-Prüfwertüberprüfungung die BTEX-Bodenkonzentrationen bestimmt werden.

Methode 1 wurde auf Bodenproben unterschiedlicher Nutzungsarten aus dem Biosphärenreservat Spreewald angewendet. Für die Böden konnte keine signifikante MKW-Belastung in den Prüfwertfraktionen festgestellt werden, eine Korrelation des MKW-Gehaltes zur Bodennutzung war deshalb nicht möglich. An zwei Böden mit geringer MKW-Belastung wurden Hintergrundwerte für die Prüfwertfraktionen bestimmt. Weitherhin wurden die bisher unbekannten Gehalte der MKW-Prüfwertfraktionen in den Mineralölen Benzin Super, Kerosin Jet A-1 und Diesel quantifiziert. Lediglich das Jet A-1 wird komplett durch die MKW-Fraktionen erfasst, im Fall von Benzin Super und Diesel ist es die Hälfte. Verschiedene Superbenzine (Dea, Sprint, Elf, Aral) wurden in ihren Fraktionsgehalten verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass ein Benzin sich in seiner Fraktionszusammensetzung von den

anderen unterscheidet.

Es stellt sich die Frage, ob bei einer MKW-Bodenuntersuchung Methode 1 direkt angewendet werden muss, oder ob ein vorgeschaltetes „Screening“ bereits eine Aussage über die Gesamtbelastung aliphatischer und aromatischer MKW in den Siedefraktionen geben kann. In Abbildung 49 zeigt ein Beispiel für einen sinnvollen Ablauf einer MKW-Bodenanalyse.

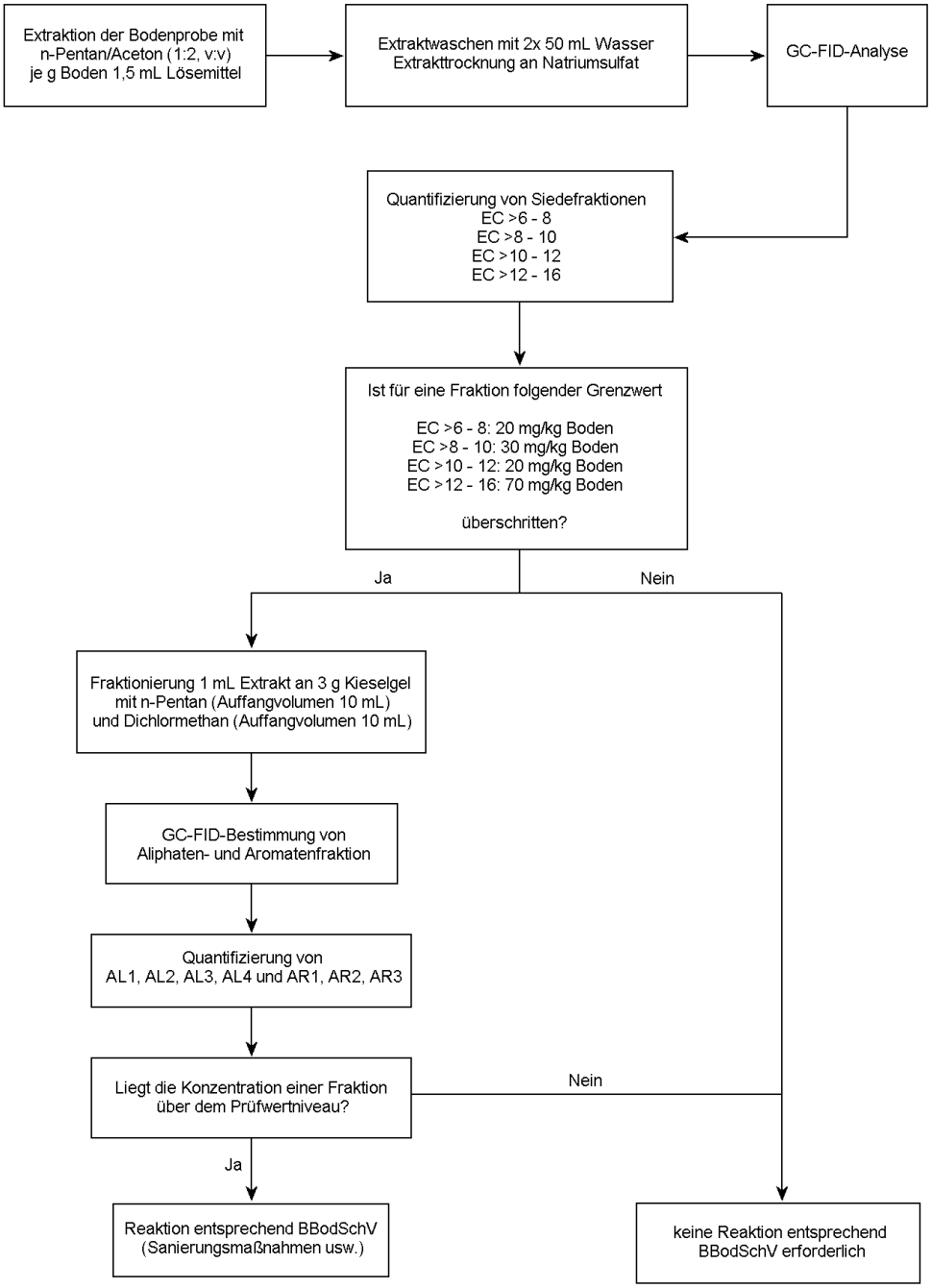

Abbildung 49: Schema eines MKW-Analysenkonzepts

Mit dem beschriebenen Analysenkonzept wäre auch parallel die Bestimmung des C_{10}-C_{40}-Paramteters möglich (unter Verwendung von n-Pentan statt n-Hexan als Extraktionsmittel). Der Schritt einer Aliphaten- und Aromatenseparierung über Säulenchromatographie ist erst dann notwendig, wenn in den Siedefraktionen eine MKW-Konzentration größer als der jeweils geringere Prüfwert der beiden enthaltenen aliphatischen und aromatischen Fraktionen bestimmt wird.

Als Vergleichsmethode wurde eine Bestimmung über GC×GC-FID verwendet. Nach einer Optimierung des Verfahrens mit Hilfe eines GC×GC-TOF-MS-Systems konnte gezeigt werden, dass mit der GC×GC-FID für alle Fraktionen geringere Bereichsgrenzen erreicht werden können. Die Bestimmung der Fraktionsgehalte an den Mineralölen Benzin Super und Kerosin Jet A-1 erzielte vergleichbare Ergebnisse wie die Referenzmethode. Die Vergleicbarkeit von Methode 1 und Methode 2 wurde mittels statistischer Tests überprüft. Da für keine der sieben Fraktionen systematische Abweichungen festgestellt werden konnte, ist von einer Vergleichbarkeit der beiden Methoden auszugehen. Die Bestimmung der MKW-Prüfwertfraktionen mit GC×GC-FID bietet die Vorteile geringerer Bereichsgrenzen sowie weniger Probenvorbereitungsschritte gegenüber der Referenzmethode 1. Zur Etablierung der Methode wäre der nächste wichtige Schritt zu zeigen, dass sich diese ebenso zuverlässig auf reale Bodenproben anwenden lässt.

Eine Quantifizierung der MKW-Prüfwertfraktionen über GC-SIM-MS ist dagegen nicht möglich. Für die Aliphaten konnte weder ein einzelnes Fragment noch mehrere Fragmente in Kombination gefunden werden, die in allen Verbindungen einer Fraktion in gleicher Intensität im Massenspektrum enthalten sind. Bei den Aromaten war es ebenfalls nicht möglich, Substanzen gleicher Molmassen in Gruppen zu erfassen, da die Intensitäten der Molekülionsignale strukturabhängig sind.

VI Anhänge

1 Materialien und Geräte

1.1 Lösemittel

Tabelle VI.1: Lösemittel

Lösemittel	Hersteller	Reinheitsgrad
n-Pentan	Baker	ultra-rezi analyzed, > 99%
n-Pentan	Merck	Lichrosolv, > 99%
Dichlormethan	Merck	Lichrosolv, > 99%
Aceton	Promochem	picograde, > 99%
Toluol	Promochem	picograde, > 99%
Methanol	Promochem	picograde, > 99%
n-Hexan	Promochem	picograde, > 99%
n-Heptan	Promochem	picograde, > 99%
Wasser, doppelt ionisiert	hauseigene Entionisierungsanlage	

1.2 Chemikalien

Tabelle VI.2: Chemikalien

Chemikalie/ Material	Hersteller	Merkmale
Kieselgel	Merck	100, 0,063-0,200 mm
Florisil	Merck	0,150-0,250 mm
Aluminiumoxid	Merck	90, aktiv neutral
Natriumsulfat, wasserfrei	Merck	purris, > 99%
Natriumpyrophosphat	Fluka	purris, > 99%

1.3 Böden und Sedimente

Tabelle VI.3: physiko-chemische Daten zum Boden „SBG“, Schmallenberg, Sauerland

WHKmax [mL/kg]	653
pH-Wert	5,8
C anorg [Masse-%]	n.n.
C org [Masse-%]	3,4
N [Masse-%]	0,33
C/N	10,2
KAK [cmol+/kg]	11,8
Na [cmol+/kg]	0,03

-Fortsetzung Tabelle VI.3: physiko-chemische Daten zum Boden „SBG“, Schmallenberg, Sauerland-

K [cmol+/kg]	1,60
Ca [cmol+/kg]	9,68
Mg [cmol+/kg]	1,55
Sand [%]	27,0
Schluff [%]	47,1
Ton [%]	25,9
Bodenart	schwach toniger Lehm (Lt2)
Cadmium Cd [mg/kg]	0,53
Chrom Cr [mg/kg]	53,2
Kupfer Cu [mg/kg]	19,9
Nickel Ni [mg/kg]	42,2
Blei Pb [mg/kg]	38,8
Zink Zn [mg/kg]	129
Naphthalin [mg/kg]	0,002
Acenaphthylen [mg/kg]	0,001
Acenaphthen [mg/kg]	0,011
Fluoren [mg/kg]	0,008
Phenanthren [mg/kg]	0,028
Anthracen [mg/kg]	0,011
Fluoranthen [mg/kg]	0,089
Pyren [mg/kg]	0,076
Benz[a]anthracen [mg/kg]	0,026
Chrysen [mg/kg]	0,033
Benzo[b]fluoranthen [mg/kg]	0,057
Benzo[j,k]fluoranthen [mg/kg]	0,026
Benzo[a]pyren [mg/kg]	0,033
Dibenzo[a,h]anthracen [mg/kg]	0,011
Indeno[1,2,3-cd]perylen [mg/kg]	0,028
Benzo[ghi]perylen [mg/kg]	0,032
Summe PAK [mg/kg]	0,466
MKW [mg/kg]	< 100

Tabelle VI.4: physiko-chemische Daten zum Boden „GGI“, Raddusch, Spreewald

WHKmax [mL/kg]	232
pH-Wert	5,5
C anorg [Masse-%]	nicht nachweisbar
C org [Masse-%]	0,9
N [Masse-%]	0,06
C/N	15,7
KAK [cmol+/kg]	1,96
Na [cmol+/kg]	0,02
K [cmol+/kg]	0,23
Ca [cmol+/kg]	2,62

-Fortsetzung Tabelle VI.4: physiko-chemische Daten zum Boden „GGI“, Raddusch, Spreewald -

Mg [cmol+/kg]	0,26
Sand [%]	80,5
Schluff [%]	15,7
Ton [%]	3,8
Bodenart	schwach schluffiger Sand (Su2)
Cadmium Cd [mg/kg]	0,07
Chrom Cr [mg/kg]	5,7
Kupfer Cu [mg/kg]	5,0
Nickel Ni [mg/kg]	3,8
Blei Pb [mg/kg]	10,3
Zink Zn [mg/kg]	18,7
Naphthalin [mg/kg]	< 0,001
Acenaphthylen [mg/kg]	< 0,001
Acenaphthen [mg/kg]	< 0,001
Fluoren [mg/kg]	< 0,001
Phenanthren [mg/kg]	0,013
Anthracen [mg/kg]	0,003
Fluoranthen [mg/kg]	0,032
Pyren [mg/kg]	0,023
Benz[a]anthracen [mg/kg]	0,009
Chrysen [mg/kg]	0,014
Benzo[b]fluoranthen [mg/kg]	0,025
Benzo[j,k]fluoranthen [mg/kg]	0,009
Benzo[a]pyren [mg/kg]	0,009
Dibenzo[a,h]anthracen [mg/kg]	0,003
Indeno[1,2,3-cd]perylen [mg/kg]	0,010
Benzo[ghi]perylen [mg/kg]	0,010
Summe PAK [mg/kg]	0,159
MKW [mg/kg]	<100

Tabelle VI.5: Standardsubstanzen

Standardsubstanz	**Hersteller**	**Reinheitsgrad**
n-Alkane		
n-Octan	Sigma Aldrich	98% GC
n-Nonan	Sigma Aldrich	99% GC
n-Decan	Sigma Aldrich	99% GC
n-Dodecan	Sigma Aldrich	99% GC
n-Tridecan	Alltech Associates	> 98% GC
n-Pentadecan	Sigma Aldrich	99% GC
n-Hexadecan	Sigma Aldrich	99% GC
Eicosan	Riedel-de-Haen	99% GC
n-Triacontan	Riedel-de-Haen	99% GC

-Fortsetzung Tabelle VI.4: Standardsubstanzen-

Standardsubstanz	**Hersteller**	**Reinheitsgrad**
n-Alkane		
n-Tetracontan	Riedel-de-Haen	99% GC
1-Alkene		
1-Hexen	Alltech Associates	> 98% GC
1-Decen	Schuchhard	> 95%
1-Tetradecen	Alltech Associates	> 98% GC
1-Octadecen	Alltech Associates	> 98% GC
iso-Alkane		
2-Methylpentan	Sigma Aldrich	99% GC
2,4-Dimethylpentan	Fluka	99% GC
2-Methylhexan	Acros	99% GC
3-Methylhexan	Acros	98% GC
3-Methylheptan	Sigma Aldrich	99% GC
2,4-Dimethylhexan	Sigma Aldrich	99% GC
2,4-Dimethylheptan	Fluka	99% GC
2,2,4-Trimethylpentan	Merck	97% GC
Squalan	Ferak Berlin	98% GC
cyclo-Alkane		
cyclo-Hexan	Promochem	picograde, > 99%
Methyl-cyclo-Hexan	Acros	99% GC
tertButyl-cyclo-Hexan	Merck	> 99% GC
trans-Decalin	Sigma Aldrich	99% GC
Bicyclohexyl	Sigma Aldrich	99% GC
Aromaten		
Benzol	Fluka	99% GC
Toluol	Fluka	99% GC
Ethylbenzol	Fluka	99% GC
2-Ethyltoluol	Fluka	99% GC
3-Ethyltoluol	Fluka	99% GC
tertButylbenzol	Riedel-de-Haen	99% GC
Isopropylbenzol	Riedel-de-Haen	> 99% GC
1,3,5-Trimethylbenzol	Acros	99% GC
1,2,4-Trimethylbenzol	Sigma Aldrich	99% GC
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	Acros	99% GC
Tetralin	Acros	> 98% GC
1,3,5-Triisopropylbenzol	Janssen	97% GC
2-Ethylnaphthalin	Riedel-de-Haen	99% GC
Biphenyl	Sigma Aldrich	99% GC
1-Phenylnaphthalin	EGA-chemie	> 97% GC
Decylbenzol	Sigma Aldrich	99% GC
Acenaphthen	Fluka	99% GC

-Fortsetzung 2 Tabelle VI.4: Standardsubstanzen-

Nicht-MKW		
4-Isopropylanilin	Promochem	99%
Indol	Sigma Aldrich	> 99% GC
2,6-Di-tert-butylphenol	Sigma Aldrich	99% GC
2,6-Di-tert-butyl-p-Cresol	Sigma Aldrich	99% GC

Tabelle VI.6: Geräte und Geräteeinstellungen

Geräte	**Modell**
GC-FID	Agilent 6890N (Agilent Technologies Waldbronn) Agilent G2880A Autosampler Gerstel Kaltaufgabesystem CAS 4plus (Gerstel GmbH, Mühlheim an der Ruhr) Software Chemstation Version
GC×GC-FID	LECO GC×GC-FID (LECO Instruments, Möncengladbach) LECO Thermal Modulation System Agilent 6890N (Agilent Technologies Waldbronn) GC PAL Autosampler Software Pegasus LECO ChromaTOF v3.00
GC×GC-TOF-MS	LECO Pegasus 4D GC×GC-TOF-MS (LECO Instruments, Möncengladbach) LECO Thermal Modulation System Agilent 6890N (Agilent Technologies Waldbronn) GC PAL Autosampler Software Pegasus LECO ChromaTOF v3.00
GC-MS	Agilent 6890N (Agilent Technologies Waldbronn) Agilent G2880A Autosampler Software Chemstation Version
Analysenwaage	R18D-*D1 (Satorius, Göttingen)
Horizontalschüttler	HS 501 digital (IKA Labortechnik)
Ultraschallbad	Sonorex RK510S (Bandeline)
Mikrowelle	MES 1000 (CEM)
Zentrifuge	T22 (Jaretzky)
Überkopfschüttler	REAX2 (Heidolph)

2 Standardverfahren

Tabelle VI.7: Methode 1: GC-FID kombiniert mit Säulenchromatographie an Kieselgel

GC-Bedingungen	
Trennsäule	BP1, 12/30 m, 0,32 mm ID 1 µm Filmdicke
Injektionsart	On-Column, Kaltaufgabe bei 25 °C
Injektionsvolumen	3 µl
Temperaturprogramm	25 C (3 min), Aufheizrate 15 °C/min auf 340°C Endtemperatur
Trägergas	Helium, 5 mL/min
Säulenvordruck	68 psi
FID-Reaktandgase	Synthetische Luft, 450 mL/min Wasserstoff, 45 mL/min
FID-Makeupgas	Stickstoff, 45 mL/min
Temperatur FID	350 °C
präparative Chromatographie	
Säule	Glassäule, ID 1,2 cm, Länge 25 cm, mit Plastikhahn und -küken
Adsorbens, Menge	Kieselgel, 3 g, aktiviert durch Ausheizen (16 h bei 160 °C)
Menge Natriumsulfat	1 g, aktiviert durch Ausheizen (16 h bei 160 °C)
Elutionsmittel Aliphaten	n-Pentan
Elutionsmittel Aromaten	Dichlormethan
Durchführung:	1) Befüllen der Säule mit 3 g Kieselge und 1 g wasserfreiem Natriumsulfat 2) Säule mit 10 mL n-Pentan mL-weise spülen, der letzte mL bis zum Gleich stand von Lösemittelpegel und Oberkante des Adsorbens ablassen und Hahn schließen 3) 10 mL-Messkolben unter die Säule bringen 4) 1 mL SEM3-Lösung oder der Probelösung mit einer 1 mL-Spritze auf die Säule gegeben und Hahn wieder öffnen 5) Probe bis zum Erreichen der Oberkante der Säulenfüllung ablassen 6) mL-weise mit n-Pentan eluieren, 10 mL auffangen (Aliphaten-Fraktion) 7) Hahn schließen und den zweiten 10 mL-Messkolben unterstellen Beim Schließen sollte kaum n-Pentan über dem Adsorbens stehen 8) mit Dichlormethan mL-weise eluieren bis zum Erreichen der 10 mL-Strichmarke des zweiten Messkolbens (Aromaten-Fraktion)

Tabelle VI.8: Methode 2: GC×GC-FID bzw. TOF-MS

GC-Bedingungen	
Trennsäule 1.Dimension	DB1
Trennsäule 2.Dimension	Carbowax
Injektionsart	splitless
Injektionsvolumen	0,1 µL
Injektortemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	25 C (3 min), Aufheizrate 15 °C/min auf 340°C Endtemperatur
Trägergas	Helium

Tabelle VI.9: Methode 3: GC-MS-Bedingungen

GC-Bedingungen	
Trennsäule	DB1-ms, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm
Injektionsart	splitless
Injektionsvolumen	0,1 µL
Injektortemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	25 C (3 min), Aufheizrate 15 °C/min auf 340°C Endtemperatur
Trägergas	Helium, 1 mL/min

Tabelle VI.10: Extraktion

Extraktion	**Einstellungen**
Schütteln	30 min am Horizontalschüttler
Ultraschall	30 min

3 Physiko-chemische Eigenschaften der MKW-Fraktionen

Tabelle VI.11: Physiko-chemische und umweltchemische Parameter für aromatische Fraktionen

Fraktion	MM [g/mol]	S [mg/l]	p [Pa]	K_h	H ** [Pa•m³/mol]	K_{OC} [cm³/g]	$Gehalt_{OC}$ * [%]	K_d [cm³/g]	K_{as} [g/cm³]
AR1	120	50,7	359,6	-	856,2 ***	1778	1	1,8	0,0196
AR2	130	25	73,1	0,14	341,0	2512	1	2,5	0,0056
AR3	156	7,3	7,3	-	155,3 ***	4467	1	4,5	0,0014

Tabelle VI.12: Physiko-chemische und umweltchemische Parameter für aliphatische Fraktionen

Fraktion	MM [g/mol]	S [mg/l]	p [Pa]	K_h [dim.los]	H ** [Pa•m³/mol]	K_{OC} [cm³/g]	$Gehalt_{OC}$ *[%]	K_d [cm³/g]	K_{as} [g/cm³]
AL1	100	5,4	6382	50	118183	3981	1	39,8	1,26
AL2	130	0,43	638,2	80	192941	31623	1	316,2	0,253
AL3	160	0,034	63,8	120	300325	251189	1	2512	0,048
AL4	200	0,00076	4,86	520	1279579	5011872	1	50119	0,010

MM: Mittlere Molmasse

S: Wasserlöslichkeit

p: Dampfdruck

K_h: Henry-Konstante dimensionslos

H. Henrykonstante

K_{OC}: Organischer Kohlenstoff-Adsorptionskoeffizient

$Gehalt_{OC}$: Gehalt an organischem Kohlenstoff

K_d: Bodenadsorptionskoeffizient

K_{as}: Boden-Bodenluft-Verteilungskoeffizient

*: Standardannahme nach Bachmann et al. (2004): 1% Kohlenstoff

**: Berechnet aus K_h nach: $H = K_h \cdot R\ T$ mit R (ideale Gaskonstante) = 8,314 J/(mol K) und T (Temperatur) = 293 K

***: Berechnet aus Wasserlöslichkeit WL_{mol} und Dampfdruck p

4 Zusammensetzung von MKW-Gemischen

Die nachfolgenden Angaben zur Charakterisierung der Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffgemischen entstammen Berichten der DGMK [128, 129, 135, 136], von TPHCWG [130], ATSDR „Toxicological Profiles“ [131, 138-140] und Produktdossiers von CONCAWE [132-134].

4.1 Benzingemische

4.1.1 Automotorenbenzin

Tabelle VI.13: Zusammensetzung von Automotorenbenzin (Normal) nach DGMK (2003)

Komponenten	Mittelwert Massenanteil [%]	Bereich Massenanteil [%]	Anzahl C-Atome
Alkane (Paraffine)	44,4	26,7 – 51,1	3 – 10
cyclo-Alkane	7,0	3,1 – 15,0	5 – 10
Alkene	10,3	2,7 – 21,5	4 – 10
davon cyclo-Alkene	1,5	0,08 – 4,8	5 – 10
Aromaten, gesamt	37,1	28,7 – 48,1	6 – > 11
davon BTEX	28,3	7,9 – 39,8	6 – 8
davon Diaromaten	0,43	0,04 – 1,42	10 – 11
davon PAK	0,006	0,002 – 0,012	*

* keine näheren Angaben

Tabelle VI.14: Zusammensetzung von Automotorenbenzin (Super) nach DGMK (2003)

Komponenten	Mittelwert Massenanteil [%]	Bereich Massenanteil [%]	Anzahl C-Atome
Alkane (Paraffine)	39,6	21,7 – 47,6	3 – 10
cyclo-Alkane	4,9	2,0 – 11,2	5 – 10
Alkene	9,0	2,3 – 17,5	4 – 10
davon cyclo-Alkene	1,5	0,09 – 3,2	5 – 10
Aromaten, gesamt	43,4	35,8 – 50,0	6 – > 11
davon BTEX	26,4	12,8 – 45,7	6 – 8
davon Diaromaten	0,4	0,08 – 0,94	10 – 11
davon PAK	0,009	0,004 – 0,015	*

* keine näheren Angaben

Tabelle VI.15: Zusammensetzung von Automotorenbenzin (Super plus) nach DGMK (2003)

Komponenten	**Mittelwert Massenanteil [%]**	**Bereich Massenanteil [%]**	**Anzahl C-Atome**
Alkane (Paraffine)	38,5	28,2 – 52,4	3 – 10
cyclo-Alkane	2,9	1,2 – 8,5	5 – 10
Alkene	3,2	0,2 – 8,9	4 – 10
davon cyclo-Alkene	0,4	0 – 1,2	5 – 10
Aromaten, gesamt	44,3	32,4 – 50,0	6 – > 11
davon BTEX	25,9	9,2 – 47,6	6 – 8
davon Diaromaten	0,4	0,1 – 0,9	10 – 11
davon PAK	0,01	0,005 – 0,018	*

Tabelle VI.16: Zusammensetzung von Automotorenbenzin nach TPHCWG (1998b)

Komponenten	**Mittelwert Massenanteil [%]**	**Bereich Massenanteil [%]**	**Anzahl C-Atome**
n-Alkane	12,1	8,4 – 15,8	4 – 7
Iso-Alkane	28,6	21,8 – 36,8	4 – 8
cyclo-Alkane	3,2	2,36 – 4,26	5 – 7
Alkene	10	8,4 – 12	4 – 5
Aromaten, gesamt	35	29 – 38	*
davon Monoaromaten	28	23,1 – 33,2	6 – 9
davon BTEX	19	16 – 24	6 – 8
davon Diaromaten	5,8	4,1 – 7,2	10 – 11
davon PAK	sehr gering *	*	*

* keine näheren Angaben

Tabelle VI.17: chemisch-physikalische Eigenschaften von Automotorenbenzin

Schmelzpunkt	-95,4 - -90,5 °C (NLM, 2000)
Siedebereich	25 - 220 °C (CONCAWE, 1992; TPHCWG, 1998b)
Flammpunkt	< - 40 °C (CONCAWE, 1992)
Dichte	ca. 0,73 g/ml (TPHCWG, 1998b) 0,7 – 0,8 g/ml (ATSDR, 1995b) 0,72 – 0,79 kg/dm^3 (CONCAWE, 1992)
Wasserlöslichkeit	unlöslich (ATSDR, 1995b)
Dampfdruck	350 - 900 hPa bei 37,8 °C (CONCAWE, 1992) 620 – 1030 hPa bei 60 – 41 °C (ATSDR, 1995b)
Geruchsschwelle	0,025 ppm (ATSDR, 1995b)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log $P_{O/W}$)	2,0 - 7,0 (CONCAWE, 1992)
Verteilungskoeffizient Boden/Wasser (K_{oc})	1,81 – 5,56 (ATSDR, 1995b)
Verteilungskoeffizient Luft/Wasser ((k_a)	Keine Angaben

4.2 Mitteldestillate

4.2.1 Diesel

Tabelle VI.18: Zusammensetzung von Diesel nach DGMK (2002; 2004)

Komponenten	Mittelwert Massenanteil [%]	Bereich Massenanteil [%]	Anzahl C-Atome
Alkane	36,7	30,0 – 43,8	6 – 30
davon n-Alkane	12,9	n.a.	6 – 30
cyclo-Alkane		–	*
davon Monocyclo-Alkane	14,0	9,8 – 17,0	*
davon Dicyclo-Alkane	10,3	8,0 – 12,3	*
davon Tricyclo-Alkane	6,1	4,1 – 8,1	*
davon Tetracyclo-Alkane	5,4	4,0 – 6,9	*
Alkene	*	*	*
Monoaromaten (2000/2003)	23,1/19,8	21,2– 26,7/15,1 – 26,1	*
davon BTEX (2002/2004)	0,26	0,6 – 0,56	6 – 8
Diaromaten (2002/2004)	3,8/2,5	0,7 – 6,4/0,8 – 5,2	*
davon Naphthaline	2	0,4 – 3,8	*
PAK (2002/2004)	0,5/0,4	< 0,1 – 1,2/ 0,1 – 1,0	10 – 24

* keine Angaben

Tabelle VI.19: Zusammensetzung von Diesel nach TPHCWG (1998b)

Komponenten	Mittelwert Massenanteil [%]	Bereich Massenanteil [%]	Anzahl C-Atome
n-Alkane	13	9,4 – 33	8 – 24
iso-Alkane	2,2 1)	1,41 – 3,13 1)	12 – 20
cyclo-Alkane	39,3	5,3 – 54	*
davon Monocyclo-Alkane	19	13 – 31	*
davon Dicyclo-Alkane	14	3,7 – 18	*
davon Tricyclo-Alkane	6,2	1,6 – 13	*
davon Tetracyclo-Alkane	0,1	nur 1 Nachweis	*
Alkene	1,3	0,2 – 2,2	*
Monoaromaten	16	3,7 – 22	6 – 12
davon Alkyl-Monoaromaten	6,2	1,8 – 8,1	6 – 12
davon BTEX	0,54	0,036 – 1,6	6 – 8
Diaromaten	6,3	0,073 – 20	10 – 15
davon Naphthaline	3,1	0,41 – 10	10 – 13
PAK	0,36 ?	0,00015 – 2,3	14 – 22

1) Angaben widersprüchlich: Summe an geradkettigen und verzweigten Alkanen 41 Gewichts% (25 – 75%)

* keine näheren Angaben

Tabelle VI.20: chemisch-physikalische Eigenschaften von Diesel

Schmelzpunkt	- 12 (Winter) - - 3 °C (Sommer) (ECB, 2000) - 34 ° C (fuel oil no. 1-D) (ATSDR, 1995a) 18 °C (fuel oil no. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Siedebereich	170 - 400 °C bei 1013 hPa (ECB, 2000) 200 - 350 °C (TPHCWG) 193 – 293 °C (fuel oil no. 1-D) (ATSDR, 1995a) 282 – 338 °C (fuel oil no. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Flammpunkt	≥ 60 - 71 °C (ECB, 2000) 38 °C (geschlossener Deckel) (fuel oil no. 1-D) (ATSDR, 1995a) 52 °C (geschlossener Deckel) (fuel oil no. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Dichte	0,84 g/cm^3 bei 15 °C (ECB, 2000) ca. 0,83 g/ml (TPHCWG) 0,81 – 0,936 bei 15 °C (fuel oil no. 1-D) (ATSDR, 1995a) 0,87 – 0,95 bei 20 ° C (fuel oil no. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Wasserlöslichkeit	< 20 mg/l bei 20 °C (ECB, 2000) ca. 5 mg/l (fuel oil no. 1-D u. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Dampfdruck	ca. 1 hPa bei 15 °C (berechnet) (ECB, 2000) 4 hPa bei 40 °C (berechnet) (ECB, 2000)
Geruchsschwelle	0,7 ppm (fuel oil no. 1-D) (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log $P_{O/W}$)	3,9 - 6 (berechnet) (ECB, 2000) 3,3 – 7,06 (fuel oil no. 1-D u. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient Boden/Wasser (K_{oc})	3,0 – 6,7 (fuel oil no. 1-D u. 2-D) (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient Luft/Wasser (k_a)	6 Pa – 7500 hPa*m^3/mol (fuel oil no. 1-D u. 2-D) (ATSDR, 1995a)

4.2.2 Kerosin

Tabelle VI.21: Zusammensetzung von Kerosin nach TPHCWG (1998b)

Komponenten	**Mittelwert Massenanteil [%]**	**Bereich Massenanteil [%]**	**Anzahl C-Atome**
n-Alkane	30,4	17,1 – 37,2	7 – 21
verzweigte Alkane	5,2	3)	10 – 14
Cyclo-Alkane	hoch 1)	1)	1)
Alkene	nicht vorhanden	--	--
Monoaromaten	1,6	2)	9 – 11
davon Alkyl-Monoaromaten (nur 1,2,3,4-Tetramethylbenzol)	1,1	2)	C10
Diaromaten (Naphthaline)	2,1	0,93 – 3,29	10 – 12
PAK	0,072	2)	12 – 20

1) keine Cyclo-Alkane in Einzelsubstanzauflistung; 2) Jeweils nur ein Nachweis

Tabelle VI.22: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Kerosin

Schmelzpunkt	Keine Angaben
Siedebereich	105 - 292 °C (CONCAWE, 1995; VCI, 1997) 150 - 300 °C (TPHCWG, 1998b)
Flammpunkt	60 - 62 °C für amerikanische Kerosine (CONCAWE, 1995) 40 - 45 °C für europäische Kerosine (CONCAWE, 1995)
Dichte	0,81 - 0.82 kg/dm^3 bei 15 °C (CONCAWE, 1995) ca. 0,80 g/ml (TPHCWG, 1998b)
Wasserlöslichkeit	Keine Angaben
Dampfdruck	14 hPa bei 37,8 °C (CONCAWE, 1995)
Geruchsschwelle	Keine Angaben
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log $P_{O/W}$)	3,3^{-6} (CONCAWE, 1995) 3,3 – 7,06 (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient Boden/Wasser (K_{oc})	3,0 – 6,7 (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient Luft/Wasser (k_a)	6 Pa – 7500 hPa*m^3/mol (ATSDR, 1995a)

4.2.3 Heizöl (No. 2 fuel oil)

Tabelle VI.23: Zusammensetzung von Heizöl nach TPHCWG (1998b)

Komponenten	**Mittelwert Massenanteil [%]**	**Bereich Massenanteil [%]**	**Anzahl C-Atome**
n-Alkane	17	8,1 – 21	8 – 22
iso-Alkane	22	1)	*
cyclo-Alkane	20	9,78 – 31,9	*
davon Monocyclo-Alkane	11	5 – 18	*
davon Dicyclo-Alkane	7,2	4,2 – 9,4	*
davon Tricyclo-Alkane	1,8	0,58 – 4,5	*
Alkene	2	1)	*
Aromaten, gesamt	27	18 – 38	7 – 29
davon Alkylmonoaromaten	6,9	5,2 – 10	7 – 10
davon BTEX	0,33	0,203 – 0,58	7 – 8
davon Diaromaten	11,1	8,9 – 14	10- 16
davon Naphthalene	10	8,5 – 12	10 – 15
PAK	1,39	0,26 – 2,05	12 – 22

1) Nur 1 Nachweis

* keine näheren Angaben

Tabelle VI.24: Chemisch-physikalische Eigenschaften von Heizöl

Schmelzpunkt	- 29 °C (ATSDR, 1995a)
Siedebereich	200 - 325°C (TPHCWG, 1998b)
Flammpunkt	58 °C (ATSDR, 1995a)
Dichte	ca. 0,9 g/ml (TPHCWG, 1998b)
Wasserlöslichkeit	5 mg/l (ATSDR, 1995a)
Dampfdruck	2,83 – 35,2 hPa (ATSDR, 1995a)
Geruchsschwelle	Keine Angaben
Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser (log $P_{O/W}$)	3,3 – 7,06 (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient Boden/Wasser (K_{oc})	3,0 – 5,7 (ATSDR, 1995a)
Verteilungskoeffizient Luft/Wasser (k_a)	6 Pa - 7500 hPa*m^3/mol (ATSDR, 1995a)

VII Literaturverzeichnis

[1] Statistisches Bundesamt, *Unfälle mit wassergefährdenden Stoffen 2001*, *Fachserie 19,* Wiesbaden, **2003**

[2] P. Fernández, J. O. Grimalt, *Chimia* **2003**, *57*, 514

[3] H. Hellmann, *Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen*, VCH, Weinheim, **1995**

[4] Enquete-Komission "Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und Liberalisierung" des 14. Deutschen Bundestages, *Endbericht*, *Drucksache 14/9400,* Bonn, Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft, **2002**

[5] Bundes - Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV): Fassung vom 12. Juli 1999 geändert durch Art. 2 V v. 23.12.2004 I 3758 BGBI. I Nr. 36/1999, **1999**

[6] Bundesanzeiger: Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmewerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), **Nr. 161a vom 28.08.1999, Bonn**

[7] M. Hassauer, Kalberlah, F., Griem, P., in *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Vol. Kennziffer D 975, 4. Erg.-Lfg. 3/01* (Ed.: T. Eikmann, Heinrich, U., Heinzow, B. Konietzka, R.), Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2001**

[8] M. Hassauer, Kallberlah, F., Griem, P., in *Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzendes Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Vol. Kennziffer D 916, 4. Erg.-Lfg. 3/01 u. 9. Erg.-Lfg. 8/04* (Ed.: T. Eikmann, Heinrich, U., Heinzow, B. Konietzka, R.), Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2001/2004**

[9] M. Hassauer, Schneider, K., in *Gefährden abschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Vol. Kennziffer D 426, 10. Erg.-Lfg. 2/05* (Ed.: T. Eikmann, Heinrich, U., Heinzow, B. Konietzka, R.), Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2005**

[10] M. Hassauer, Kalberlah, F., Schneider, K., in *Gefährdenabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Vol. Kennziffer D 125, Erg.-Lfg. 2/05* (Ed.: T. Eikmann, Heinrich, U., Heinzow, B. Konietzka, R.), Berlin, **2005**

[11] Umweltbundesamt (Hrsg.), *Bewertung von Mineralölkohlenwasserstoffen und Erarbeitung einer Begründung für einen Prüfwert gemäß BBodSchV für den Direktpfad Boden-Mensch*, *Umweltforschungsplan Förderkennzeichen 20374274,* Berlin, **2005**

[12] Norm ISO 16703: Soil Quality - Determination of Mineral oil Hydrocarbons in the range of C10 - C40 by gas chromatography, **2005**

[13] ISO 15009 Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Anteils

an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphthalin und Halogenkohlenwasserstoffen - Thermisches Desorptionsverfahren mit Reinigungs- und Auffangschritt in der Fassung von Oktober 2002, **2002**

[14] DIN ISO 22155 Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Anteils an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und ausgewählten Ethern - Statisches Dampfraum-Verfahren in der Fassung von November 2004, **2004**

[15] ISO/FDIS 18287 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS) in der Fassung von Oktober 2005, **2005**

[16] DIN ISO 13877 Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren in der Fassung von Januar 2000, **2000**

[17] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, *Energieträger, organische Grundstoffe,* Winnacker Küchler: Chemische Technik - Prozesse und Produkte*, 5*, S. 155, VCH Weinheim, Weinheim, **2005**

[18] Mineralölwirtschaftsverband e.V., *Jahresbericht 2005,* Hamburg, **2005**

[19] C. Rübelt, Dissertation, Universität (Saarbrücken), **1969**

[20] P. Morgan, R. J. Watkinson, *Critical Reviews in Biotechnology* **1989**, *8*, 305

[21] M. H. Huesemann, T. S. Hausmann, T. J. Fortman, *Biodegradation* **2004**, *15*, 261

[22] C. E. Zobell, *Bacteriological Reviews* **1946**, *10*, 1

[23] E. J. Mckenna, R. E. Kallio, *Annual Review of Microbiology* **1965**, *19*, 183

[24] K. E. M. Peters, J.M., *The Biomarker Guide*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, **1993**

[25] J. W. Foster, *Antonie Van Leeuwenhoek Journal of Microbiology and Serology* **1962**, *28*, 241

[26] T. L. Miller, M. J. Johnson, *Biotechnology and Bioengineering* **1966**, *8*, 549

[27] T. L. Schaeffer, S. G. Cantwell, J. L. Brown, D. S. Watt, R. R. Fall, *Applied and Environmental Microbiology* **1979**, *38*, 742

[28] I. D. Bossert, R. Bartha, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **1986**, *37*, 490

[29] D. T. Gibson, *Science* **1968**, *161*, 1093

[30] R. M. Atlas, *Microbiological Reviews* **1981**, *45*, 180

[31] J. D. Walker, L. Petrakis, R. R. Colwell, *Canadian Journal of Microbiology* **1976**,

22, 598

[32] Mulkinspille Gj, J. E. Stewart, *Applied Microbiology* **1974**, *28*, 547

[33] Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, *Benzin (Ottokraftstoffe),* BUA-Stoffbericht 200, S.Hirzel Verlag, Stuttgart, **1997**

[34] H. J. Unger, D. Prinz, *Verkehrsbedingte Imissionen in Baden-Württemberg - Schwermetalle und organischeFremdstoffe in straßennahen Böden und Aufwuchs*, http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/berichte/lba19/lba19.html, **1992**

[35] Senatsverwaltung für Gesundheit und für Stadtentwicklung und Umweltschutz, *Berliner Liste: Bewertungskriterien für die Beurteilung stofflicher Altlasten von Böden und Grundwasser in Berlin. 46. Jahrgang Nr. 15*, **1996**

[36] Norm DIN EN 14039: Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts mittels Gravimetrie; Deutsche Fassung EN 14345:2004 von Dezember 2004, **2004**

[37] Norm DIN EN 9377-2: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex - Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie in der Fassung vom 01. Juli 2001, **2001**

[38] Massachusetts Department of Environmental Protection MaDEP, Office of Research and Standards, *Updated Petroleum Report Hydrocarbon Fraction Toxicity Values for the VPH/EPH/APH Methodology,* Boston, **2003**

[39] Total Petroleum Hydrocarbon Working Group TPHCWG, *Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations*, *Total Petroleum Hydrocarbon Working Group Series Vol. 3,* Massachusetts, Amherst Scientific Publishers, **1997**

[40] Canadian Council of the Ministry for the Environment CCME, *Applications of the Canada-Wide Standard for petroleum hydrocarbons in soil*, **1999**

[41] *Environmental risk limits for mineral oil (total petroleum hydrocarbons)*, *RIVM report 601501021/2004,* Bilthoven, RIVM, **2004**

[42] D. Mackey, W. Y. Shui, K. C. Ma, *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, I.*, Lewis Pubishers, Chelsea, **1992**

[43] D. Mackey, W. Y. Shui, K. C. Ma, *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, II.*, Lewis Pubishers, Chelsea, **1992**

[44] D. Mackey, W. Y. Shui, K. C. Ma, *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, III.*, Lewis Pubishers, Chelsea, **1993**

[45] J.B. Gustafson, Tell, J.G., Orem, D., *Selection of Representative TPH Fractions*

Based on Fate and Transport Considerations, *Total Petroleum Hydrocarbon Working Group Series Vol. 3,* Massachusetts, Amherst Scientific Publishers, **1997**

[46] K. Schneider, U. S. Schuhmacher, J. Oltmanns, F. Kalberlah, M. Roller, in *Gefährdenabschätzung von Umweltschadstoffen. Ergänzbares Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung, Kennziffer D 815, Vol. 2. Erg.-Lfg. 4/00* (Eds.: T. Eikmann, U. Heinrich, B. Heinzow, R. Konietzka), Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2000**

[47] Freon-Verbots-Verordnung Nr 2037/2000: Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen, Verordnung (EG) des Europäischen Parlaments und des Rates in der Fassung vom 29.09.2000, **2000**

[48] Verordnung zum Verbot von bestimmten die Ozonschicht abbauenden Halogenkohlenwasserstoffen (FCKW-Halon-Verbots-Verordnung) in der Fassung vom 6.Mai 1991, zuletzt geändert am 29. Oktober 2001, **1991**

[49] R. Becker, M. Koch, S. Wachholz, T. Win, *Accreditation and Quality Assurance* **2002**, *7*, 286

[50] Y. F. Song, X. Jing, S. Fleischmann, B. M. Wilke, *Chemosphere* **2002**, *48*, 993

[51] S. C. Buddhadasa, S. Barone, S. W. Bigger, J. D. Orbell, *Sekiyu Gakkaishi-Journal of the Japan Petroleum Institute* **2001**, *44*, 378

[52] M. Gfrerer, M. Serschen, E. Lankmayr, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* **2002**, *53*, 203

[53] H. S. Shin, O. S. Kwon, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2000**, *21*, 1101

[54] L. Sarrazin, C. Diana, E. Wafo, V. Pichard-Lagadec, T. Schembri, J. L. Monod, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2006**, *29*, 69

[55] Y. F. Zhu, H. Liu, H. X. Cheng, Z. Q. Xi, X. F. Liu, X. B. Xu, *Organic Geochemistry* **2005**, *36*, 475

[56] J. D. Berset, M. Ejem, R. Holzer, P. Lischer, *Analytica Chimica Acta* **1999**, *383*, 263

[57] B. E. Richter, *Journal of Chromatography A* **2000**, *874*, 217

[58] K. Ventura, M. Adam, J. Dostalek, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2003**, *26*, 247

[59] M. R. Burkhardt, S. D. Zaugg, T. L. Burbank, M. C. Olson, J. L. Iverson, *Analytica Chimica Acta* **2005**, *549*, 104

[60] K. Hartonen, G. Meissner, T. Kesala, M. L. Riekkola, *Journal of Microcolumn Separations* **2000**, *12*, 412

[61] J. Kronholm, B. Desbands, K. Hartonen, M. L. Riekkola, *Green Chemistry* **2002**, *4*, 213

[62] K. Kuosmanen, T. Hyotylainen, K. Hartonen, J. A. Jonsson, M. L. Riekkola,

Analytical and Bioanalytical Chemistry **2003**, *375*, 389

[63] A. Agazzi, C. Pirola, *Microchemical Journal* **2000**, *67*, 337

[64] Y. Y. Shu, T. L. Lai, *Journal of Chromatography A* **2001**, *927*, 131

[65] C. Miege, J. Dugay, M. C. Hennion, *Journal of Chromatography A* **2003**, *995*, 87

[66] S. E. Eckerttilotta, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, *Fuel* **1993**, *72*, 1015

[67] C. M. Lee, D. F. Gongaware, *Environmental Technology* **1997**, *18*, 1157

[68] K. Hartonen, S. Bowadt, H. P. Dybdahl, K. Nylund, S. Sporring, H. Lund, F. Oreld, *Journal of Chromatography A* **2002**, *958*, 239

[69] S. B. Hawthorne, D. J. Miller, *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 3587

[70] Z. Y. Zhang, J. Pawliszyn, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **1993**, *16*, 689

[71] J. Wypych, T. Manko, *Chemia Analityczna* **2002**, *47*, 507

[72] M. A. Farajzadeh, M. Hatami, *Journal of Separation Science* **2003**, *26*, 802

[73] O. Ezquerro, G. Ortiz, B. Pons, M. T. Tena, *Journal of Chromatography A* **2004**, *1035*, 17

[74] R. M. Capuano, M. A. Johnson, *Ground Water* **1996**, *34*, 31

[75] J. S. Cho, D. C. DiGiulio, J. T. Wilson, J. A. Vardy, *Environmental Progress* **1997**, *16*, 35

[76] J. W. Yang, H. J. Cho, G. Y. Choi, S. H. Lee, *Environmental Monitoring and Assessment* **2001**, *70*, 201

[77] R. Dybdahl, Nordic Guidline TR 329, Ministry of Environment and Energy Denmark, **1998**

[78] S.J. McMillen, R.I. Magraw, R.L. Corovillano, *Performance of TPHCWG analytical method for crude oil in soils*, *Risk-based decision-making for assessing petroleum impacts at exploration and production sites,* Tulsa, US DOE, **2005**

[79] B. J. Mair, W. J. Marculaitis, F. D. Rossini, *Analytical Chemistry* **1957**, *29*, 92

[80] A. A. Lappas, D. Patiaka, D. Ikonomou, I. A. Vasalos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36*, 3110

[81] M. S. Norris, J. G. Oconnor, *Analytical Chemistry* **1959**, *31*, 275

[82] S. H. Kägler, *Neue Mineralölanalyse, Band X*, Hüthig-Verlag Heidelberg, **1987**

[83] M. Whittaker, S. J. T. Pollard, *Jpc-Journal of Planar Chromatography-Modern Tlc* **1994**, *7*, 354

[84] M. G. Fowler, A. P. Hamblin, D. Hawkins, L. D. Stasiuk, I. Knight, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology* **1995**, *43*, 187

[85] C. Q. Jiang, M. W. Li, A. C. T. van Duin, *Organic Geochemistry* **2000**, *31*, 751

[86] P. A. Sutton, C. A. Lewis, S. J. Rowland, *Organic Geochemistry* **2005**, *36*, 963

[87] E. Sepic, C. Trier, H. Leskovsek, *Analyst* **1996**, *121*, 1451

[88] J. Bundt, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), **1991**

[89] L. Mazeas, H. Budzinski, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2002**, *82*, 157

[90] M. Koch, Dissertation, Humboldt-Universität (Berlin), **1998**

[91] J. B. Phillips, D. Luu, J. B. Pawliszyn, *Analytical Chemistry* **1985**, *57*, 2779

[92] Z. Liu, J. B. Phillips, *Journal of Microcolumn Separations* **1989**, *1*, 249

[93] J. Dalluge, J. Beens, U. A. T. Brinkman, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 69

[94] Z. Liu, J. B. Phillips, *Journal of Chromatographic Science* **1991**, *29*, 227

[95] C. Venkatramani, J. B. Phillips, *Journal of Microcolumn Separations* **1993**, *5*, 511

[96] J. B. Phillips, R. B. Gaines, J. Blomberg, F. W. M. van der Wielen, J. M. Dimandja, V. Green, J. Granger, D. Patterson, L. Racovalis, H. J. de Geus, J. de Boer, P. Haglund, J. Lipsky, V. Sinha, E. B. Ledford, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, *22*, 3

[97] P. J. Marriott, R. M. Kinghorn, R. Ong, P. Morrison, P. Haglund, M. Harju, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **2000**, *23*, 253

[98] H. J. de Geus, J. de Boer, J. B. Phillips, E. B. Ledford, U. A. T. Brinkman, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **1998**, *21*, 411

[99] C. A. Bruckner, B. J. Prazen, R. E. Synovec, *Analytical Chemistry* **1998**, *70*, 2796

[100] J. V. Seeley, F. Kramp, C. J. Hicks, *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 4154

[101] R. M. Kinghorn, P. J. Marriott, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, *22*, 235

[102] R. M. Kinghorn, P. J. Marriott, P. A. Dawes, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **2000**, *23*, 245

[103] J. Beens, M. Adahchour, R. J. J. Vreuls, K. van Altena, U. A. T. Brinkman, *Journal of Chromatography A* **2001**, *919*, 127

[104] E. B. Ledford, C. Billesbach, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **2000**, *23*, 202

[105] E. B. Ledford, C. A. Billesbach, J. R. Termaat, **2001**

[106] Anonym, *Lc Gc North America* **2004**, 70

[107] G. S. Frysinger, R. B. Gaines, *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* **2000**, *23*, 197

[108] A. Haunold, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **1997**, *67*, 157

[109] E. M. Kristenson, P. Korytar, C. Danielsson, M. Kallio, M. Brandt, J. Makela, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1019*, 65

[110] A. E. Sinha, B. J. Prazen, C. G. Fraga, R. E. Synovec, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1019*, 79

[111] M. Adahchour, L. L. P. van Stee, J. Beens, R. J. J. Vreuls, M. A. Batenburg, U. A. T. Brinkman, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1019*, 157

[112] X. Lu, M. Y. Zhao, H. W. Kong, J. L. Cai, J. F. Wu, M. Wu, R. X. Hua, J. F. Liu, G. W. Xu, *Journal of Separation Science* **2004**, *27*, 101

[113] S. G. Roussis, W. P. Fitzgerald, *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 477

[114] P. D. Boehm, G. S. Douglas, W. A. Burns, P. J. Mankiewicz, D. S. Page, A. E. Bence, *Marine Pollution Bulletin* **1997**, *34*, 599

[115] Z. D. Wang, M. Fingas, *Journal of Chromatography A* **1997**, *774*, 51

[116] F. Jacquot, P. Doumenq, M. Guiliano, D. Munoz, J. R. Guichard, G. Mille, *Talanta* **1996**, *43*, 319

[117] G. B. Xie, M. J. Barcelona, J. S. Fang, *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 1899

[118] S. P. Lund, L. Simonsen, U. Hass, O. Ladgeford, H. R. Lam, G. Ostergaard, *Neurotoxicology and Teratology* **1996**, *18*, 67

[119] G. Bachmann, J. Oltmanns, R. Konietzka, K. Schneider, *Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten*, ergänzbares Handbuch, hrsg. vom Umweltbundesamt Berlin, Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2004**

[120] T. Mathews, T. Eikmann, Ableitung von Prüf- und Maßnahmewerten, ITVA Symposium Altlasten, 23./24.03.2000 Berlin

[121] M. Sanesi, V. Wagner, *Z. Naturf. (A)* **1968**, *23*, 979

[122] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1985**

[123] D. R. H. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, 75. Edition*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, **1994**

[124] Senatskommission zur Prüfung gesundheitliche Arbeitsstoffe, *MAK- und BAT-Werte-Liste*, *Mitteilung 40,* WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim, **2004**

[125] S. B. Hawthorne, C. B. Grabanski, K. J. Hagemann, D. J. Miller, *Journal of Chromatography A* **1998**, *814*, 151

[126] M. Koch, Jancke, H., Nehls, I., *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **1999**, *11*, 9

[127] Norm DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, **2006**

[128] DGMK, *Zusammensetzung von Ottokraftstoffen aus deutschen Raffinerien*, *Forschungsbericht 502,* Hamburg, **1994**

[129] DGMK, *Zusammensetzung von Ottokraftstoffen aus deutschen Raffinerien. Winterware 2001/2002*, *Forschungsbericht 502-1,* Hamburg, **2003**

[130] L. Potter, Simmons, K.E., *Composition of Petroleum Mixtures*, *Total Petroleum Hydrocarbon Working Group Vol. 2,* Massachusetts, Amherst Scientific Publishers, **1998**

[131] *Toxicological Profile for Jet Fuels (JP-5 and JP-8)*, *Public Health Service*, U.S. Department of Health and Human Services, **1998**

[132] CONCAWE, *Gasolines. Product Dossier No. 92/103,* Brussels, Belgium, **1992**

[133] CONCAWE, *Kerosines/Jet Fuels. Product Dossier No. 94/106,* Brussels, Belgium, **1995**

[134] CONCAWE, *Gas Oils (Diesel Fuels/Heating Oils). Product Dossier No. 95/107,* Brussels, Belgium, **1995**

[135] DGMK, *Zusammensetzung von Dieselkraftstoffen aus deutschen Raffinerien.Sommerware 2000, Winterdiesel 2000/2001*, *Forschungsbericht 583,* Hamburg, **2002**

[136] DGMK, *Zusammensetzung von Dieselkraftstoffen aus deutschen Raffinerien.Sommerware 2003*, *Forschungsbericht 583-1,* Hamburg, **2004**

[137] National Institute of Standards and Technology, http://webbook.nist.gov/chemistry/, **2007**

[138] ATSDR, *Toxicological Profile for Jet Fuels (JP-4 and JP-7)*, *Public Health Service*, U.S. Department of Health and Human Services, **1995**

[139] ATSDR, *Toxicological Profile for Automotive Gasoline*, *Public Health Service*, U.S. Department of Health and Human Services, **1995**

[140] ATSDR, *Toxicological Profile for Fuel Oils*, *Public Health Service*, U.S. Department of Health and Human Services, **1995**