Universität Ulm
Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie
Leiter: Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter

Analytik von Organonitraten in Niederschlägen

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



vorgelegt von
Stefan Huber
aus Ulm

Ulm, März 2002

Amtierender Dekan	Prof. Dr. Witschel
Erstgutachter	Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter
Zweitgutachter	Prof. Dr. Axel Lentz
Tag der Promotion	18. Juni 2002

Für meine Familie

In der Bewegung liegt die Kraft

Die fantastischen Vier

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung **1**

I. Analytik von Organonitraten in Niederschlägen 3

2. Organonitrate — Produkte des Reaktionsraums Atmosphäre **5**
2.1. Der Eintrag von Organonitraten in die Atmosphäre 5
2.1.1. Bildung von Organonitraten durch OH Radikale 6
2.1.2. Bildung von Organonitraten durch NO_3 Radikale 7
2.1.3. Bildung multifunktioneller Organonitrate 8
2.1.4. Weitere Quellen von Organonitraten 8
2.2. Der Austrag der Organonitrate aus der Atmosphäre 9
2.2.1. Der chemische Austrag 9
2.2.2. Der physikalische Austrag 12
2.2.3. Austrag durch nasse Deposition 13

3. Wolken und Niederschlag **21**
3.1. Wolken- und Niederschlagsbildung 21
3.1.1. Abkühlung durch Hebung 22
3.1.2. Kondensation 22
3.1.3. Größenspektrum der Kondensationskeime 23
3.1.4. Tropfenwachstum durch Kondensation 24
3.1.5. Tropfengrößenverteilung 25
3.1.6. Kollision und Koagulation 27
3.1.7. Eiswolken 29
3.1.8. Schnee 31
3.1.9. Graupel 31
3.1.10. Hagel 32
3.2. Wolkenklassifikation 33
3.2.1. Hohe Wolken 33
3.2.2. Mittelhohe Wolken 33
3.2.3. Tiefe Wolken 33
3.3. Wolkenparameter 34
3.4. Geographische Verteilung der Bewölkung 34

3.5. Geographische Verteilung des Niederschlages 35

4. Verwendete Methoden, Geräte und Chemikalien 37
4.1. Organonitrate als Referenzverbindungen 37
4.1.1. Das Konzept des Molaren Response 37
4.1.2. Bestimmungs- und Nachweisgrenzen bei der HRGC-(NCI)MSD . 52
4.2. Gruppentrennung durch NP-Hochleistungsflüssigchromatographie 55
4.3. Quantifizierung durch HRGC 56
4.3.1. HRGC Methoden 56
4.4. Verwendete Lösemittel und Gase 60
4.4.1. Gase 60
4.4.2. Lösemittel 60
4.4.3. Sonstige Geräte und Chemikalien 60

5. Auswahl und Optimierung der Probenvorbereitung 63
5.1. Solid Phase Extraction – SPE 63
5.1.1. Funktionsweise der Solid Phase Extraction 63
5.1.2. Praktische Durchführung der Solid Phase Extraction 65
5.1.3. Durchführung der Optimierungsexperimente 69
5.1.4. Wahl des Elutionsmittels 69
5.1.5. Zusammenfassung 73
5.1.6. Wahl des SPE-Phasenmaterials 74
5.1.7. Optimierung der SPE durch Aussalzen 79
5.2. Simultane Dampfphasenextraktion – SDE 88
5.2.1. Funktionsweise der simultanen Dampfphasenextraktion 88
5.2.2. Praktische Durchführung der SDE 90
5.2.3. Durchführung der Optimierungsexperimente 94
5.2.4. Wahl des Extraktionsmittels 94
5.2.5. Optimierung der SDE durch Aussalzen 98

6. Vorkommen von Organonitraten in Niederschlagswässern 103
6.1. Durchführung der Probenahmen 103
6.1.1. Regenprobenahme 103
6.1.2. Schneeprobenahme 105
6.1.3. Charakterisierung der Probenahmeorte 105
6.2. Gehalte und Probenahmebedingungen der Niederschlagsproben 106
6.2.1. Probenahmebedingungen der Niederschlagsproben 106
6.2.2. Identifizierung der Organonitrate 108
6.2.3. Quantifizierung der Organonitrate 129
6.2.4. Tabellarische Übersicht der Organonitratgehalte 130
6.3. Diskussion der Regenwasserproben 135
6.4. Zeitlicher Verlauf der Organonitratgehalte während eines Regenereignisses 140
6.5. Vorkommen von Organonitraten in Schneeproben 141
6.5.1. Alkylmononitrate 141

6.5.2. Alkyldinitrate 142
6.5.3. Ketoalkylnitrate 143
6.5.4. Hydroxyalkylnitrate 143
6.6. Vergleich von Schnee und Regenproben 145
6.7. Vergleich der Luft- und Niederschlagswässergehalte der Organonitrate . . 146
6.7.1. Alkylmononitrate 146
6.7.2. Alkyldinitrate 147
6.7.3. Hydroxyalkylnitrate 148
6.8. Berechnung der Washoutraten 149

II. Identifikation der Hauptkomponenten bromierter Flammschutzmittel 151

7. Flammschutzmittel – Bedeutung und Verwendung 153
7.1. Reaktive und additive Flammschutzmittel 155
7.2. Wirkungsmechanismen der Flammschutzmittel 155
7.2.1. Physikalische Wechselwirkungen 156
7.2.2. Chemische Wechselwirkungen 156
7.3. Bromierte Flammschutzmittel 156
7.3.1. Wirkungsweise der halogenierten Flammschutzmittel 157
7.3.2. Marktvolumina und wirtschaftliche Bedeutung 158

8. Eingesetzte Untersuchungsmethoden zur Identifikation der Einzelkomponenten der BFM 161
8.1. High-Resolution GC-MS 161
8.2. Die Kernesonanzspektroskopien 162
8.3. Die Elementar-Analyse 163
8.4. Die Infarotspektroskopie 163
8.5. Direkte Massenspektrometrie 163

9. Bromcal 58-4 BA – Tetrabrombisphenol A 165
9.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 58-4 BA 165
9.2. ^{1}H-NMR des Bromcals 58-4 BA 166
9.3. ^{13}C-NMR des Bromcals 58-4 BA 167
9.4. Elementar-Analyse des Bromcal 58-4 BA 168
9.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcals 58-4 BA 170
9.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcals 58-4 BA 170
9.7. Ökotoxikologische Daten des TBBA 171

10. Bromcal 64-3 AE – Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)ether 175
10.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 64-3 AE 175
10.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 64-3 AE 176
10.3. ^{13}C-NMR Spektrum des Bromcal 64-3 AE 177

10.4. Elementar-Analyse des Bromcal 64-3 AE 179
10.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcals 64-3 AE 179
10.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcals 64-3 AE 180
10.7. Ökotoxikologische Daten des ATBPE 180

11. Bromcal 66-8 – Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) 181
11.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 66-8 181
11.2. ^{1}H-NMR des Bromcals 66-8 182
11.3. ^{13}C-NMR des Bromcals 66-8 184
11.4. Elementar-Analyse des Bromcal 66-8 185
11.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 66-8 185
11.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 66-8 186
11.7. Ökotoxikologische Daten des TADPE 187

12. Bromcal 67-4 TH – bromierte Phtalsäureanhydride 189
12.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 67-4 TH 189
12.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 67-4 TH 192
12.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 67-4 TH 194
12.4. Elementar-Analyse des Bromcal 67-4 TH 195
12.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcals 67-4 TH 195
12.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 67-4 TH 196
12.7. Ökotoxikologische Daten des TBPA – Bromcal 67-4 TH 197

13. Bromcal 73-6 CD – Hexabromcyclododecan 199
13.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 73-6 CD 199
13.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 73-6 CD 201
13.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 73-6 CD 203
13.4. Elementar-Analyse des Bromcal 73-6 CD 203
13.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 73-6 CD 204
13.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 73-6 CD 205
13.7. Ökotoxikologische Daten des HBCD – Bromcal 73-6 CD 205

14. Bromcal 79-8 DE – Hepta- bis decabromierte Diphenylether 209
14.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 79-8 DE 209
14.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 79-8 DE 211
14.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 79-8 DE 211
14.4. Elementar-Analyse des Bromcal 79-8 DE 212
14.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 79-8 DE 212
14.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 79-8 DE 213
14.7. Ökotoxikologische Daten der bromierten Diphenylether 214

15. Bromcal 81-5 T – Pentabromtoluol 219
15.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 81-5 T 219
15.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 81-5 T 221

15.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 81-5 T 223
15.4. Elementar-Analyse des Bromcal 81-5 T 225
15.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 81-5 T 225
15.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 81-5 T 226
15.7. Ökotoxikologische Daten des Tetrabromtoluols – Bromcal 81-5 T 226

16. Bromcal 86-6 B – Hexabrombenzol 229
16.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 86-6 B 229
16.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 86-6 B 232
16.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 86-6 B 232
16.4. Elementar-Analyse des Bromcal 86-6 B 232
16.5. IR-Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 86-6 B 233
16.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 86-6 B 233
16.7. Ökotoxikologische Daten des Hexabrombenzol – Bromcal 86-6 B 234

17. Zusammenfassung 237

A. Abkürzungsverzeichnis 241

B. Kürzelnomenklatur der Organonitrate 243

C. NCI-Massenspektren der Organonitrate 245

D. Henry-Konstanten und K_{GW}-Werte der Organonitrate 249
D.1. Alkylmononitrate 249
D.2. Alkyldinitrate 250
D.3. Ketoalkylnitrate 251
D.4. Hydroxyalkylnitrate 252

E. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Organonitrate 253
E.1. Alkylmononitrate 253
E.2. Alkyldinitrate 254
E.3. Ketoalkylnitrate 255
E.4. Hydroxyalkylnitrate 255

F. Niederschlagsproben — Gehalte und Probenahmebedingungen 257
F.1. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Proben RW0401-RW0603 257
F.2. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Proben RW0604-RW0802 259
F.3. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Proben SW0101-RW0301 260
F.4. Meteorologische Daten der Niederschlagsproben 262

G. Targetmassen der untersuchten Flammschutzmittel 263

Literaturverzeichnis 265

Tabellenverzeichnis **279**

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Umweltchemie stellt eine der interessantesten und vielfältigsten Arbeitsgebiete im Bereich der chemischen Forschung dar. Sie beschäftigt sich auch mit der Bildung und dem atmosphärischen Schicksal von Verbindungen. Um die atmosphärischen Verteilungswege zu verstehen und dadurch bei aktuellen politisch und gesellschaftlich relevanten Fragestellungen Entscheidungshilfen bieten zu können, ist eine umfangreiche Forschugsarbeit notwendig. Dadurch können die komplizierten Vorgänge, die unsere Umwelt und damit unsere Lebensqualität beeinflussen, verstanden werden. Bei einem stetigen Interesse der Öffentlichkeit an der Umwelt, steht die Umweltchemie vor immer neuen Herausforderungen.
Das dabei zu betrachtende Aufgabengebiet läßt sich in zwei Schwerpunkte einteilen. Zum einen sind antropogen gebildete Verbindungen von Interesse. Diese umfassen alle Substanzen, die durch den *Reaktionskolben Erde*, also ohne menschliche Einwirkung auf natürlichem Wege in der Atmosphäre gebildet werden. Das andere Forschungsgebiet im Bereich der Umweltchemie befasst sich dagegen mit den sogenannten „*man-made chemicals*“. Darunter versteht man Verbindungen die durch den Menschen auf synthetischem Wege produziert werden und in die Umwelt gelangen. In dieser Dissertation sollen diese zwei Themengebiete der Umweltchemie bearbeitet werden.

Atmosphärische Spurenstoffe haben trotz ihrer geringen Konzentration einen nachhaltigen Einfluss auf das globale Klima. Eine zentrale Rolle dabei spielt das troposphärische und das stratosphärische Ozon, dessen Konzentration seinerseits wieder, durch die Anwesenheit anderer Spurenstoffe wie FCKWs oder Methan, beeinflusst wird.
Eine besondere Bedeutung für das troposphärische Ozon spielen die Stickoxide (NO_x), die ozonbildend wirken. Als Teil des NO_x Haushaltes sind dabei die Organonitrate Teil von Abbbau- und Bildungsreaktionen.
Im ersten Teil dieser Dissertation wird die nasse Deposition von Organonitraten durch Niederschlag, als ein Gleichgewicht, das bei der Verteilung von Verbindungen eine Rolle spielt, untersucht. Zu Organonitraten in Niederschlagswässern wurden die ersten Untersuchungen von Hauff durchgeführt (Hauff, 1994). Dessen Arbeit befasste sich nur mit dem Austrag von Alkylmononitraten in wenigen Proben. Um die globale Verteilung entsprechend dem Ulmer 4W Modell richtig zu verstehen und zu interpretieren, war eine umfassendere Untersuchung notwendig. Dazu wurde ein Analyseverfahren entwickelt, durch das verschiedene Gruppen von Organonitraten in Niederschlagswässern erfasst werden können. Dieses Verfahren wurde dann bei Realproben eingesetzt, durch deren Ergebnisse Rückschlüsse auf den nassen Austrag von Organonitraten aus der At-

mosphäre gezogen werden konnten.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Zusammensetzung bromierter Flammschutzmittel. Diese Verbindungen werden im großen Maßstab synthetisch produziert und werden durch eine breite Anwendung in den verschiedensten Gütern in die Umwelt eingetragen. Obwohl die bromierten Flammschutzmittel bereits seit Mitte der 70er Jahre verwendet werden, gibt es bezüglich deren human- und ökotoxikologischen Eigenschaften noch Forschungsbedarf. Eine wichtige Aufgabe für die Zukunft ist die Aufklärung über den Verbleib dieser Verbindungen in der Umwelt, um gegebenenfalls politische Entscheidungen treffen zu können, die eine Bedrohung der Lebensqualität abwenden, wie dies beispielsweise im Falle der PCBs geschehen ist.
Für ein solches Monitoring ist die Verfügbarkeit von entsprechenden technischen Referenzsubstanzen von zentraler Bedeutung. Auf dem Gebiet der bromierten Flammschutzmittel sind nur wenige Vertreter in Analysenqualität verfügbar. Deshalb sollen in dieser Arbeit 8 technische Produkte analysiert und deren Bestandteile identifiziert werden. Um dies wissenschaftlich fundiert durchzuführen, wurden multiple Analysenverfahren, wie die Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor, Kernresonanzspektroskopie, Elementar-Analyse und Infrarotspektroskopie, eingesetzt.

Teil I.

Analytik von Organonitraten in Niederschlägen

2. Organonitrate — Produkte des Reaktionsraums Atmosphäre

1988 wurden von Atlas (Atlas, 1988) Organonitrate in der Atmosphäre nachgewiesen. Die Bildungsmechanismen dieser Stoffgruppe wurden bereits Anfang der 70er Jahre untersucht (Stephens, 1969). Genauere Untersuchungen wurden zu Beginn der 80er Jahre von Atkinson durchgeführt (Atkinson u. a., 1982b, 1984, 1987; Carter und Atkinson, 1989). In der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm fielen bereits zu Beginn der 80er Jahre bei der Analyse von Organochlorverbindungen damals unbekannte Verbindungen in Luftproben auf, die sich durch ein reproduzierbares Muster auszeichneten (Kirschmer, 1983; Class, 1986; Wittlinger, 1988; Zwiener, 1989; Schreitmüller, 1994; Wiedmann, 1995). Wenig später konnte Luxenhofer durch die Synthese entsprechender Referenzverbindungen, diese als Organonitrate identifizieren (Luxenhofer, 1994).
Bei den Organonitraten handelt es sich chemisch um organische Salpetersäureester. Da sich für den organischen Rest dieser Verbindungsklasse eine Vielzahl von Möglichkeiten ergibt (aliphatisch, olefinisch, aromatisch, verzweigt oder linear, verschiedene funktionelle Gruppen usw.), wurde zur vereinfachten Bezeichnung eine Kurznomenklatur (Luxenhofer, 1994; Schneider, 1996; Werner, 1998; Kastler, 1999), entwickelt, die das Arbeiten mit den Organonitraten, ähnlich wie die von Ballschmiter und Zell (Ballschmiter und Zell, 1980) entwickelte PCB Nummerierung, erheblich vereinfacht. Sie wird im Anhang B näher erläutert.

2.1. Der Eintrag von Organonitraten in die Atmosphäre

Organonitrate gelangen auf zwei Wegen in die Atmosphäre: durch Reaktion von organischen Verbindungen mit OH-Radikalen und nachfolgender Reaktion der Organoperoxyradikale mit NO bzw. Reaktion von Olefinen mit NO_3-Radikalen und durch Eintrag aus Anwendungen der Organonitrate selbst. Die Atmosphärenchemie stellt ein kompliziertes System verschiedener Reaktionswege dar, die sehr ausführlich bereits von Kastler (Kastler, 1999) und Fischer (Fischer, 1999) beschrieben wurden. Hier sollen nur die zur Bildung von Organonitraten wesentlichen Reaktionen beschrieben werden.

2.1.1. Bildung von Organonitraten durch OH Radikale

Das OH-Radikal tritt in der Atmosphäre bei Sonneneinstrahlung als katalytische Verbindung auf, die eine wichtige Rolle bei verschiedenen Abbaureaktionen spielt.
Gebildet wird es aus Sauerstoff unter UV-Einstrahlung wie es bereits von Hiram Levy 1971 beschreiben wurde (Levy, 1971):

$$O_3 + h\nu_{(\lambda \leq 310\ nm)} \longrightarrow O_2 + \cdot O\ (^1D) \tag{2.1}$$

$$\cdot O\ (^1D)\ +\ H_2O \longrightarrow 2\ \cdot OH \tag{2.2}$$

Trifft Licht mit einer Wellenlänge kleiner als 310 nm auf Ozon, so wird es in molekularen Sauerstoff und elektronisch angeregten Singulettsauerstoff (O (^1D)) gespalten. Mit 148 s ist die mittlere Lebensdauer des Singulettsauerstoff zwar kurz, reicht jedoch aus, um mit Wassermolekülen zu kollidieren und dabei in den Reaktionen 2.1 und 2.2 zwei OH Radikale zu bilden.
Neben den Reaktionen 2.1 und 2.2 gibt es noch weitere (Patt, 1991) (BUA-Bericht Nr. 100, 1993), die jedoch eine untergeordnete Rolle spielen.
Die so gebildeten OH Radikale können nun mit organischen Verbindungen in der Atmosphäre unter Bildung von Wasser und einem Organoradikal ragieren (Reaktion 2.3). Die Aktivierungsenergie für die Bildung solcher Organoradikale nimmt dabei in der Reihe primär, sekundär und tertiär ab (Viskolcz u. a., 1997), bedingt durch die ansteigende sterische Stabilisierung der Radikale mit steigender Anzahl von Seitenketten.

$$R - H\ + \cdot OH \longrightarrow R\cdot\ + H_2O \tag{2.3}$$

In einer Folgereaktion reagiert das Radikal mit dem im Überschuß vorhandenen Sauerstoff, in Gegenwart eines dritten Stoßpartners (M), der die Reaktionsenergie absorbiert, zu einem Organoperoxyradikal.

$$R\cdot\ + O_2\ +\ M \longrightarrow R - O_2\cdot\ + M^\star \tag{2.4}$$

Das dabei gebildete Organoperoxyradikal reagiert bei Anwesenheit von NO zu Organoperoxynitraten.

$$R - O_2\cdot\ + NO\cdot \longrightarrow ROONO \tag{2.5}$$

Organoperoxynitrite reagieren als Zwischenprodukte entweder zu Organooxyradikal und NO_2 weiter (Gleichung 2.6) oder es bilden sich über einen Dreizentrenübergangszustand Organonitrate (Gleichung 2.7) (Atkinson u. a., 1983).

$$ROONO \longrightarrow RO\cdot\ + NO_2 \tag{2.6}$$

$$ROONO \longrightarrow RONO_2 + NO_2 \tag{2.7}$$

Eine Größe, die die Ausbeute von Organonitraten quantitativ beschreibt ist das Verzweigungsverhältnis α. Es ist definiert als:

$$\alpha = \frac{k_{Gleichung\ 2.7}}{k_{Gleichung\ 2.7} + k_{Geichung\ 2.6}} \tag{2.8}$$

wobei k die Reaktionskonstanten der Gleichungen 2.6 und 2.7 angeben. Die Organonitratbildung bzw. α nimmt mit steigendem Druck und fallender Temperatur zu.
Da der, in diesem Abschnitt, aufgezeigte Bildungsweg durch OH Radikale iniziiert wird und deren Bildung nur unter Sonneneinstrahlung auftritt, ist die Entstehung von Organonitraten durch OH Radikale auf die Tagstunden beschränkt.

2.1.2. Bildung von Organonitraten durch NO_3 Radikale

Die radikalische Abspaltung eines Wasserstoffatoms von organischen Verbindungen kann statt, wie in Gleichung 2.3 von OH-Radikalen, auch von NO_3-Radikalen, die durch Reaktion von NO_2 mit Ozon in der Dunkelheit gebildet werden, eingeleitet werden. Dabei entsteht in der Reaktion von NO_3-Radikalen mit organischen Verbindungen ein Organoradikal und Salpetersäure.

$$\mathrm{R-H\ +\ \cdot NO_3\ \longrightarrow\ R\cdot\ +\ HNO_3} \tag{2.9}$$

Die Bildung der Organonitrate geschieht dann auf gleichem Wege, wie im Falle der OH-Radikale. Das NO_3 wird durch Sonnenlicht schnell photolysiert. Bereits kurz nach Sonnenaufgang ist es fast vollständig abgebaut (Weaver u. a., 1996), deshalb spielt die Bildung von Organonitraten auf diesem Wege nur Nachts eine Rolle. Zwar ist die Geschwindigkeit der Reaktion 2.9 langsamer als mit OH-Radikalen, doch kompensiert die höhere Konzentration des NO_3 bei Nacht (Aliwell und Jones, 1998), bedingt durch die höhere Lebensdauer (Weaver u. a., 1996), die geringere Reaktionsgeschwindigkeit.
Alkene reagieren mit NO_3-Radikalen durch Addition an die Doppelbindung (Barnes u. a., 1990; Hjorth u. a., 1990; Atkinson, 1991) nach Gleichung 2.10. Die mögliche Abspaltung eines Wasserstoffatoms ist dabei von untergeordneter Bedeutung.

$$\mathrm{R_1R_2C=CR_3R_4\ +\ \cdot NO_3} \tag{2.10}$$

Darauf erfolgt sofort eine Sauerstoffaddition:

$$\mathrm{R_1R_2C(ONO_2)-C\cdot R_3R_4\ +\ O_2\ R_1R_2C(ONO_2)-C(OO\cdot)R_3R_4} \tag{2.11}$$

Das auf diesem Wege gebildete Nitrooxyperoxyradikal reagiert in NO-haltiger Luft zu Nitrooxyalkoxyradikalen (nach Gleichung 2.12) bzw. nach Gleichung 2.13 zu vicinalen Organodinitraten.

$$\mathrm{R_1R_2C(ONO_2)-C(OO\cdot)R_3R_4\ +\ NO\cdot\ \longrightarrow\ R_1R_2C(ONO_2)-C(O\cdot)R_3R_4\ +\ NO_2} \tag{2.12}$$

$$\mathrm{R_1R_2C(ONO_2)-C(OO\cdot)R_3R_4\ +\ NO\cdot\ \longrightarrow\ R_1R_2C(ONO_2)-C(ONO_2)R_3R_4} \tag{2.13}$$

Das Nitrooxyalkoxyradikal kann durch Zerfall, Isomerisierung oder durch die Reaktion mit Sauerstoff weiteren Abbaureaktionen unterliegen. Aus diesen Reaktionen können, durch den nächtlichen Abbau von Olefinen durch $NO_3\cdot$ Hydroxyorgano-, Ketoorgano- und Organodinitrate gebildet werden (Fischer, 1999).

2.1.3. Bildung multifunktioneller Organonitrate

Organische Nitrate können außer der Nitrooxygruppe noch weitere funktionelle Gruppen enthalten. Die Bildung solcher multifunktionellen Organonitrate ist ebenfalls, nach dem in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Bildungsweg, möglich. R entspricht dabei einem Alkan mit entsprechender Funktionalität. So spaltet Methanol nur zu ca. 15 % das Proton der OH-Gruppe ab (Atkinson, 1990) und man erhält mit großer Wahrscheinlichkeit das Hydroxy-nitrooxymethan ($HO\text{-}CH_2\text{-}ONO_2$).

2.1.4. Weitere Quellen von Organonitraten

Aufgrund ihrer explosiven Eigenschaften werden kurzkettige bzw. Organonitrate mehrwertiger Alkohole, wie z.B. Methylnitrat, Nitroerythrit (1,2,3,4C4) oder Nitroglycerin, als Sprengstoffe eingesetzt. Der Eintrag in die Troposphäre durch die Anwendung von Sprengstoffen kann vernachlässigt werden (Thompson u. a., 1979; Roberts, 1990).
Als Zündbeschleuniger finden Organonitrate, wie tert-Amylnitrit, n-Amylnitrit, Pentylnitrat, Hexylnitrat, Oktylnitrat und Isooktylnitrat, als Zusätze in Dieselkraftstoffen eine weitere Anwendung. Dabei wird dem Kraftstoff 0,1-1 vol % des Nitrates zugesetzt. Die Nitrate setzen bei der Verbrennung NO_2 frei, das als Radikalstarter fungiert und das Kraftstoff/Luft-Gemisch zündet. Da die Organonitrate thermisch instabil sind, ist von einer Emission durch unverbrannte Nitrate im Abgas nicht zu rechnen. Untersuchungen zu diesem Thema (Jonsson u. a., 1979; Jonsson und Bertilsson, 1982; Jonsson, 1985) unterstützen diese Annahme.
Organonitrate werden wegen ihrer gefäßerweiternden Wirkung in der Medizin bei der Behandlung von Angina Pektoris und Herzinfarkten (Förstermann, 1994) eingesetzt. Eine Übersicht über die Wirkungsweise der Organonitrate im Körper gibt Ahlner (Ahlner u. a., 1991).
Eine weitere mögliche Primärquelle für den Eintrag von Organonitraten in die Atmosphäre stellt die Biomassenverbrennung dar. Bei der Verbrennung von Savannengras konnte die Bildung von kurzkettigen Organonitraten ($\leq C_4$) nachgewiesen werden, jedoch bildeten diese weniger als 0,01 % der Stickoxydemission (Lobert u. a., 1990; Flocke u. a., 1991).
Insgesamt spielen primäre Eintragsquellen für die Imission der Organonitrate in die Atmosphäre eine untergeordnete Rolle.

2.2. Der Austrag der Organonitrate aus der Atmosphäre

Um das Vorkommen und damit das Schicksal von Verbindungen in der Atmosphäre vollständig verstehen zu können, müssen neben deren Eintragsquellen auch die Austragswege aus der Umwelt berücksichtigt werden.
Damit eine überregionale Verteilung möglich ist, müssen Verbindungen eine Verweildauer (τ) von wenigstens einigen Tagen haben (Ballschmiter, 1992; Scheringer, 1997). Bei einer mittleren Windgeschwindigkeit von 20 km/h in der unteren Troposphäre ergeben sich Tagesstrecken von 500 km. Diese Verweildauer (τ) lässt sich nach Gleichung 2.14, als Quotienten der Masse der Verbindung V in der Atmosphäre ($m_{V_{(Atm)}}$) und dem Austrag $A[\frac{m}{t}]$ in der Dimension Masse pro Zeiteinheit, berechnen.

$$\tau = \frac{m_{V_{(Atm)}}}{A[\frac{m}{t}]} \tag{2.14}$$

Die Lebensdauer τ ist definiert als Zeitraum, in dem die Ausgangskonzentration c_0 auf den Wert $\frac{c_0}{e}$ abgenommen hat. Das entspricht einem Wert von 36,8 % der Ausgangskonzentration. Sie setzt sich summarisch aus verschiedenen Austragsprozessen zusammen und wird dabei, nach Gleichung 2.15, durch den Prozess mit der höchsten Austragsrate $\frac{1}{\tau}$ dominiert (Ballschmiter, 1992).

$$\text{Austrag} = \frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3} + \frac{1}{\tau_4} + \cdots \tag{2.15}$$

Der Austrag ist der Reziprokwert der Gesamtlebensdauer τ_{gesamt} und kann in zwei Prozessgruppen, dem chemischen Austrag ($\frac{1}{\tau^{chem}}$) und dem physikalischen Austrag ($\frac{1}{\tau^{phys}}$), unterteilt werden (Gleichung 2.16), welche ihrerseits wiederum aus verschiedenen Unterprozessen bestehen.

$$\text{Austrag} = \frac{1}{\tau_{gesamt}} = \sum_i \frac{1}{\tau_i^{chem}} + \sum_j \frac{1}{\tau_j^{phys}} \tag{2.16}$$

2.2.1. Der chemische Austrag

Der chemische Austrag umfasst den Abbau von Verbindungen durch chemische Reaktionen und wird auch als Transformation bezeichnet. In der Atmosphäre untergliedert er sich beispielseise gemäß Gleichung 2.17 in die verschiedenen radikalischen Austragswege durch die Reaktion mit OH ($\frac{1}{\tau_{OH}}$), NO_3 ($\frac{1}{\tau_{NO_3}}$), O_3 ($\frac{1}{\tau_{O_3}}$) usw. .

$$\sum_i \frac{1}{\tau_i^{chem}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{h\nu}} + \frac{1}{\tau_{\Delta}} + \cdots \tag{2.17}$$

Der chemische Austrag wurde bereits ausführlich bei (Fischer, 1999) und (Kastler, 1999) beschreiben. Er soll hier kurz zusammengefasst werden.
Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die OH-Radikalabbauraten (τ_{OH}) einiger Organonitrate. Diese wurden aus den entpsrechenden Geschwindigkeitskonstanten (k_{OH})

aus den angegebenen Literaturquellen unter Berücksichtigung der einer globalen OH-Radikalkonzentration von $0{,}8{\cdot}10^6$ Moleküle cm^{-3} von Fischer berechnet (Fischer, 1999). Mit zunehmender Kettenlänge unterliegen die Alkylmononitrate einem schnelleren Abbau durch OH-Radikale. Primäre Organonitrate besitzen gundsätzlich die kürzeste Lebensdauer, während sekundäre und tertiäre längere Lebensdauern in der Atmosphäre bezüglich deren OH-Radikalabbaus aufweisen.
Wegen der schwierigen experimentellen Bestimmung und der damit einhergehenden großen Schwankungsbreite, ist die Zuverlässigkeit dieser Werte einer gewissen Toleranz unterworfen. So variiert beispielsweise die Lebensdauer von 2C3 von 24 bis zu 80 Tagen, je nach Literaturquelle (siehe Tabelle 2.1).

Alkylmononitrat	$k_{OH}{\cdot}10^{-12}$	τ_{OH} [d]	Temperatur [K]	Literaturquelle
C1	0,32	45	298	(Nielsen u. a., 1991)
C2	0,53	27	298	(Nielsen u. a., 1991)
1C3	0,82	18	298	(Nielsen u. a., 1991)
	0,62	23		(Atkinson, 1990)
2C3	0,18	80	299	(Atkinson u. a., 1982a)
	0,41	35		(Atkinson, 1990)
	0,59	24	295	(Becker und Wirtz, 1989)
1C4	1,42	10	299	(Atkinson u. a., 1982a)
	1,78	8		(Atkinson, 1990)
2C4	0,69	21	299	(Atkinson u. a., 1982a)
	0,92	16		(Atkinson, 1990)
	1,63	9	295	(Becker und Wirtz, 1989)
1C5	3,10	5	295	(Becker und Wirtz, 1989)
2C5	1,87	8	299	(Atkinson u. a., 1982a)
3C5	1,13	13	299	(Atkinson u. a., 1982a)
2M3C4	1,95	7	295	(Becker und Wirtz, 1989)
2M1C4	2,50	6	295	(Becker und Wirtz, 1989)
3M1C4	2,55	6	295	(Becker und Wirtz, 1989)
2,2M1C3	0,85	17		(Atkinson, 1990)
2C6	3,19	5	299	(Atkinson u. a., 1982a)
3C6	2,72	5	299	(Atkinson u. a., 1982a)
2M2C5	1,72	8		(Atkinson, 1990)
3M2C5	3,02	5		(Atkinson, 1990)
3C7	3,72	4	299	(Atkinson u. a., 1982a)
3C8	3,91	4	299	(Atkinson u. a., 1982a)
Alkyldinitrate				
1,2C3	<0,31	<47	298	(Zhu u. a., 1991)
1,2C4	1,70	9	298	(Zhu u. a., 1991)
2,3C4	1,07	14	298	(Zhu u. a., 1991)

Ketoalkylnitrate				
2O1C3	<0,43	<34	298	(Zhu u. a., 1991)
2O1C4	0,91	16	298	(Zhu u. a., 1991)
3O2C4	1,27	11	298	(Zhu u. a., 1991)
Alkenyldinitrate				
c-2-en-1,4C4	15,1	1	298	(Zhu u. a., 1991)
1-en-3,4C4	10,1	1	298	(Zhu u. a., 1991)

Tabelle 2.1.: Geschwindigkeitskonstanten [k_{OH} in 10^{-12} cm^3 Moleküle^{-1} s^{-1}] und Lebensdauer [τ_{OH} in Tagen] einiger Organonitrate bezogen auf deren OH-Radikalabbau. τ_{OH} wurde für eine OH-Radikalkonzentration von $0{,}8{\cdot}10^6$ Moleküle cm^{-3} von Fischer berechnet (Fischer, 1999).

2.2.1.1. Photolyse der Organonitrate

Wie bereits erläutert werden Verbindungen in der Atmosphäre auch durch Photolyse ($\tau_{h\nu}$) transformiert. Dabei besitzt bereits Strahlung ab einer Wellenlänge von 290 nm genug Energie, um einen Bindungsbruch zu verursachen. Bei Organonitraten tritt dieser nahezu ausnamslos an der RO-NO_2 Bindung nach Gleichung 2.18 auf (Luke und Dickerson, 1988; Turberg u. a., 1990).

$$RONO_2 + h\nu \longrightarrow RO\cdot + NO_2 \tag{2.18}$$

Die Abhängigkeiten der Photolyseraten der Organonitrate von den Molekülcharakteristika werden in der Literatur wiedersprüchlich diskutiert. So kann Talukdar u. a. (1997) für C1, C2 und C3 eine Steigerung der Photolyserate mit der Kettenlänge feststellen, wogegen Zhu und Kellis (1997) für C3-C5 Alkylmononitrate keinen signifikanten Anstieg feststellen kann. Zhu konnte allerdings eine höhere Photolyserate von 2C3 gegenüber dem korrespondierenden 1-Nitrat beobachten in Übereinstimmung mit Roberts und Fajer (1989) der eine dreifach höhere Photolyserate für tert-Butylnitrat, als für 2-Butylnitrat beschreibt.
Demnach werden Organonitrate, deren Nitrooxygruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom gebunden ist, schneller durch Photolyse abgebaut, als sekundäre und diese wiederum schneller als primäre. Allgemein kann für die Photolysegeschwindigkeit der Alkylmononitrate eine vernachlässigbare Abhängigkeit der Kettenlänge, aber ein direkter Zusammenhang mit dem Verzweigungsgrad festgestellt werden (Kastler, 1999).
Bei bifunktionellen Organonitraten hat die Anwesenheit einer zweiten funktionellen Gruppe großen Einfluss auf die Photolyserate. Für Nitrooxyaceton (2O1C3) wird z. B. eine Verschiebung des Absorptionsmaximums in den längerwelligen Bereich (*red-shift*) beobachtet (Roberts und Fajer, 1989). Für Nitrooxyethanol (2OH1C2) tritt im Vergleich

zu Ethylnitrat eine Verschiebung in den kürzerwelligen Bereich (*blue-shift*) auf (Luke und Dickerson, 1988; Roberts und Fajer, 1989; Barnes u. a., 1993).
Barnes u. a. (1993) konnte bei der Untersuchung der Photolyseraten von 1,2C3, 1,2C4, 2,3C4, c-2-en-1,4C4, 3-en-1,2C4, 2O1C4 und 3O2C4 für den Wellenlängenbereich über 290 nm für die Ketoorganonitrate etwa dreifach höhere Abbauraten feststellen, als bei den Organodinitraten. Die Organodinitrate wiederum verfügen über zweifach höheren Abbauraten als die entsprechenden Organomononitrate.
Tabelle 2.2 gibt eine Aufstellung der Photolyseraten einiger Vertreter der Organonitrate aus (Barnes u. a., 1993) und (Roberts und Fajer, 1989), berechnet für die Sommermonate am 40. Breitengrad.

Organonitrat	τ_{hv}[h]	Organonitrat	τ_{hv}[h]
Organomononitrate		Carbonylalkylnitrate	
C1	591	2O1C3	8,5
C2	448	2O1C4	14,9
2C3	232	3O2C4	5,9
2C4	253	Gesättigte Organodinitrate	
2C5	232	1,2C3	28,5
3C5	232	1,2C4	21,5
2M2C3	84	2,3C4	28,4
		Ungesättigte Organodinitrate	
		c-2-en-1,4C4	49,4
		3-en-1,2C4	47,2

Tabelle 2.2.: Photolytische Lebensdauer τ_{hv} von Organonitraten, berechnet für Sommermonate am 40. Breitengrad (Barnes u. a., 1993; Roberts und Fajer, 1989)

2.2.2. Der physikalische Austrag

Der physikalische Austrag setzt sich aus Prozessen zusammen, die die Verbindung an sich chemisch nicht verändern, sie jedoch in eine andere Phase überführen. Diese Prozesse sind beispielsweise die trockene Deposition ($\frac{1}{\tau_D}$), rain out ($\frac{1}{\tau_R}$), wash out ($\frac{1}{\tau_W}$) und weitere.

$$\sum_j \frac{1}{\tau_j^{phys}} = \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_W} + \cdots \tag{2.19}$$

Für die Gruppe der polychlorierten Cyclohexane und Biphenyle hat Jörn Schreitmüller (Schreitmüller, 1994) diese Prozesse bereits diskutiert. Seine Ergebnisse gehen in die Dissertation hier ein.

2.2.3. Austrag durch nasse Deposition

Als nasse Deposition bezeichnet man Vorgänge, bei denen ein atmosphärischer Austrag und eine damit verbundene Transformation von Verbindungen, Partikeln oder Aerosolen durch Hydrometeore (Wolken und Nebeltröpfchen, Regen oder Schnee) zur Erdoberfläche stattfindet (Seinsfeld und Spyros, 1997). Dieses System setzt sich aus mehreren Gleichgewichten zusammen, die, je nach Verbindung und deren chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften, einen mehr oder weniger großen Einfluss haben. Abbildung 2.1 zeigt in einer schematischen Darstellung die Gleichgewichte, die für die nasse Deposition von Bedeutung sind.

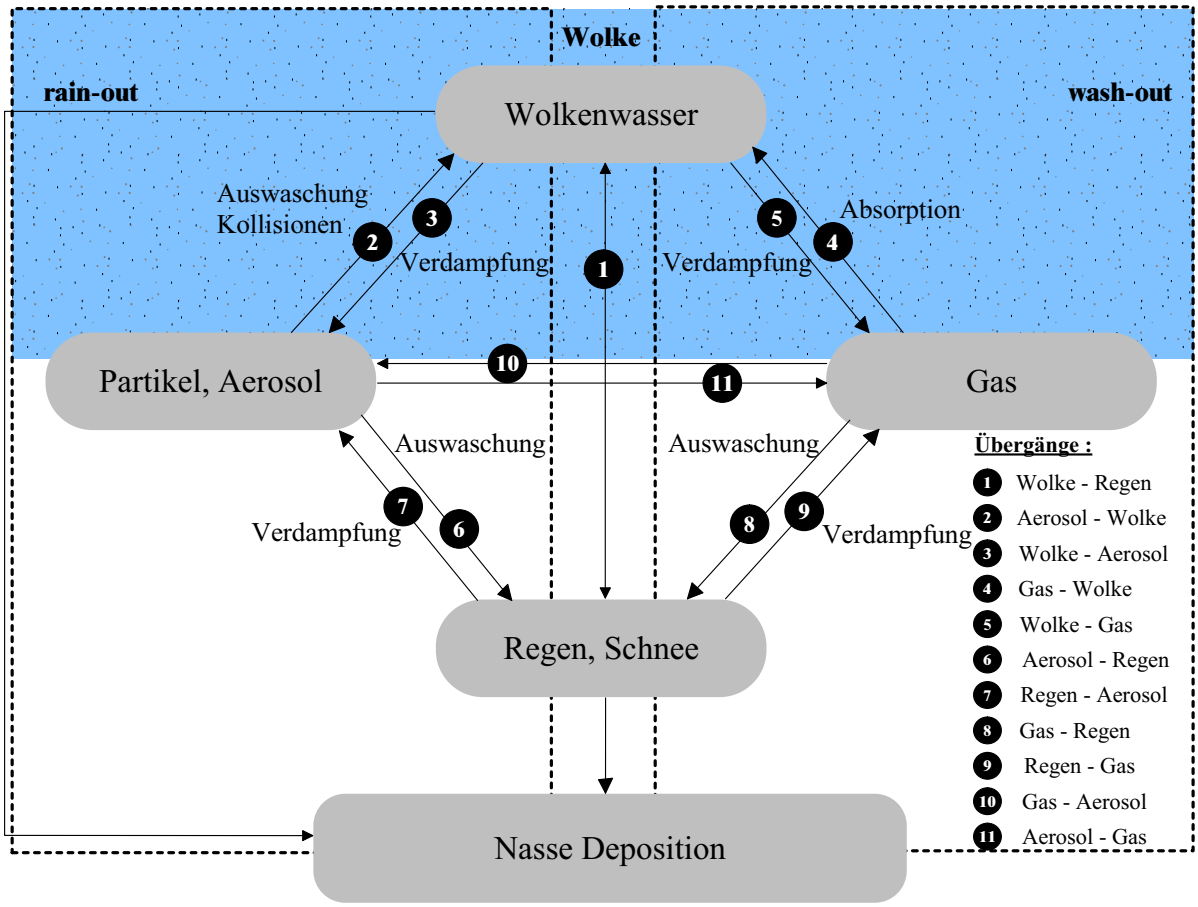


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung über die verschiedenen Übergänge bei der nassen Deposition nach (Seinsfeld und Spyros, 1997)

Alle Gleichgewichte sind reversibel und abhängig von Druck und Temperatur. Prinzipiell teilt man diese Gleichgewichte in zwei verschiedene Prozesse ein. In den sogenannten *rain-out* (linke Seite in Abbildung 2.1) und *wash-out* Effekt (rechte Seite in Abbildung 2.1).

2.2.3.1. Der rain-out Effekt

Der rain out Effekt bezeichnet den partikelgebundenen Austrag von Verbindungen durch z.B. Regentropfen, sogenannte Hydrometeore. Die Verbindungen adsorbieren dabei an atmosphärischen Partikeln (u. a. black carbon/Rußpartikel), die ihrerseits als Kondensationskeime für Niederschläge wie Regen, Schnee, Hagel oder Nebel dienen können. Die ausschlaggebende Größe dafür ist der Dampfdruck der Verbindungen und die effektive Oberfläche der Partikel pro Volumeneinheit. Einen Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und dem partikeladsorbierten Anteil einer Verbindung stellt das Junge-Pankow Modell her (Junge, 1977; Pankow, 1987):

$$\Phi_T = \frac{c \cdot \Theta_T}{p^0 + c \cdot \Theta_T} \tag{2.20}$$

In Gleichung 2.20 ist der partikeladsorbierte prozentuale Anteil bei konstanter Temperatur (Φ_T in [%]) gleich dem Quotienten aus dem Produkt eines Junge Parameters (c) und der Partikeloberfläche (Θ_T in [%]), also einer effektiven Oberfläche, zu der Summe aus Dampfdruck (p^0 in [Pa]) und effektiver Oberfläche.
Der Junge Parameter (c) berücksichtigt die verschieden Adsorptionseigenschaften der Partikel. So wird beispielsweise ein Rußpartikel eine aktivkohleartig hohe Adsorbtivität aufweisen, während ein mineralischer Staubpartikel über eine vergleichsweise geringe Adsorbtivität verfügt. Junge selbst gibt die für c einen Näherungswert von 17,2 Pa cm an.
Für p^0 wird in der Regel der Sättigungsdampfdruck über der unterkühlten Schmelze angegeben. Diesen erhält man z. B. direkt durch Berechnung mittels der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung, wenn die Verdampfungsenthalpie der betreffenden Verbindung bekannt ist (Wedler, 1997), bzw. nach Gleichung 2.26 aus dem Produkt von Henrykonstante und der Wasserlöslichkeit der Verbindung. Stehen die für diese Berechnungen erforderlichen physikalisch-chemischen Daten nicht zur Verfügung, kann man den Dampfdruck durch experimentelle Verfahren, wie z.B. der Massenverlusttechnik, der Knudsen-Zellen Massenspektrometrie oder der Impuls-Sensor Technik bestimmen (Tomiska, 2001). Die genannten experimentellen Verfahren sind besonders für die Bestimmung kleiner Dampfdrücke geeignet.
Die Partikeloberflächen, basieren auf der Größenverteilung von Aerosolen, wurden von Bidleman (Bidleman, 1988) für verschiedene Gebiete ermittelt. Für städtische Partikeloberflächen ergibt sich daraus ein Wert von $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm^2cm^{-3}. Der mittlere koninentale Wert liegt bei $1{,}5 \cdot 10^{-6} cm^2cm^{-3}$ und der Mittelwert für kontinentale Reinluft bei $4{,}2 \cdot 10^{-7} cm^2cm^{-3}$.
Basierend auf diesen Werten wurde für einige Organonitrate deren partikeladsorbierter Anteil berechnet. Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über den partikeladsorbierten Anteil von Organonitraten und dessen Vergleich mit Werten anderer umweltrelevanter Verbindungen.

Da die Organonitrate generell über einen hohen Dampfdruck verfügen, verringert sich nach Gleichung 2.20 deren partikeladsorbierter Anteil, wie auch aus den berechneten Werten aus Tabelle 2.3 ersichtlich ist. Somit haben die Gleichgewichte 2 und 10 aus

Organonitrate	$p_L{}^0$ [Pa]	Φ_T [%]	Verbindung	$p_L{}^0$ [Pa]	Φ_T [%]
1C6	105,00	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	1-Hexanol	143,00	$1{,}3{\cdot}10^{-4}$
1C9	4,10	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	2-Oktanon	134,00	$1{,}4{\cdot}10^{-4}$
1,6C6	1,12	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$	HCBu[1]	35,1	$5{,}4{\cdot}10^{-4}$
1,10C10	0,01	$2{,}6 \cdot 10^{-1}$	HCB[2]	0,35	0,05
1OH2C5	10,70	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	Lindan	0,06	0,29
1OH2C7	0,80	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	DDT	$9{,}5{\cdot}10^{-5}$	66,00
2O1C7	17,80	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$			
2O1C10	0,60	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$			

Tabelle 2.3.: Nach der Junge-Pankow-Gleichung (Gleichung 2.20) berechneter partikeladsorbierter Anteil einiger Organonitrate (1C6: 1-Nitrooxyhexan, 1C9: 1-Nitrooxynonan, 1,6C6: 1,6-Dinitrooxyhexan, 1,10C10: 1,10-Dinitrooxydecan, 1OH2C5: 1-Hydroxy-2-nitrooxypentan, 1OH2C7: 1-Hydroxy-2-nitrooxyheptan, 2O1C7: 1-Nitrooxy-2-oxoheptan, 2O1C10: 1-Nitrooxy-2-oxodecan)in städtischer belasteter Luft ($\Theta_T = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm^2 cm^{-3}), im Vergleich zu anderen umweltrelevanten Verbindungen aus (Fischer, 1999). [1]HCBu=Hexachlorbutadien, [2]HCB=Hexachlorbenzol.

Abbildung 2.1 eine sehr niedrige Gleichgewichtskonstante. Daraus folgt, dass ein Austrag der Organonitrate aus der Atmosphäre durch rain-out als indirekten Partikelaustrag zu vernachlässigen ist.

2.2.3.2. Der wash-out Effekt

Aus Abbildung 2.1 geht hervor, dass für den wash-out Effekt die Gleichgewichte 4 und 8 für den Übergang einer Verbindung in die wässrige Phase von entscheidender Bedeutung sind. Diese Gleichgewichte werden maßgeblich von der Henry-Konstante beeinflusst.

Die Gas-Wasser Verteilung: die Henry-Konstante

Die Henry-Konstante ist das Verhältnis des Partialdrucks einer Verbindung zur deren Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase. Bereits im Jahre 1803 hatte Henry festgestellt, dass die in einem Volumen einer Flüssigkeit gelöste Menge eines Gases $c_{l,i}$ direkt proportional zu seinem Partialdampfdruck p_i in der Gasphase ist, die im Gleichgewicht mit der Lösung steht:

$$H_i = \frac{p_i}{c_{l,i}} \tag{2.21}$$

Eine Substanz i befindet sich im allgemeinen im Gleichgewicht zwischen zwei Phasen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, wenn die chemischen Potentiale (Fugazitäten f_i bzw. Aktivitäten a_i) in beiden Phasen gleich sind, d.h. $(dG)_{p,T}$ gleich null ist. Bei niedrigen Drücken und Temperatur (Raumtemperatur) wird ideales Verhalten

der Gasphase angenommen. Damit kann läßt sich der Partialdruck gleich der Fugazität setzten.

$$f_i^l = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 = x_i \cdot \gamma_i^* \cdot H_x \tag{2.22}$$

x_i: Molenbruch, γ_i: Aktivitätskoeffizient, f_i^0: Bezugsfugazität, H_x: Henry-Konstante

Im Falle einer ideal verdünnten Lösung geht $\gamma_i^* \longrightarrow 0$ wenn $x_i \longrightarrow 0$. Aus Gleichung 2.22 folgt daraus:

$$H_{x,i} = \gamma_i \cdot f_i^0 \tag{2.23}$$

Im Gleichgewichtzustand sind die Fugazitäten einer flüssigen Substanz zu dessen Lösung sind gleich. Bei organischen Substanzen, die nur sehr gering wasserlöslich sind, kann weiterhin angenommen werden, dass für den gelösten Anteil x_i gilt:

$$x_i \propto \gamma_i^{-1} = const \tag{2.24}$$

Bei Gleichsetzen von f_i^0 mit dem Dampfdruck p_i^0 der reinen Flüssigkeit, wird aus Gleichung 2.23:

$$H_x = p_i^0 x_i \tag{2.25}$$

Im Falle einer wässrigen Lösung wird, anstelle des Molenbruches, meist die maximal mögliche Konzentration $c_{l,i}$ bzw. die Wasserlöslichkeit $S_{\mathrm{H_2O}}$ verwendet. Das Henry'sche Gesetz läßt sich dadurch umformen zu:

$$H_i = \frac{p_i^0}{S_{i,\mathrm{H_2O}}} \tag{2.26}$$

$$H_i = \frac{p_i^0}{c_{i,l}} \tag{2.27}$$

$$K_{GW} = \frac{c_{i,g}}{c_{i,l}} = \frac{H_i}{R \cdot T} \tag{2.28}$$

$c_{i,g}$: Konzentration von i in der Gasphase, $c_{i,l}$:Konzentration von i in Wasser, H_i: Henry-Konstante, R: allgemeine Gaskonstante, T: Temperatur ($R \cdot T(25℃) = 2478,971 \frac{J}{mol}$, $S_{i,\mathrm{H_2O}}$: Wasserlöslichkeit von i

Die Henry-Konstanten und die Gas-Wasser-Verteilung K_{GW} der Organonitrate

Die Henry-Konstanten der Organonitrate wurden in verschiedenen Arbeiten nach unterschiedlichen Verfahren bestimmt (Kames und Schurath, 1992; Hauff, 1994; Shepson u. a., 1996; Fischer, 1999; Weber, 1999). In Tabelle 2.4 sind die Henry-Konstanten der in dieser Arbeit untersuchten Organonitrate nach den Verbindungsklassen und deren Kohlenstoffkettenlänge aufgeführt.

Kettenlänge	Alkylmononitrate Henrykonstante	Alkyldinitrate Henrykonstante	Ketoalkylnitrate Henrykonstante	Hydroxyalkylnitrate Henrykonstante
C3	93 - 123	0,7 - 3,1	—	0,01
C4	117 - 156	0,6 - 8,2	0,5 - 1,4	0,02
C5	205 - 250	0,9 - 7,0	0,5 - 2,5	—
C6	275 - 458	0,7 - 10,4	1,6 - 5,1	—

Tabelle 2.4.: Übersicht der Bereiche der Henry-Konstanten der Verbindungsklassen der Organonitrate aus (Fischer, 1999). Henry-Konstanten in [Pa m^3 $mol^{-}1$]

Alkylmononitrate (Tabelle D.1 – im Anhang) sind leicht flüchtig und weisen deshalb hohe Henry-Konstanten auf. Sekundäre Alkylmononitrate weisen höhere Henry-Konstanten als primäre auf. Die verzweigten Isomere haben durch ihre eher kugelige Form höhere Dampfdrücke und sollten somit nach Gleichung 2.26 auch über höhere Henrykonstenten verfügen. Sowohl bei den primären, als auch bei den sekundären Monoalkynlitraten nehmen die Gas-Wasser-Verteilungskonstanten mit steigender Kettenlänge zu (Fischer, 1999).
Bei den *Alkyldinitraten* (vgl. Tabelle D.2 – im Anhang) besitzen die α,ω-Homologen sehr konstante Henry-Konstanten bzw. K_{GW}-Werte. Die Verminderung des Dampfdruckes durch Verlängerung der Kettenlänge, hat gleichzeitig eine Herabsetzung der Wasserlöslichkeit zur Folge, was nach Gleichhung 2.26 die Henry-Konstante unverändert läßt. Alkyldinitrate deren Nitratgruppen nicht endständig sind und deshalb von den Alkylresten abgeschirmt werden können haben eine geringere Wasserlöslichkeit und dadurch eine, im Vergleich zu anderen Isomeren, höhere Henry-Konstante.
Die *Ketoalkylnitrate* liegen mit Ihren Werten (Tabelle D.3 – im Anhang) im Bereich der Alkyldinitrate. Isomere, deren Carbooxygruppe und Nitratgruppe am Ende der Verbindung stehen, wie z.B. 2O1C4, 2O1C5 oder 2O1C6 haben eine höhere Polarität. Dadurch wird die Wasserlöslichkeit erhöht was nach Gleichung 2.26 die Henry-Konstante vermindert.
Die geringsten Henry-Konstanten, bedingt durch deren höhere Wasserlöslichkeiten, weisen die Hydroxyalkylnitrate auf. Deren Henry-Konstanten sind um einen Faktor 10 kleiner als die der Di- bzw. Ketoalkylnitrate.
Für Henry-Konstanten >100 Pa m^3 cm^{-3} erfolgt eine schnelle Verflüchtigung der betreffenden Verbindungen aus der wässrigen Phase. Verbindungen mit Henry-Konstanten zwischen 1 und 100 Pa m^3 cm^{-3} verteilen sich gleichmäßig zwischen den Phasen, während bei Henry-Konstanten zwischen 0,01< H <1 Pa m^3 cm^{-3} bereits eine Anreicherung im Wasser stattfindet. Für H < 0,01 Pa m^3 cm^{-3} liegt der Siedepunkt der Verbindung über dem des Wassers. Mit den Werten aus Tabelle 2.4 läßt sich darauf schließen, dass bereits im Falle der Di- und Ketoalkylnitrate ein Wasseranreicherung stattfindet. Hydroxyalkylnitrate deren Henry-Konstanten um zwei Größenordnungen kleiner sind, als die der Di- bzw. Ketoalkylnitrate, werden eine dementsprechend noch höhere Anreicherung im Wasser aufweisen.

Da sowohl K_{GW} als auch die Henry-Konstante temperaturabhängig sind, müssen diese Abhängigkeiten bei der Diskussion des wash out Effektes ebenfalls betrachtet werden. Nach Gleichung 2.25 ist die Henry-Konstante vom Dampfdruck der entsprechenden Verbindung abhängig, welcher seinerseits über die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung (2.29) einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit unterliegt.

$$p(T) = 10^{\left(\frac{\Delta H_v}{2{,}3RT} + C\right)} \tag{2.29}$$

Wobei p(T) der Dampfdruck bei der Temperatur T, ΔH_v die Verdampfungsenthalpie, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und C ein stoffspezifischer Parameter ist.
Da K_{GW} wiederum nach Gleichung 2.28 auch von der Henry-Konstante abhängt ergibt sich durch Einsetzen von 2.29 in 2.28 folgende Temperaturabhängigkeit von K_{GW}:

$$K_{GW} = \frac{10^{\left(\frac{\Delta H_v}{2{,}3RT} + C\right)}}{S_{i,\mathrm{H_2O}} \cdot R \cdot T} \tag{2.30}$$

In den gemäßigten Breiten erfolgt die Niederschlagsbildung hauptsächlich in Nimbostratus- oder Cumuluswolken (siehe dazu auch Abschnitt 3) bei Temperaturen von -10 bis -15 ℃ Neuper 2001 (2001). Wie Gleichung 2.30 zeigt, wird das Gas-Wasser Verteilungsgleichgewicht bei Temperaturerniedrigung in Richtung Gasphase beeinflusst. Dabei fällt die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Henrykonstante mehr ins Gewicht als die reziproke Temperaturabhängigkeit von K_{GW} selbst.

2.2.3.3. Quantitative Betrachtung des wash out Effektes

Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben wurde, sind bei der nassen Deposition eine Vielzahl chemischer Gleichgewichte zu berücksichtigen. Zunächst müssen die verschiedenen Phasen betrachtet werden. Prinzipiell besteht das System aus drei Phasen: der Gasphase, der Partikelphase und der wässrigen Phase. Die wässrige Phase kann jedoch in verschiedenen Formen auftreten (flüssig, Eis, Schnee, Hagel, Graupel), die jeweils verschiedene ad- und absorptive Eigenschaften haben (Seinsfeld und Spyros, 1997). Wie bereits gezeigt werden konnte, spielen adsorptive Vorgänge für die Organonitrate ein untergeordnete Rolle. Deshalb sollen hier nur die Medien Gas und die wässrige Phase (Wolken und Regentropfen) berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung wird weiterhin angenommen, dass der Einfluss der Größenverteilung der Wolken- und Regentropfen zu vernachlässigen ist. Durch die atmosphärische Diffusionsgleichung (Gleichung 2.31) kann die Konzentration einer Verbindung i in einer Phase m berechnet werden.

$$\frac{\partial C_{i,m}}{\partial t} = -v_m \cdot \nabla C_{i,m} + \nabla \cdot (K \nabla C_{i,m}) + \sum_n W^i_{n/m} + R_{i,m} + E_{i,m} \tag{2.31}$$

In dieser Gleichung ist $C_{i,m}$ die Konzentration der Verbindung i in der Phase m, v_m ist die Geschwindigkeit der Phase, ∇ der Nabla Operator, K ist die Turbulenzdiffusion, $W^i_{n/m}$ ist der Massentransport vom Medium n zum Medium m, $R_{i,m}$ Produktionsrate von i im Medium m und $E_{i,m}$ ist die Emissionsrate der Verbindung i aus der Phase m.

Die Terme auf der rechten Seite der Gleichung (2.31) stehen für die Advektion, Dispersion, den Transport der Verbindung aus anderen Phasen, Reaktionen und Emissionen. Dabei muss beachtet werden, dass die Geschwindigkeiten v_m von Phase zu Phase verschieden sein und sich dabei aus verschiedenen Termen zusammensetzen können. So beinhaltet beispielsweise v_{Regen} die vertikale Fallgeschwindigkeit der Regentropfen und die, durch die Windgeschwindigeit induzierte, horizontale Geschwindigkeit des Niederschlages.
Im Falle der nassen Deposition sind im Massentransport $W^i_{n/m}$, der die Transferrate der Verbindung i zwischen den Phasen ausdrückt, wie in Abbildung (2.1) dargestellt, 11 Gleichgewichte zu berücksichtigen, die sich im Falle des wasch outs auf 5 reduzieren. Die Transferrate kann dann augsedrückt werden durch:

$$W^i_{Gas/Regen} = \Lambda_{i,Gas} \cdot C_{i,Gas} \tag{2.32}$$

In dieser Gleichung ist $\Lambda_{i,Gas}$ der *wash out Koeffizient* (Chamberlain, 1953; Universität, 2001). Dieser ist eine Funktion des Ortes, der Zeit, der Temperatur und der Niederschlagscharaktersitika. Gleichung 2.32 ist nur anwendbar falls die Auswaschung irreversibel und sie von der im Niederschlag bereits vorhandenen Konzentration von i unabhängig ist. Tabelle 2.5 gibt eine Übersicht über die wash out Koeffizienten einiger Verbindungen für Wasser und Eis. Durch die fehlende Konvektionsmöglichkeit, sind die Schnee-Koeffizienten deutlich geringer, als die Koeffizienten für die flüssige Phase. Die wash out Koeffizienten von NO bzw NO_2 sind, bedingt durch deren geringe Wasserlöslichkeiten, zu vernachlässigen (EPCOR 2001). Salpetersäure hat, durch deren hohe Affinität zu Wasser und Eis, einen höheren wash out Koeffizienten, als SO_2 (Seinsfeld und Spyros, 1997).

Verbindung	wash out Koeffizienten [s^{-1}]	
	Wasser	Eis
SO_2	$2{\cdot}10^{-5}$	0
$SO_4{}^{2-}$	$15{\cdot}10^{-5}$	$3{\cdot}10^{-5}$
NO	0	0
NO_2	0	0
$NO_3{}^-$	$15{\cdot}10^{-5}$	$3{\cdot}10^{-5}$
HNO_3	$6{\cdot}10^{-5}$	$2{\cdot}10^{-5}$

Tabelle 2.5.: Wash out Koeffizienten einiger Verbindungen nach (EPCOR 2001).

Unter diesen Annahmen läßt sich Gleichung 2.31 vereinfachen zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -W_{Luft/Regen} + R + E \tag{2.33}$$

In der wässrigen Phase eines Regentropfens kann die Produktionssrate $R = 0$ gesetzt werden. Weiterhin wird im Falle der Organonitrate angenommen, dass sie irrevesibel im Regen gelöst werden, dies trifft zumindest für die Di-, Keto- und Hydroxyalkylnitrate

zu. Dadurch kann die Emissionssrate ebenfalls $E = 0$ gesetzt werden.
Gleichung 2.33 kann so zu Gleichung 2.34 weiterentwickelt werden.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -W_{Luft/Regen} \tag{2.34}$$

Durch Ersetzen des Massentransportes nach Gleichung 2.32 ergibt sich unter weiter Annahme, dass der wash out Koeffizient über die gesamte Fallstrecke des Regentropfens konstant bleibt Gleichung 2.35.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\Lambda_{i,Gas} \cdot C_{i,Gas} \tag{2.35}$$

Das Lösen von Diffentialgleichung 2.35 ergibt schließlich Exponentialgleichung 2.36.

$$C = C_0 \cdot e^{-\Lambda_{i,Gas} t} \tag{2.36}$$

Eine andere empirische Größe, die zur quantitativen Betrachtung des wash outs Effektes herangezogen wird, ist das *Auswaschungsverhältnis* (scavenging ratio) ζ_i. Dies ist definiert als das Verhältnis der Konzentrationen der Verbindung i im Niederschlag zu der in Luft.

$$\zeta_i = \frac{C_{i,Niederschlag}}{C_{i,Luft}} \tag{2.37}$$

In Gleichung 2.37 ist $C_{i,Niederschlag}$ die Konzentration der Verbindung i in der wässrigen Phase des Niederschlages und $C_{i,Luft}$ deren Konzentration in Luft, an der Stelle, wo die Verbindungen vom Niederschlag erfasst werden.
Bei der Anwendung von Gleichung 2.37 tritt die Schwierigkeit auf, dass nur sehr selten die Luftkonzentrationen von i räumlich aufgelöst verfügbar sind. Deshalb ist es üblich die zugehörige örtliche Konzentration, die über dem Boden gemessen werden kann zu verwenden (Seinsfeld und Spyros, 1997).
Um diesen Zusammenhang quantitativ zu beschreiben, wurde das *wash out Verhältnis* (Gleichung 2.38) w_r eingeführt.

$$w_r = \frac{C_{i,Regen}(x,y,t)}{C_{i,Luft}(x,y,t)} \tag{2.38}$$

In dieser Gleichung ist $C_{i,Regen}$ die Konzentration von i im Regen über dem Boden in Abhängigkeit des Ortes (x,y) und der Zeit (t). Dementsprechend ist $C_{i,Luft}$ die Konzentration von i am Boden, ebenfalls abhängig von Ort und Zeit. Weiterhin ist anzunehmen, dass das wash out Verhältnis, wie auch die damit zusammenhängende Henry-Konstante, von der Temperatur abhängig ist.
Die Schwierigkeit bei der Ermittlung der wash out Größen liegt in der gleichzeitigen Messung der Luft und Niederschlagskonzentrationen. Bei den Organonitraten als atmosphärische Spurenbestandteile ist dafür eine leistungsstarke Analytik gefordert, um verlässliche Werte zu erhalten. Eine zeitaufgelöste Bestimmung der Organonitrate stellt ebenfalls eine Herausforderung der Analyseverfahren dar.

3. Wolken und Niederschlag

3.1. Wolken- und Niederschlagsbildung

Wolken bilden sich nur dann, wenn die Luft mit Wasserdampf übersättigt und die Möglichkeit zur Kondensation gegeben ist. Die Übersättigung kann durch eine Zufuhr von Wasserdampf oder durch eine Abkühlung der Luft hervorgerufen werden. Die Zufuhr von Wasserdampf ist nur selten in der Natur realisiert. Es gibt z.B. das *Arktische Meeresrauchen*. Dabei handelt es sich um das folgende Phänomen:

> An der Grenze zwischen den arktischen Eismassen und dem offenem Wasser sind die horizontalen Temperaturunterschiede extrem groß. Auf dem Eis kann ohne weiteres eine Temperatur von -30 oder -40 ℃ herrschen, die Wasseroberfläche wird, durch den Salzgehalt von ca. 34 %, nicht kälter als -1 ℃. Die Luft, die sich über dem Eis befindet, ist sehr kalt. Dadurch kann sie auch nur sehr wenig Wasserdampf enthalten. Strömt diese Luft vom Eis auf das Wasser, so entsteht ein sehr großer vertikaler Wasserdampfgradient. Entsprechend groß ist auch der latente Wärmestrom. Der latente Wärmestrom ist sogar so groß, dass der Wasserdampf in der Atmosphäre übersättigt wird und damit Kondensation eintritt. Für den Beobachter hat es den Anschein als würde das Wasser rauchen.

Menschliche Aktivitäten können ebenfalls lokal die Wolkenbildung fördern, z.B. Zufuhr von Wasserdampf in die Atmosphäre durch Dampfmaschinen, Kondensstreifen von Flugzeugen, Wasserdampfemissionen von Müllverbrennungsanlagen, Kraftwerken und Kühltürmen von Atomkraftwerken.
Die Übersättigung des Wasserdampfes durch Abkühlung ist in der Atmosphäre in Bodennähe auf verschiedene Arten realisiert. Die Abkühlung erfolgt immer durch den turbulenten fühlbaren Wärmestrom zwischen kalten Erdboden und der Atmosphäre.
In einer klaren Nacht kühlt sich der Erdboden aufgrund der negativen Strahlungsbilanz ab. Der turbulente Wärmestrom sorgt für die Abkühlung der darüberliegenden Luft. Ist diese Abkühlung so groß, dass in der Atmosphäre der Taupunkt unterschritten wird, so ist die Luft mit Wasserdampf übersättigt und es bildet sich Nebel. Da die Abkühlung aufgrund von Wärmestrahlung erfolgt, wird diese Art Nebel Strahlungsnebel genannt.
Die Abkühlung kann auch durch Advektion wärmerer Luft über kaltem Boden erfolgen. Den sich dabei bildenden Nebel nennt man Advektionsnebel.

3.1.1. Abkühlung durch Hebung

Die Abkühlung durch Hebung ist für die Wolkenbildung am wichtigsten. Bei der Hebung erfolgt eine adiabatische Abkühlung, die schließlich zu einer Sättigung bzw. zu einer Übersättigung des Wasserdampfes in der gehobenen Luft führt.
Als Ursachen für die Hebung der Luft kommen in Frage:

- Ansteigende Topographie und entsprechende Strömungsrichtung
- Strömungskonvergenz in einem Tiefdruckgebiet
- Hebung an Fronten (z.B. an Kaltfronten)
- Aufsteigen einzelner überhitzter Luftpakete

Die ersten drei Arten der Hebung führen zu Schichtwolken, die letzte Art zu Konvektionswolken. Schichtwolken sind dadurch gekennzeichnet, das ihre vertikale Erstreckung sehr viel kleiner als ihre horizontale Ausdehnung ist. Bei Konvektionswolken sind die horizontale Ausdehnung und die vertikale Erstreckung von gleicher Größenordnung.

3.1.2. Kondensation

Die Kondensation von Wasserdampf kann dadurch erfolgen, dass sich am Anfang zwei Wassermoleküle aneinander lagern; ein drittes, viertes, fünftes usw. kommen hinzu, bis schließlich ein kleiner Wolkentropfen entstanden ist. In absolut reiner Luft erfolgt dies allerdings erst, wenn die Luft vierfach übersättigt ist. Wäre zum Beispiel die Sättigung des Wasserdampfes bei einem Wassergehalt von 10 g/kg Luft erreicht, so müsste die Luft 40 g Wasserdampf/kg aufgenommen haben, damit Kondensation eintritt. Bei dieser vierfachen Übersättigung erfolgt die primäre Anlagerung an immer vorhandenen negativen Ionen. Bei sechsfacher Übersättigung erfolgt auch eine Anlagerung an positiven Ionen. Da solche Übersättigungen in der Atmosphäre nicht auftreten, kann diese Art der Kondensation in der Atmosphäre nicht vorkommen.
Die Kondensation erfolgt in der Atmosphäre immer an Kondensationskernen. Diese Kondensationskerne sind häufig Lösungströpfchen (Aerosole).
In Abbildung 3.1 ist die Abhängigkeit der relativen Feuchte und Übersättigung in Abhängigkeit vom Partikelradius für verschiedene Massen an gelösten Stoffen dargestellt. Die Kurve gilt für eine Lösung von 10^{-19} kg NaCl in Wasser. Hätte ein derartiges Lösungskügelchen einen Durchmesser von 0,022 μm und wäre die relative Feuchte in der Umgebung 90 %, so befände sich der kleine Tropfen im Übersättigungsbereich (links von der Kurve).
Der kleine Tropfen würde bis zu einem Durchmesser von 0,05 μm wachsen. Bei dieser Größe befindet er sich auf der Kurve, d.h. im Gleichgewicht mit dem Wasserdampfgehalt der Umgebung. Dieses Gleichgewicht besagt, dass die Anzahl der Wassermoleküle, die den Tropfen verlassen, genauso groß ist wie die Anzahl der Wassermoleküle, die aus der Umgebung zum Tropfen gelangen.
Steigt die relative Feuchte an, so wird der Tropfen entsprechend der Kurve wachsen. Bei

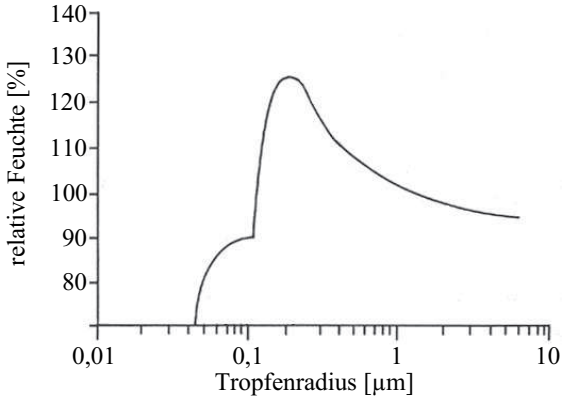


Abbildung 3.1.: Änderung der relativen Feuchte (in %) des Wasserdampfes in der Luft in Abhängigkeit vom Tropfenradius (Universität, 2001)

einer realtiven Feuchte von 120 % hat der Tropfen einen Radius von 0,1 μm erreicht. Er ist in diesem Falle ebenfalls in einem stabilen Gleichgewicht mit der Umgebung. Man nennt diese jetzt schon relativ großen Partikel Dunstpartikel, da sie zu einer Sichtverschlechterung führen.
Bei einer relativen Feuchte von 136 % und einem Tropfenradius von etwa 0,2 μm ist das Maximum der Kurve erreicht. Für diesen Tropfen gibt es kein stabiles Gleichgewicht mehr, er wird wachsen und wachsen. Solche Kondensationskeime werden als *aktivierte Kondensationskeime* bezeichnet.

3.1.3. Größenspektrum der Kondensationskeime

Folgende Überlegungen liefern Informationen über das Größenspektrum der aktivierten Kondensationskeime (nach (ZIT 2001)):
Am Anfang steigt Luft mit nicht gesättigtem Wasserdampf auf. Sobald Übersättigung erreicht ist, werden die größten Kondensationskeime aktiviert. Diese Kondensationskeime wachsen zu Wolkentropfen heran. Dabei wird Wasserdampf verbraucht und die Übersättigung reduziert. Der weitere Aufstieg sorgt für eine Vergrößerung der Übersättigung, so dass auch etwas kleinere Kondensationskeime aktiviert werden, die wiederum zu Wolkentropfen anwachsen und zu einer Reduktion der Übersättigung führen. Nach einem gewissen Anstieg wird ein Gleichgewichtszustand zwischen der durch das Aufsteigen der Luft hervorgerufenen Übersättigung und dem Verbrauch von Wasserdampf für das weitere Anwachsen der aktivierten Kondensationskeime eintreten. Jetzt werden keine weiteren Kondensationskeime mehr aktiviert. Die Anzahl der Kondensationskeime liegt bei 104 bis 105 Keimen pro cm^3. Davon werden wenige, nur 100 bis einige 100 pro cm^3, aktiviert. Die Anzahl der aktivierten Keime entspricht auch in etwa der Anzahl der Wolkentropfen.

3.1.4. Tropfenwachstum durch Kondensation

Abbildung 3.2 zeigt, welches Größenwachstum erforderlich ist, um aus einem Kondensationskeim einen Wolkentropfen und schließlich einen Regentropfen zu erzeugen. Der typische Radius eines Kondensationskeims ist 0,1 μm und der Radius eines kleinen Regentropfes ist 1000 μm. Während des Wachstums muss sich daher der Radius im Verhältnis 1:104 vergrößern. Die Masse ist proportional der dritten Potenz des Radius, so dass eine Massenvergrößerung von 1:1012 bei der Umwandlung eines Kondensationskeimes zu einem Regentropfen auftreten muss. Bei diesen Änderungen der Größenordnung ist verständlich, dass die Wachstumsgeschwindigkeit eine sehr große Rolle spielt.

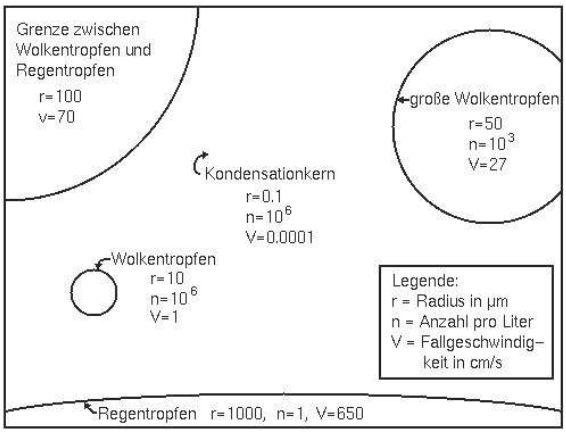


Abbildung 3.2.: Größenordnung der Elemente, die in der Wolkenphysik eine Rolle spielen. Die Abbildung zeigt typische Größen, Konzentrationen und Fallgeschwindigkeiten von Kondensationskeimen, Wolkentropfen und Regentropfen (ZIT 2001).

Der Kondensationsvorgang läßt sich wie folgt beschreiben:
An dem Kondensationskeim kondensiert eine bestimmte Menge Wasserdampf. Dabei wird Verdampfungswärme frei und durch die Kondensation wird der Umgebung Wasserdampf entzogen. Die Umgebung des Kondensationskeimes wird trockener. Durch die freiwerdende Kondensationswärme wird der Tropfen erwärmt. Zum Ausgleich muss aus der Umgebung des Tropfens ein Wasserdampftransport in die Nähe des Tropfens und ein Wärmetransport vom Tropfen weg in die Umgebung des Tropfens erfolgen. Nach einer gewissen Zeit wird sich ein stationärer Zustand eingestellt haben. Die Änderung des Tropfensradius mit der Zeit ist dann durch Gleichung 3.1 gegeben:

$$r\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{S-1}{f(T,p)} \approx const. \tag{3.1}$$

S ist die Übersättigung, T ist die Temperatur, p ist der Luftdruck und t die Zeit. Die rechte Seite der Gleichung kann als Konstante C betrachtet werden. Die Integration der Differentialgleichung liefert dann:

$$r(t) = \sqrt{r_0^2 + 2 \cdot C \cdot t} \tag{3.2}$$

Der Tropfenradius wächst mit der Wurzel aus der Zeit, d.h. sein Wachstum nimmt mit der Zeit ab.

r [μm]	t_1 [h:min:s]	t_2 [h:min:s]
2	0:00:15	0:00:57
5	0:02:00	0:07:36
10	0:08:15	0:31:21
15	0:18:40	1:10:56
20	0:33:15	2:06:21
30	1:14:55	4:44:42

Tabelle 3.1.: Wachstum von Tropfen durch Kondensationn (ZIT 2001)

Tabelle 3.1 zeigt das Wachstum der Tropfen in Abhängigkeit von der Zeit. Die Zeit wurde nach Gleichung 3.2 berechnet. Der Radius des Anfangstropfens war 1 μm. Die beiden Spalten t_1 und t_2 gehören zu einer Übersättigung von $S-1 = 0{,}1$ % und $f(T,p) = 10^{10}$ s m^{-2} bzw. $S-1 = 0{,}05$ % und f(T, p) $= 9 \cdot 10^{10}$ s m^{-2}. Mit diesen Zahlen sind die Extremwerte der Übersättigung $S-1$ und der Funktion f berücksichtigt worden. Unter günstigsten Bedingungen vergehen 1 Stunde und 14 Minuten, bis aus einem Tropfen von 1 μm ein Tropfen von 30 μm geworden ist. Ein Tropfen von 30 μm ist noch keinesfalls ein Regentropfen. Die Fallgeschwindigkeit dieses Tropfens ist allerdings schon so groß, dass er nach kurzer Zeit aus der Wolke in den ungesättigten Bereich gefallen ist und dort verdunsten wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Tropfen durch Kondensation ist zu klein, als dass Niederschlag entstehen könnte.

3.1.5. Tropfengrößenverteilung

Abbildung 3.3 zeigt die Berechnung des Tropfenwachstums durch Kondensation für ein Luftpaket, das mit einer Vertikalgeschwindigkeit von 60 cm/s aufsteigt. Es wurde angenommen, dass 500 aktivierte Kondensationskeime in einem cm^3 Luft vorhanden sind. i ist die Anzahl der Ionen, in die das Salz in der Lösung dissoziiert ist, m ist die Masse des Salzes und M$_s$ ist das Mol-Volumen des Salzes.
Nur Tropfen, die einen Radius von mehr 0,2 μm haben, wachsen im Laufe der Zeit. Das Wachstum der kleineren Tropfen ist von 10 bis 100 s beträchtlich intensiver als das Wachstum der am Anfang größeren Tropfen (1,5 μm). Nach 100 s haben nahezu alle Tropfen eine Größe von 5 μm erreicht. Diese theoretische Berechnung liefert eine monodisperse Verteilung, d.h. es gibt nahezu nur eine Tropfengröße. Wenn in einer Wolke Tropfen durch Kondensation entstehen, dann müßte eine Messung des Tropfenspektrums eine ähnliche Verteilung zeigen.

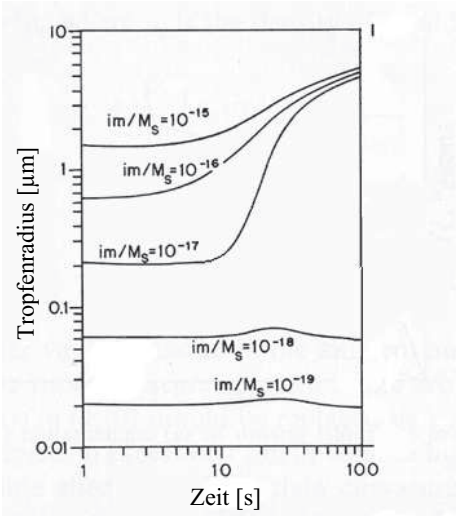


Abbildung 3.3.: Berechnung des Tropfenwachstums durch Kondensation für ein Luftpaket, das mit 60 cm/s in die Atmosphäre aufsteigt. Die Anzahl der aktivierten Kondensationskeime beträgt 500 cm^{-3}. Der Tropfenradius (in μm) ist über der Zeit (in s) aufgetragen. im/M_s: Anzahl der Mole des Salzes pro Tropfen (ZIT 2001).

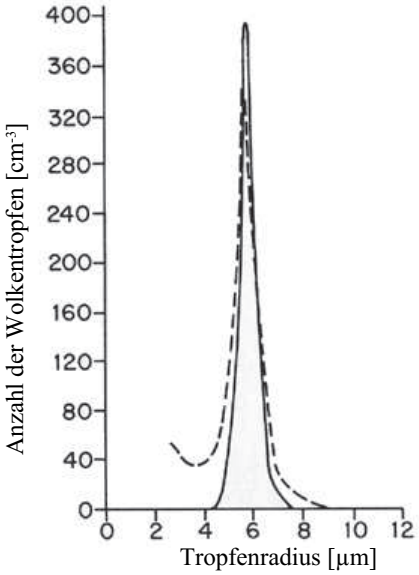


Abbildung 3.4.: Vergleich der Tropfengrößenverteilung, beobachtet oberhalb der Wolkenuntergrenze in einer warmen Cumuluswolke (gestrichelte Linie) und der berechneten Tropfengrößenverteilung, unter der Annahme, dass lediglich Kondensation zum Wachstum der Tropfen beiträgt (durchgezogene Linie) (ZIT 2001).

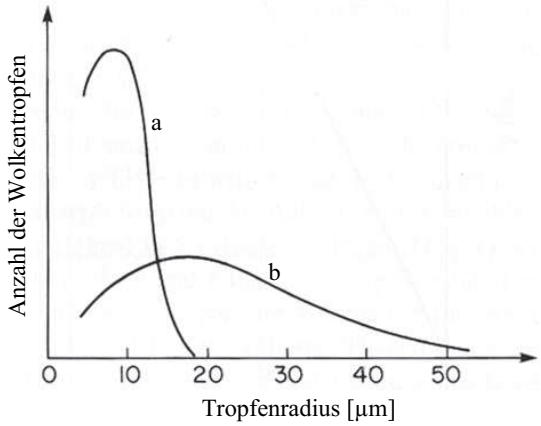


Abbildung 3.5.: Vereinfachte, typische Tropfengrößenverteilungen für (a) eine Wolke mit einem schmalen Tropfenspektrum (z.B. eine Schönwetter-Cumuluswolke oder eine dünne Schicht von Alto-Cumulus- oder Alto-Stratus-Wolken) und (b) für eine Wolke mit einem breiten Spektrum (z.B. große Cumuli-, Cumulo-Nimbus- und Nimbus-Stratos-Wolken). Die gesamte Anzahl der Tropfen ist normalerweise größer für die Wolken (a) mit einigen 100/cm^3 als für (b) mit weniger als 100/cm^3 (ZIT 2001).

Die Abbildung 3.4 zeigt, dass im unteren Wolkenbereich eine gute Übereinstimmung vorhanden ist. In Abbildung 8.5 ist ganz allgemein die Partikelgrößenverteilung von Wolkentropfen für verschiedene Arten von Wolken dargestellt. Dabei ist auffallend, dass die Verteilungen außerordentlich breit sind.
Beide Untersuchungsergebnisse (die zu kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten der Tropfen und die zu schmale Tropfengrößenverteilung) zeigen, dass neben der Kondensation noch andere Mechanismen bei der Niederschlagsbildung wirksam sein müssen.

3.1.6. Kollision und Koagulation

Kollisionen zwischen Tropfen treten besonders dann auf, wenn die Tropfen eine unterschiedliche Fallgeschwindigkeit haben. Aus der Annahme, dass Schwerkraft und Reibungskraft beim fallenden Tropfen im Gleichgewicht sind, kann bei laminarer Umströmung eine Gleichgewichtsgeschwindigkeit für den Tropfen berechnet werden. Die Annahme einer laminaren Umströmung ist allerdings nur bis zu einem Tropfenradius von 20 μm gültig.
Das Ergebnis aus Berechnungen und experimentellen Untersuchungen bei (ZIT 2001) zeigt, dass große Tropfen schneller als kleine Tropfen fallen. Daher kommt es häufig zu einem Zusammenstoß zwischen kleinen und großen Tropfen. Bei diesen Zusammenstößen kann es zu einem Verschmelzen der beiden Tropfen (Koagulation) kommen, wodurch die großen Tropfen weiter wachsen.
Der Zusammenhang zwischen der Masse und dem Radius des Tropfens ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$m = \frac{4}{3}\pi \cdot R^3 \cdot \rho_W \tag{3.3}$$

wobei R der Radius des Tropfens und ρ_W die Dichte des Wassers ist. Damit lässt sich die Änderung des Radius eines großen Tropfens berechnen.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{E \cdot \omega}{4 \cdot \rho_W} \left(1 + \frac{2r}{R}\right)^2 \cdot (\tilde{\nu} - \nu) \tag{3.4}$$

In Gleichung 3.4 ist ω der Wassergehalt der Wolke, ρ_W die Dichte des Wassers, r der Radius, ν die Fallgeschwindigkeit des kleinen und R der Radius des großen Tropfens, mit einer Fallgeschwindigkeit von $\tilde{\nu}$. E ist die effektive Koagulation. Für Tropfenradien $R < 20$ μm ist die effektive Koagulation E nahezu gleich 0 und für R > 20 μm ist sie etwa 1 (ZIT 2001).
Wenn der Radius des großen Tropfens sehr viel größer als der des kleinen Tropfens ist und die Fallgeschwindigkeit des großen Tropfens ebenfalls sehr viel größer ist als die des kleinen Tropfens, dann vereinfacht sich Gleichung 3.4 zu folgender Beziehung:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{E \cdot \omega \cdot \tilde{\nu}}{4 \cdot \rho_W} \tag{3.5}$$

Wenn angenommen wird, dass $\tilde{\nu} = R \cdot C$ ist (C ist eine Konstante), dann ist:

$$d \log R = C dt \tag{3.6}$$

Durch Integration erhält man:

$$R = e^{Ct} \tag{3.7}$$

Aus Gleichung 3.7 wird ersichtlich, dass der Radius mit der Zeit exponentiell zunimmt.

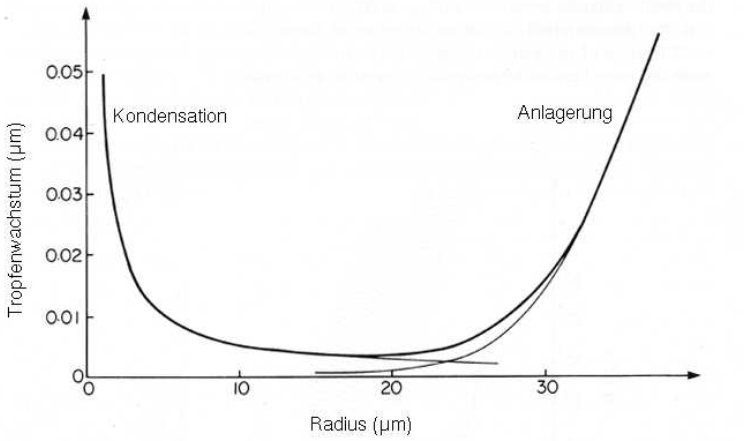


Abbildung 3.6.: Wachstum durch Kondensation und Koagulation. Die Wachstumsrate $\frac{dR}{dt}$ ist in μm/s über dem Tropfenradius in μm aufgetragen. Die linke Linie zeigt das Wachstum eines Tropfens, wenn nur Kondensation zugelassen wird. Die rechte Linie zeigt das Tropfenwachstum durch Koagulation.

Abbildung 3.6 zeigt den kombinierten Effekt von Kondensation und Koagulation. Das Wachstum durch Kondensation wurde mit dem Funktionswert $f(T, p) = 10^{10}$ s m^{-2} und einer Übersättigung $S - 1 = 0{,}05$ % berechnet . Für das Tropfenwachstum durch Koagulation wurde die Annahme gemacht, dass der Tropfen durch eine Wolke mit kleinen Tropfen des Radius 10 μm fällt (ZIT 2001).
Bei kleinen Tropfen überwiegt die Kondensation, bei großen Tropfen die Koagulation. Bei einer Tropfengröße zwischen 10 und 20 μm ist die Wachstumsrate besonders klein. Wie tief dieses Minimum tatsächlich liegt wird zur Zeit noch diskutiert. Das Minimum bestimmt jedoch als eine Art Engpaß das Tropfenwachstum, denn durch die Zone des Minimums müssen alle Partikel hindurch. Tropfen mit einem Radius größer als 1 mm können beim Zusammenstoß mit kleineren Tröpfchen zerspringen.
Die Entstehung des Regens aus warmen Wolken (z.B. Wolken in den Tropen oder Subtropen), die die Nullgrad-Grenze nicht erreichen, kann durch den Koagulationsmechanismus erklärt werden.

3.1.7. Eiswolken

In der Atmosphäre können sich auf vier verschiedene Arten Eiswolken bilden:

Spontanes Gefrieren:
: Wassertropfen ohne Fremdkörper gefrieren spontan bei Temperaturen um -40 ℃. Der Vorgang ähnelt dem der Tropfenbildung bei Kondensation. Zuerst bildet sich ein embryonaler Eiskristall. Sobald dieser Eiskristall einen bestimmten Radius überschritten hat, wächst er kontinuierlich weiter. Dieser kritische Radius entsteht durch zufällige Zusammenballung einer ausreichenden Anzahl von Molekülen. Die Wahrscheinlichkeit solcher Anhäufungen nimmt mit abnehmender Temperatur zu und damit auch die Wahrscheinlichkeit des spontanen Gefrierens.

Heterogenes Gefrieren:
: Enthält ein Wassertröpfchen geeignete Fremdkörper (Gefrierkeime), so erfolgt die Eisbildung an diesen Keimen. Dieser Vorgang erfolgt schon bei beträchtlich höheren Temperaturen ($<$ -10 ℃).

Kontaktgefrieren:
: In diesem Falle ist der Gefrierkeim nicht im Tropfen enthalten, sondern kommt von außen in Kontakt mit einem Wassertropfen. Auch in diesem Falle gefriert der Wassertropfen und es scheint so zu sein, dass dieses auch bei höheren Temperaturen (bis -5 ℃) möglich ist.

Sublimation oder Deposition an Eiskeimen:
: Für die Sublimation oder Deposition an Eiskeimen sind eine Übersättigung bezüglich Eis und ausreichend tiefe Temperaturen notwendig.

3.1.7.1. Natur der Eiskeime

Eiskeime sind Partikel mit Molekülabmessungen und einer hexagonalen kristallographischen Struktur, ähnlich der des Eises. Sie sind meist nicht wasserlöslich. Häufig sind es anorganische Partikel, wie z.B. Lehmkörner. Man hat auch Glimmer gefunden, und bei der künstlichen Niederschlagserzeugung hat sich gezeigt, dass Silberjodid ein ausgezeichneter Eiskeim ist (ZIT 2001).

3.1.7.2. Anzahl der Eiskeime

In Abbildung 3.7 ist die Anzahl der Eiskeime in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Bei einer Lufttemperatur von -20 ℃ ist z.B. etwa 1 Eiskeim pro Liter vorhanden. Da die Anzahl der Aerosolpartikel mehrere Größenordnungen größer ist, sind nur wenige der Aerosolpartikel Eiskeime. Die Anzahl der Eiskeime nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Bei einer Temperatur von -25 ℃ sind im Mittel bereits 103 Eiskeime pro Liter vorhanden.

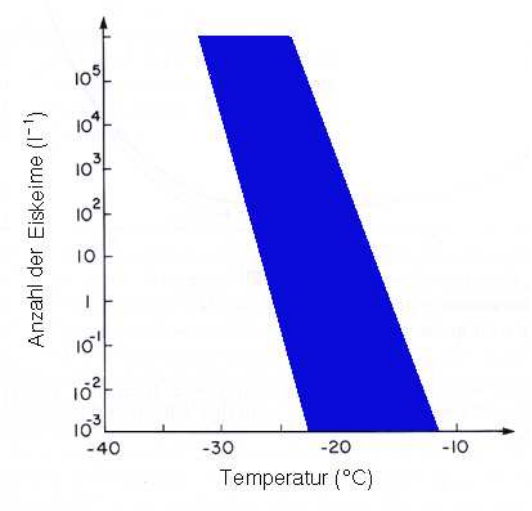


Abbildung 3.7.: Eiskeime in der Atmosphäre. N = Anzahl der Partikel pro Liter (l); t = Temperatur, bei der die Eiskeime beobachtet werden (in ℃). Die Konzentration varriiert beträchtlich mit der Zeit und dem Ort (ZIT 2001).

3.1.7.3. Niederschlagsbildung über die Eisphase

Die Niederschlagsbildung über die Eisphase dominiert in mittleren und höheren Breiten. Dieser Vorgang wird auch als Bergeron-Findeisen-Prozeß bezeichnet. Nach Abbildung 3.7 befindet sich in einer Wolke, die eine Temperatur zwischen -15 und -20 ℃ hat, mindestens ein Eiskeim pro Liter. In einer derartigen Wolke besteht im allgemeinen eine Wasserdampfsättigung bezogen auf die Wassertropfen, d.h. es liegt eine Übersättigung von 10 - 30 % in Bezug auf die wenigen Eiskristalle vor. Diese Übersättigung sorgt dafür, dass die Eiskristalle wachsen.
Durch das Wachsen der Eiskristalle wird Wasserdampf verbraucht. Ein Verbrauch an Wasserdampf bedeutet, dass die Luft in der Nähe der Eiskristalle, in Bezug auf die dort auch vorhandenen Wassertropfen, nicht mehr gesättigt ist. Die Wassertropfen beginnen zu verdunsten bis die Wasserdampfsättigung in Bezug auf die Wassertropfen wieder vorhanden ist. Dadurch wird die Übersättigung in Bezug auf die Eiskristalle wieder hergestellt und die Eiskristalle können weiter wachsen.

Abbildung 3.8 zeigt Aufnahmen des Bergeron-Findeisen-Prozesses nach (ZIT 2001). Darin sind links oben zur Zeit t = 0 in der Mitte zwei dunkle Eiskristalle zu erkennen. Sie sind umgeben von einer großen Anzahl unterkühlter Wassertropfen. Rechts daneben der gleiche Bildausschnitt 15 s später. In der näheren Umgebung der Eiskristalle sind die unterkühlten Wassertropfen verschwunden. Die Eiskristalle sind gewachsen. Links unten wieder derselbe Bildausschnitt nach 45 s. Nur noch am Rande des Bildausschnitts sind unterkühlte Wassertropfen vorhanden, wobei die Eiskristalle weiter gewachsen sind. Nach 75 s (Bild rechts unten) sind drei große Eiskristalle zu erkennen. Die unterkühlten Wassertröpfchen sind verschwunden. Das Wachstum der Eiskristalle in einer unterkühlten Wasserwolke erfolgt sehr schnell.

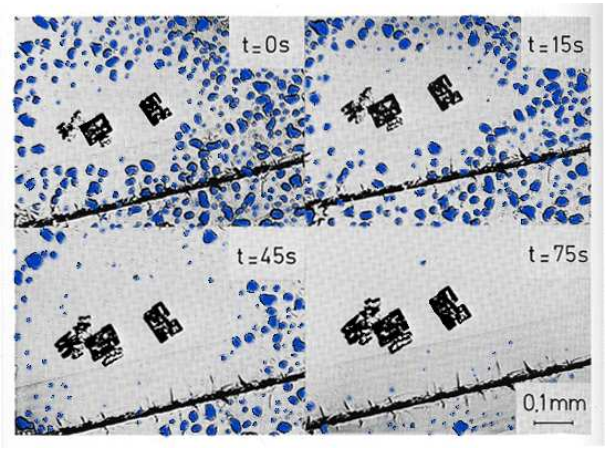


Abbildung 3.8.: Bergeron - Findeisen - Prozess. Die Abbildungen zeigen das Wachstum von Eiskristallen bei einer Temperatur von -12 ℃(ZIT 2001).

Wenn die Eiskristalle einen Durchmesser von 1 mm erreicht haben, erreichen sie eine Fallgeschwindigkeit von etwa 50 cm/s. Dadurch kommt es häufig zu einem Kontakt mit einem unterkühlten Wassertropfen, die bei dieser Berührung spontan gefriert. Die weitere Wachstumsrate der Eiskristalle hängt daher von drei Parametern ab:

1. Wassergehalt der Wolke
2. Wolkendicke
3. Auftrieb in der Wolke

Liegt die 0 ℃ Isotherme in der Wolke, so kann der Niederschlag auf dem Wege zur Erdoberfläche auftauen und diese als Regen erreichen.

3.1.7.4. Entstehung der Eiskristalle

Eiskristalle entstehen durch Sublimation von Wasserdampf an Eiskeimen. Sie kommen dabei in verschiedenen hexagonalen Kristallen vor.
Ihr Erscheinungsbild hängt jedoch von der Temperatur und der Wasserdampfsättigung ab, bei der sie entstanden sind.

3.1.8. Schnee

Schnee ist ein Aggregat von Eiskristallen. Schneeflocken bestehen aus einer sehr großen Anzahl von einzelnen Eiskristallen.

3.1.9. Graupel

Lagern sich an fallenden Eiskristallen unterkühlte Wassertropfen unter spontanem Gefrieren an, so bilden sich sehr viele Lufteinschlüsse. Durch die Lufteinschlüsse erscheinen Graupelkörner meist milchig-weiß.

3.1.10. Hagel

Hagelkörner entstehen aus Graupelkörnern oder gefrorenen Wassertropfen im Aufwind einer Gewitterwolke.
In Abbildung 3.9 sind Querschnitte durch zwei Hagelkörner dargestellt. Auf dem linken Bild ist der schalenförmigen Aufbau des Eiskristalls deutlich zu erkennen.

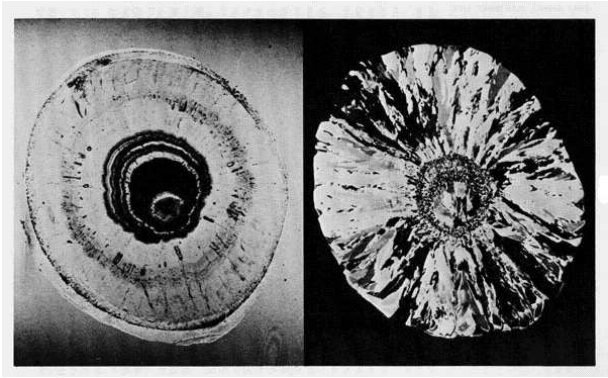


Abbildung 3.9.: Querschnitte durch Hagelkörner (ZIT 2001).

Hagel entsteht durch einen schichtförmigen Aufbau mit einzelnen Kugelschalen von durchsichtigem und durch Lufteinschlüsse undurchsichtigem Eis. Die durchsichtige Schale entsteht, wenn die Anzahl der unterkühlten Wassertropfen, die aufgenommen werden und dabei spontan gefrieren, so groß ist, dass die freiwerdende Gefrierwärme die Oberflächentemperatur des Hagelkorns auf Null Grad anwachsen läßt. Es bildet sich vorübergehend eine Wasserschicht. Die Lufteinschlüsse können entweichen und beim anschließenden Gefrieren bildet sich eine durchsichtige Kugelschale.
Der schichtförmige Aufbau des Hagelkristalls kann jedoch auch folgendermaßen erklärt werden: In einer Gewitterwolke gibt es einerseits Zonen mit sehr starker Aufwärtsbewegung, andererseits aber auch Zonen, in denen Abwärtsbewegungen vorherrschen. Befindet sich ein Hagelkorn in einem Aufwindbereich, so wird es in der Wolke nach oben getragen und wächst dabei durch die Aufnahme unterkühlter Wassertropfen. Verlässt es den Aufwindbereich und erreicht eine Abwindzone, oder fällt das Hagelkorn aufgrund seiner Masse in der Wolke nach unten, so wird es auf dem Weg nach unten durch die Aufnahme unterkühlter Wassertropfen ebenfalls wachsen. In dem Moment, in dem das Hagelkorn die Nullgradgrenze passiert, beginnt die Oberfläche aufzutauen. Es bildet sich eine Kugelschale aus flüssigem Wasser. Gelangt dieses Hagelkorn jetzt wiederum in eine Aufwindzone, so wird diese Wasserhaut bei Temperaturen unter 0 ℃ gefrieren. Wiederholt sich dieser Vorgang mehrmals, so bilden sich mehrere Schichten von durchsichtigem und undurchsichtigem Eis im Hagelkorn.

3.2. Wolkenklassifikation

Wolken werden nach der Höhe ihrer Untergrenze in hohe, mittelhohe und tiefe Wolken unterteilt (ZIT 2001).

3.2.1. Hohe Wolken

Hohe Wolken bestehen aus Eiskristallen. Ihre Untergrenze liegt bei 6000 m. Es gibt drei große Gruppen:

Cirrus (Federwolke)
: Wolken in Form von Fäden, Bändern oder fasrigen Flecken.

Cirrocumulus (Feine Schäfchenwolken) Kleine weiße Ballen in Reihen. Sie gelten als ein Anzeichen von Wetteränderung.

Cirrostratus Weitgehend strukturloser weißer Schleier. Im Cirrostratus entstehen sehr schöne optische Erscheinungen (Halo).

3.2.2. Mittelhohe Wolken

Bei den mittelhohen Wolken handelt es sich um unterkühlte Wasserwolken. Die Untergrenze der Wolken liegt zwischen 2000 und 6000 m. Bei den mittelhohen Wolken können zwei Gruppen unterschieden werden:

Altocumulus
: Große Schäfchenwolken (Wogenwolken).

Altostratus
: Strukturlose dichte Wolken.

3.2.3. Tiefe Wolken

Bei den tiefen Wolken werden zwei Gruppen unterschieden: die Gruppe der *Schichtwolken* und die der *Cumuluswolken*.

3.2.3.1. Schichtwolken

Stratocumulus
: Häufig in Reihen organisierte Wolkenballen.

Stratus
: Strukturlose niedrige Schichtwolke (Hochnebel). Aus dieser Wolke kann Nieselregen fallen.

Nimbostratus
: Mächtige dunkle Wolkenschicht. Die Untergrenze ist häufig nicht erkennbar, da Wolkenfetzen sie verdecken. Aus Nimbostratus fällt anhaltend Regen und Schnee.

3.2.3.2. Cumuluswolken

Cumuluswolken sind im Gegensatz zu Schichtwolken horizontal wenig ausgedehnte Wolkengebilde. Je nach vertikaler Erstreckung und Wetterwirksamkeit unterscheidet man:

Cumulus humilis
: Niedrige Haufenwolke

Cumulus mediocris
: Haufenwolke von mittlerer Größe

Cumulus congestus
: Aufgetürmte Haufenwolke

Cumulonimbus
: Gewitter- oder Schauerwolke

Aus den beiden letztgenannten Wolken kann Niederschlag fallen und zur Erde gelangen. Cumulonimbus ist die typische Gewitterwolke.

3.3. Wolkenparameter

Die Anzahl der Wolkentropfen beträgt im Mittel 200 cm^{-3}. Bei Cumuluswolken sind es 350 cm^{-3}, bei Nimbostratuswolken 250 cm^{-3}. Der Radius der Wolkentropfen ist im Mittel 10 μm. Bei Cumuluswolken sind es 15 – 20 μm, bei Nimbostratuswolken 15 μm und bei Cumulonimbus 40 μm (ZIT 2001).
Der Flüssigwassergehalt der Wolken liegt bei 1 g/m^3 oder weniger. Bei Cumulonimbus kann der Flüssigwassergehalt 5 g/m^3 erreichen (ZIT 2001).

3.4. Geographische Verteilung der Bewölkung

Entsprechend dem Bildungsmechanismus tritt Bewölkung häufig und mit großen Bedeckungsgraden in Gegenden mit bevorzugt aufwärtsgerichteten Luftströmungen auf. In Gebieten relativ niedrigen Luftdruckes wird bei ausreichendem Wasserdampfgehalt (z.B. nasser Boden oder eine Meeresoberfläche als Wasserdampfquelle) der Bedeckungsgrad besonders hoch sein (äquatorielle Tiefdruckrinne, Islandtief). Absteigende Luft in den großen stationären Hochdruckgebieten niedriger Breiten und geringe Bodenfeuchtigkeit in den Wüstengebieten sorgen für Wolkenauflösung bzw. verhindern ihre Entstehung. Im Luv der Gebirge ist der Bedeckungsgrad wegen des im allgemeinen bevorzugten Westwindes an den Westhängen höher als normal (ZIT 2001).

3.5. Geographische Verteilung des Niederschlages

In Gebieten mit hohem Bedeckungsgrad und mit Wolken, deren Wassergehalt groß ist (hohe Lufttemperatur über feuchtem Untergrund und bevorzugt aufsteigende Luftbewegungen), ist auch die Niederschlagsmenge im Jahr groß. Im Bereich des thermischen Äquators, fällt auch am meisten Niederschlag (Ballschmiter, 1992). Einen sehr großen Einfluß auf die Niederschlagsmenge hat die Orientierung von Gebirgszügen relativ zur vorherrschenden Windrichtung, besonders wenn mit diesen Luftströmungen feuchte Luftmassen herangeführt werden. In Europa beträgt die jährliche Niederschlagsmenge 600 mm. Es treten aber sehr große räumliche Unterschiede auf. Die höchste Niederschlagssumme auf der Erde betrug im 70-jährigen Mittel 11020 mm im Jahr; sie wurde in Cherrapunjie (Khasi-Berge in Assam/Indien) gemessen (ZIT 2001).

4. Verwendete Methoden, Geräte und Chemikalien

4.1. Organonitrate als Referenzverbindungen

Da die Verbindungsklasse der Organonitrate eine Vielzahl möglicher Verbindungen enthält und nur wenige als Reinsubstanzen käuflich sind, müssen sie durch Synthesen selbst hergestellt werden. Durch eine Reihe von Arbeiten, die in der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie, angefertigt wurden (Schneider, 1996; Fischer, 1999; Kastler, 1999), lagen Standardlösungen von Mono-, Keto-, Di- und Hydroxyalkylnitratlösungen vor, deren Gehalte vor Beginn der praktischen Arbeiten zuerst mittels HRGC-FID quantifiziert werden mussten.

4.1.1. Das Konzept des Molaren Response

Um die Gehalte von Lösungen, die durch Einwiegen erhalten wurden, zu bestimmen, muss auf Referenzverbindungen zurückgegriffen werden, die als Reinsubstanzen vorliegen und somit in quantitativen Standardlösungen zugänglich sind. Diese Referenzverbindungen müssen eine chemische Ähnlichkeit zu den zu bestimmenden Organonitraten aufweisen, damit Gehalte der Referenzverbindungen mit den unbekannten Gehalten der Organonitratlösungen korreliert werden können.
Die Quantifizierung der Organonitratlösungen über Referenzverbindungen folgt dem Konzept des molaren Resposes des Flammenionisationsdetektors (FID) (Schimmel u. a.; Krupcik u. a., 1993; Wiedmann, 1995), wonach der molare Response M_{R_x} (siehe Gleichung 4.1) einer zu bestimmenden Verbindung x, dem molaren Response der entsprechenden Referenzverbindung M_{R_S} entspricht.

$$M_{R_x} = \frac{A_x}{n_x} = \frac{A_x \cdot M_x}{m_x} = M_{R_S} \tag{4.1}$$

In Gleichung 4.1 entspricht M_{R_x} dem molaren Response der Verbindung x, A_x der durch die Masse m_x der Verbindung x erzeugten Fläche und M_x der Molmasse der Verbindung x.
Durch Gleichsetzen des molaren Response der bestimmten Referenzverbindung mit dem molaren Response des zu bestimmenden Organonitrates, kann nach Gleichung 4.2 die Stoffmenge der Oragnonitrate im injizierten Volumen (V_i) berechnet werden und daraus

dann wiederum gemäß Gleichung 4.3 über die Molmasse der Analyten deren Konzentration (c_x).

$$n_x = \frac{A_x}{M_{R_S}} = \frac{A_x \cdot m_S}{A_S \cdot M_S} \tag{4.2}$$

$$c_x = \frac{n_x}{M_x \cdot V_i} \tag{4.3}$$

Bei der Wahl der Referenzsubstanzen wurden Diole, Monoalkohole und Alkane in Betracht gezogen. Mit allen drei Verbindungsklassen wurde eine Quantifizierung durchgeführt. Diole und Monoalkohle berücksichtigen in ihrer chemischen Struktur die Bifunktionalität der Di- und Hydroxyalkylnitrate.
Die Quantifizierung über Diole gestaltete sich jedoch schwierig, da sie einen stark unterschiedlichen molaren Response am Flammenionistationsdetektor (FID) zeigten und deshalb für die Organonitratstandardbestimmung nicht berücksichtigt wurden.
Alkohole weisen gegenüber den Alkanen eine erhöhte Funktionalität auf und sind somit den zu bestimmenden Organonitraten ähnlicher als Alkane. Bei der Quantifizierung stellte sich jedoch heraus, dass sich die daraus ermittelten Werte nur unwesentlich unterschieden. Da bei den bisherigen Arbeiten n-Alkane verwendet wurden, wurden diese auch in dieser Arbeit zur Quantifizierung der Alkylmono-, Alkyldi- und Hydroxyalkylnitrate verwendet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Werte zu erhalten. Die Ketoalkylnitrate wurden durch die entsprechenden Ketone quantifiziert.

Alkylmononitrate	Alkyldinitrate	Ketoalkylnitrate	Hydroxyalkylnitrate
1C3	1,2C3	1O2C3	1OH2C3
2C3	1,3C3	2O1C4	2OH1C3
2M1C3	1,2C4	3O2C4	1OH2C4
1C4	1,3C4	2O1C5	2OH1C4
2M4C4	1,4C4	2O3C5	2OH3C4 (RR)
1C5	2,3C4	3O2C5	2OH3C4 (RS)
2C5	1,2C5	2O1C6	1OH2cyC5
3C5	1,4C5	2O3C6	1OH2cyC6
1C6	2,4C5 (RR/SS)	3O2C6	
1C8	2,4C5 (RS/SR)	4O3C6	
	1,2C6	2O3C7	
	1,5C6	3O2C7	
	2,5C6 (I)	3O4C7	
	2,5C6(II)	4O3C7	

Tabelle 4.1.: Übersicht über die als Referenzverbindungen für die Untersuchungen von Umweltproben in diese Arbeit verwendeten Organonitrate

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit untersuchten Organonitrate. Da eine Anreicherung in Niederschlagswässern durch wash out bzw. rain out nur für polare

Organonitrate zu erwarten ist, wurden bei der Gruppe der Alkylmononitrate kurzkettige Vertreter dieser Verbindungsklasse ausgesucht, bei denen die Anwesenheit der Nitrooxygruppe einen größeren Einfluss auf die Polarität des Moleküls hat, als es etwa bei längerkettigen Vertretern dieser Klasse der Fall ist. Bei den Alkyldinitraten wurde auf eine Lösung zurückgegriffen, die auch schon bei der Bestimmung der Hydroxyalkylnitraten in Luftproben eingesetzt wurde (Kastler, 1999).
Bei den Ketoalkylnitraten stellte sich im Laufe dieser Arbeit heraus, dass Ketoalkylnitrate mit terminaler Keto- und Carboxygruppe in Lösung nicht stabil sind und mit der Zeit durch Zersetztung gänzlich aus dem Standard verschwinden. Die Instabilität primärer Ketoalkylnitrate konnte auch schon in früheren Arbeiten (Kastler, 1999) beobachtet werden.
Die Quantifizierung der Proben wurde extern durchgeführt. Für die nachquantifizierten Organonitratstandardlösungen wurde ein Wägeprotokoll geführt, um Verdampfungsverluste durch Nachfüllen von Lösemittel ausgleichen zu können. Alle Standardlösungen wurden mit i-Oktan als Lösemittel angesetzt, da die Probenextrakte ebenfalls in diesem Lösemittel vorliegen. Durch den, im Vergleich zu anderen Lösemitteln, relativ hohen Siedepunkt des i-Oktans (99 ℃) kam es nur zu geringen Verdampfungsverlusten während des Arbeitens, was vor allem bei den HRGC-Messungen mit Autosampler von Vorteil war, da bei Vials, deren Septum angestochen war, auch nach längerem Stehen kaum Lösemittel verdunstete. Dadurch konnten gute Reproduzierbarkeiten bei der Erstellung der Kalibriergeraden erreicht werden.

Alkylmononitrat	Retentionszeit [Min.]	RRT
1C3	11,999	0,498
2C3	8,785	0,365
1M1C3	16,245	0,674
1C4	20,626	0,856
2M4C4	25,941	1,077
1C5	29,418	1,221
2C5	**24,088**	**1,000**
3C5	23,429	0,973
1C6	37,640	1,563
1C8	45,342	1,882

Tabelle 4.2.: Retentionszeiten und relative Retentionszeiten der untersuchten Alkylmononitrate auf der verwendeten CP SIL 19 Kapillare — Trennbedingungen MS1

Alkyldinitrat	Retentionszeit [Min.]	RRT
1,2C3	11,216	0,869
1,3C3	14,508	1,124
1,2C4	**12,910**	**1,000**
1,3C4	14,930	1,156
1,4C4	19,026	1,474
2,3C4	11,528	0,893
1,2C5	15,232	1,180
1,4C5	19,677	1,524
2,4C5 (RR/SS)	14,709	1,139
2,4C5 (RS/SR)	15,339	1,188
1,2C6	18,390	1,424
1,5C6	24,435	1,893
2,5C6 (I)	20,083	1,556
2,5C6(II)	20,426	1,582

Tabelle 4.3.: Retentionszeiten und relative Retentionszeiten der untersuchten Alkyldinitrate auf der verwendeten CP SIL 19 Kapillare — Trennbedingungen MS2

Ketoalkylnitrat	Retentionszeit [Min.]	RRT
3O2C4	10,565	0,546
2O3C5	14,400	0,745
3O2C5	15,143	0,783
3O2C6	19,963	1,032
4O3C6	**19,336**	**1,000**
2O3C7	25,173	1,302
3O2C7	25,825	1,336
3O4C7	24,508	1,267
4O3C7	24,359	1,260

Tabelle 4.4.: Retentionszeiten und relative Retentionszeiten der untersuchten Ketoalkylnitrate auf der verwendeten CP SIL 19 Kapillare — Trennbedingungen MS3

Hydroxyalkylnitrat	Retentionszeit [Min.]	RRT
2OH1C3	**12,014**	**1,000**
RR2OH3C4	13,742	1,144
1OH2C3/RS2OH3C4	14,291	1,190
1OH2C4	16,996	1,415
2OH1C4	19,254	1,603
1OH2CyC5	26,081	2,171
1OH2CyC6	32,115	2,673

Tabelle 4.5.: Retentionszeiten und relative Retentionszeiten der untersuchten Hydroxyalkylnitrate auf der verwendeten CP SIL 19 Kapillare — Trennbedingungen MS4

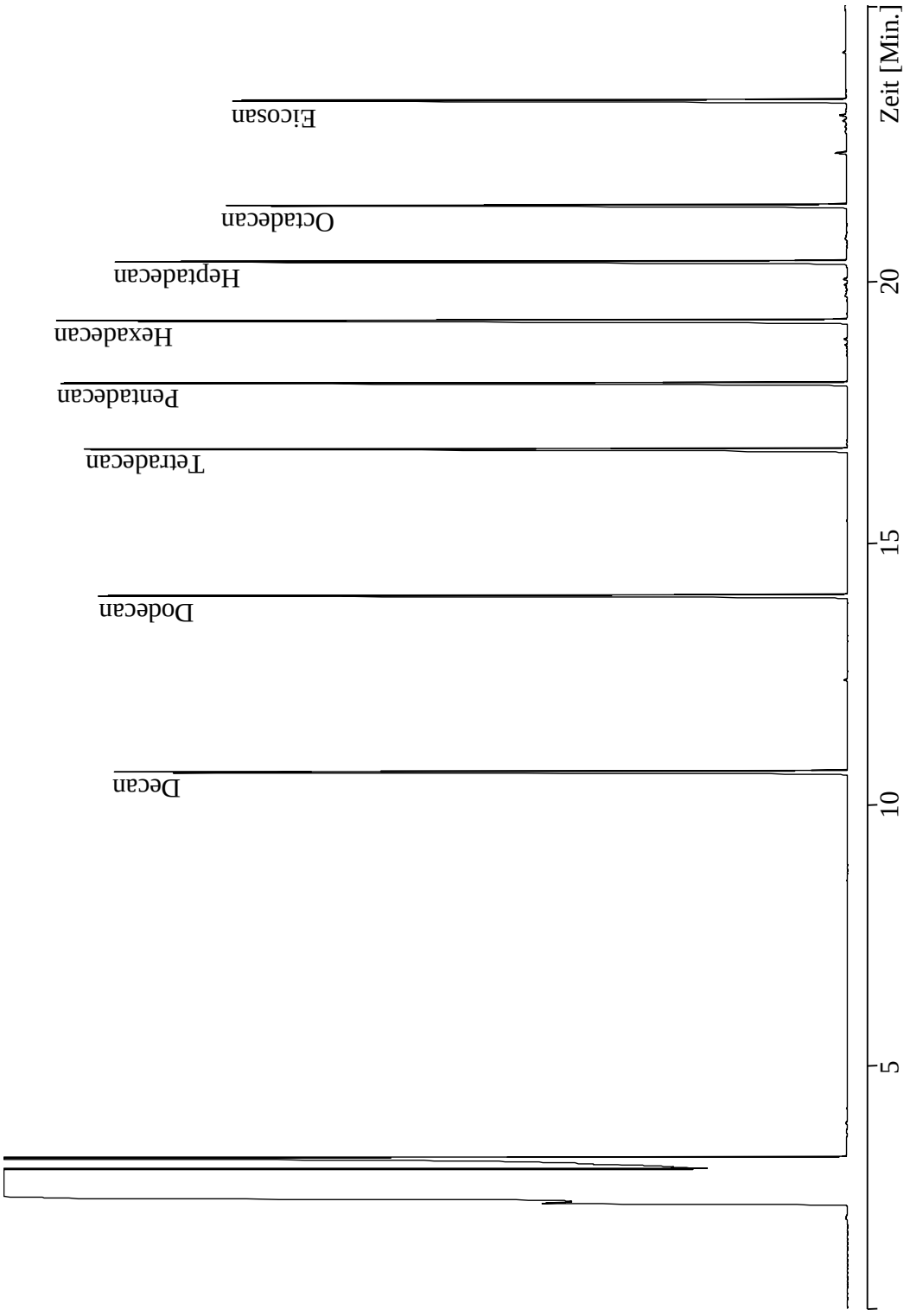


Abbildung 4.1.: HRGC-FID Chromatogramm der zur Quantifizierung der Alkylmono-, Alkyldi- und Hydroxyalkylnitratstandards verwendeten n-Alkane (CP SIL 19 FID – Trennbedingungen FID5)

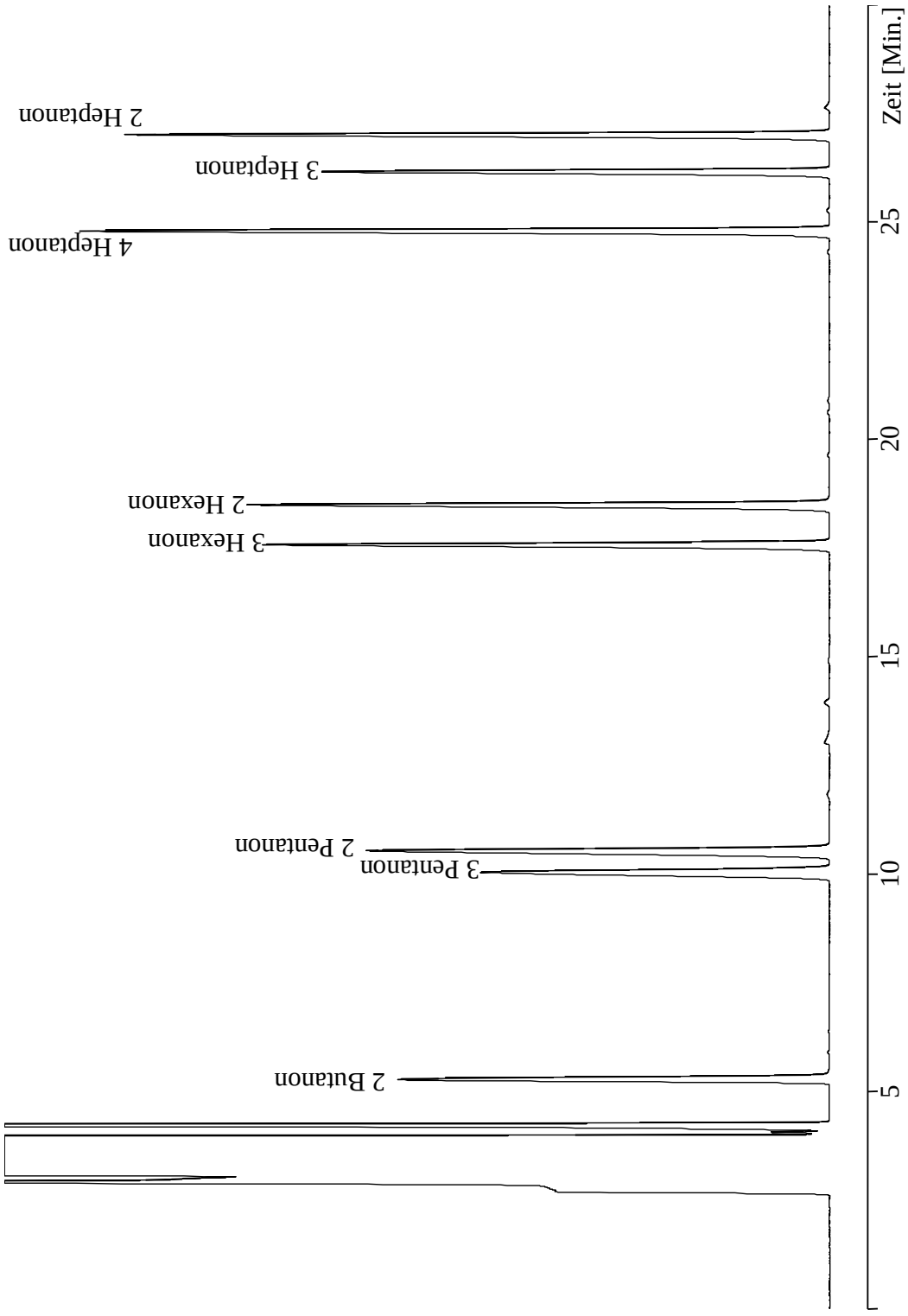


Abbildung 4.2.: HRGC-FID Chromatogramm des zur Quantifizierung des Ketoalkylnitratstandards verwendeten Ketone (CP SIL 19 FID – Trennbedingungen FID6)

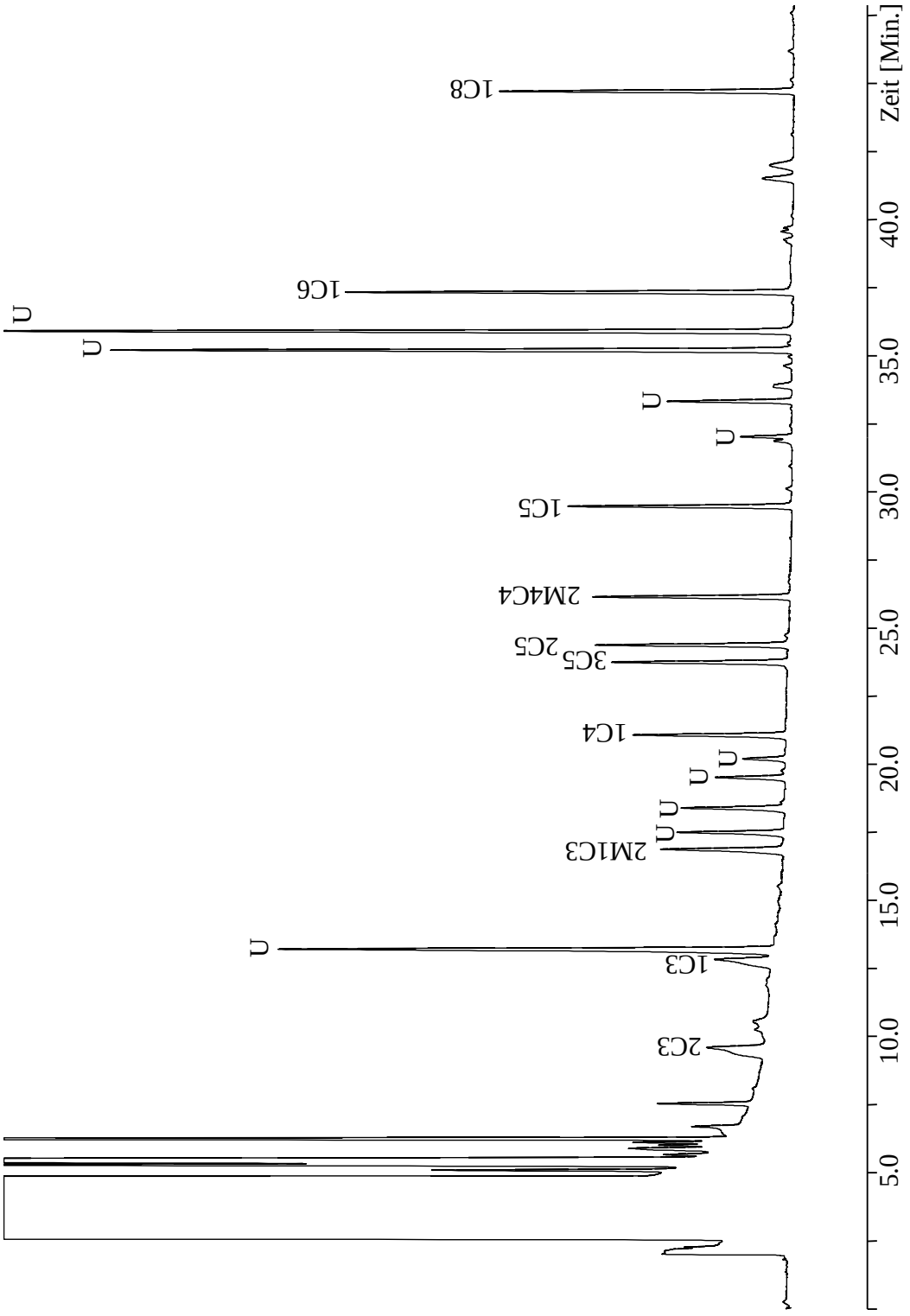


Abbildung 4.3.: HRGC-FID Chromatogramm des verwendeten Alkylmononitratstandards (CP SIL 19 FID – Trennbedingungen FID1)

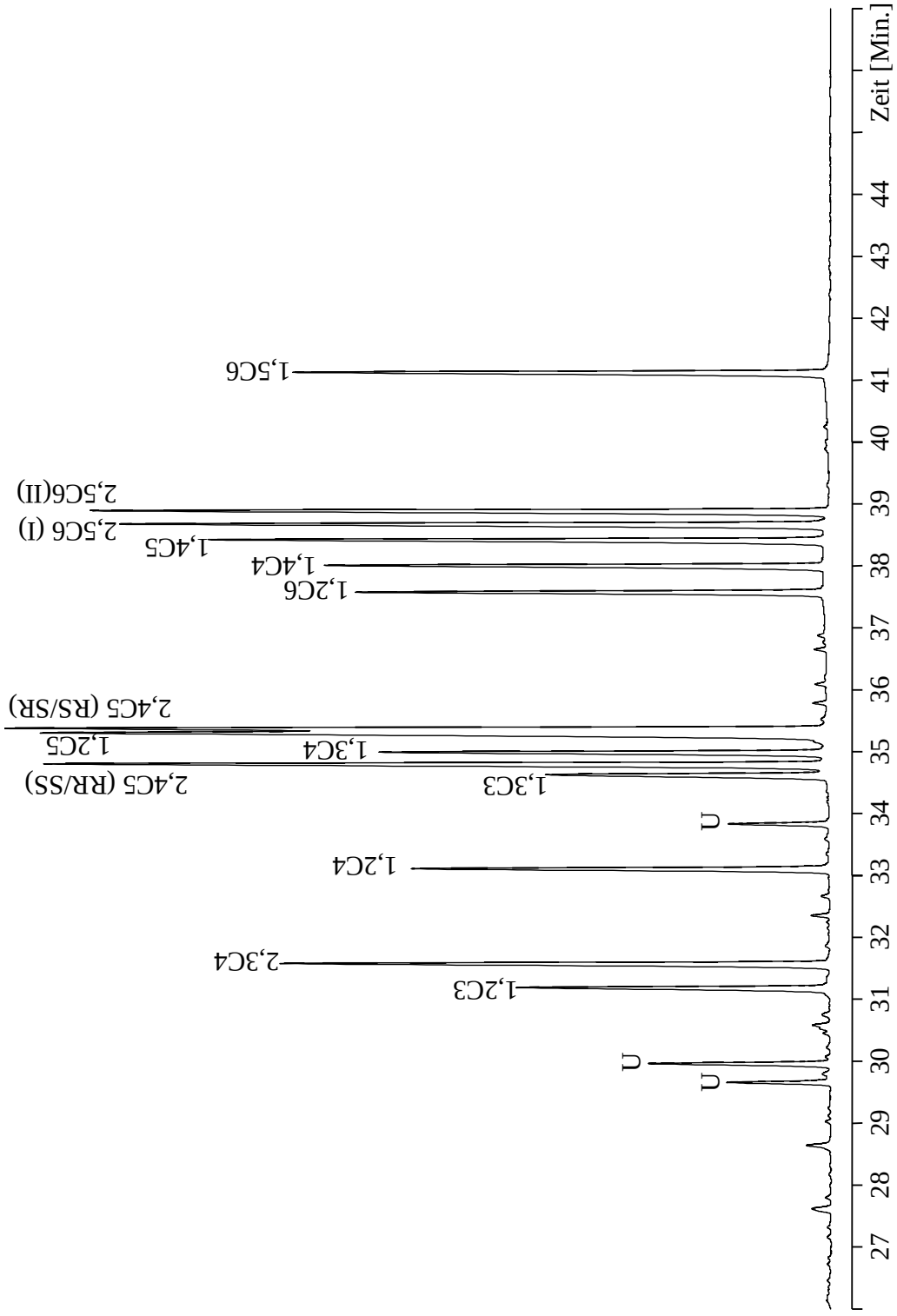


Abbildung 4.4.: HRGC-FID Chromatogramm des verwendeten Alkyldinitratstandards (CP SIL 19 FID – Trennbedingungen FID2)

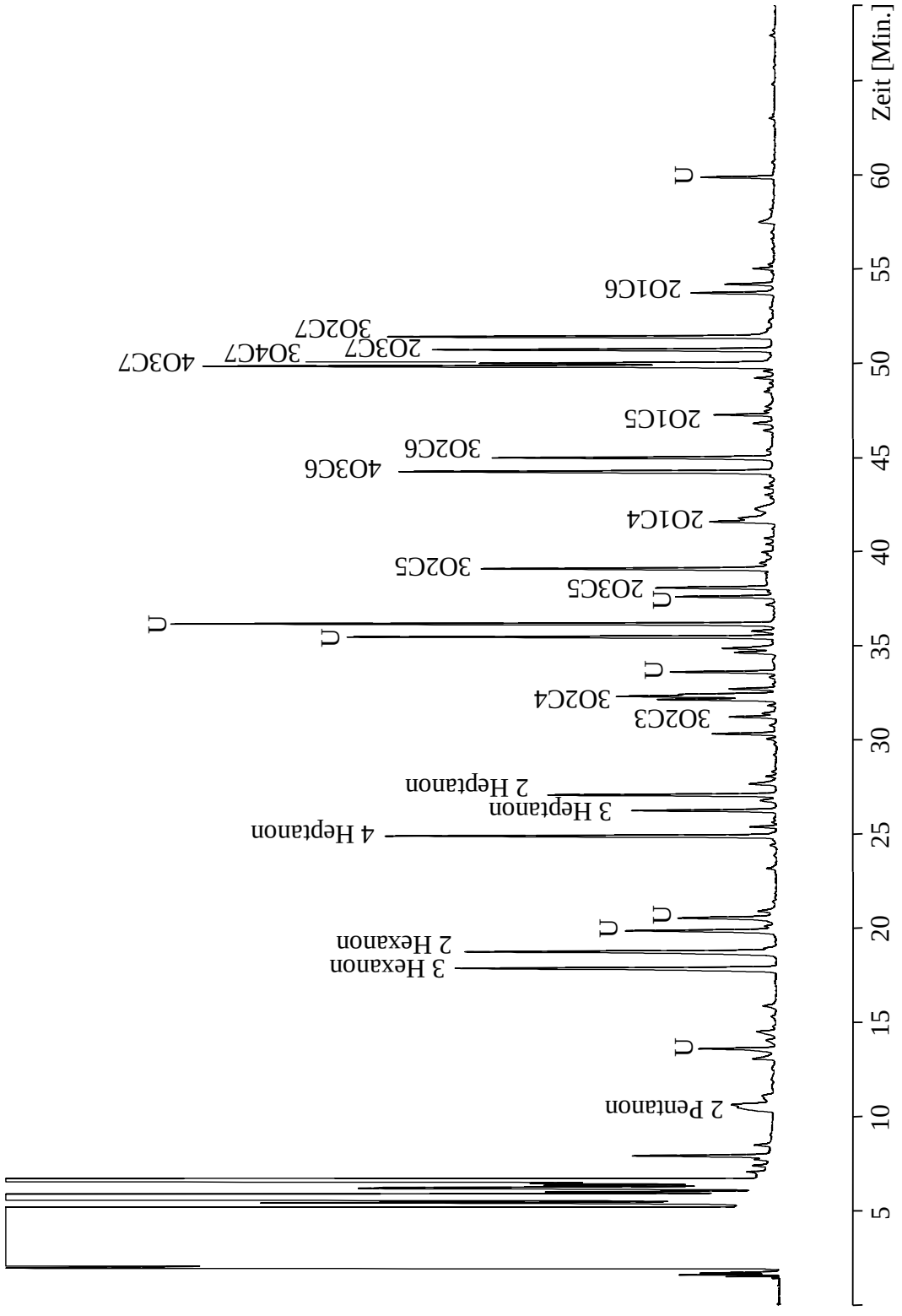


Abbildung 4.5.: HRGC-FID Chromatogramm des verwendeten Ketoalkylnitratstandards (CP SIL 19 FID – Trennbedingungen FID3)

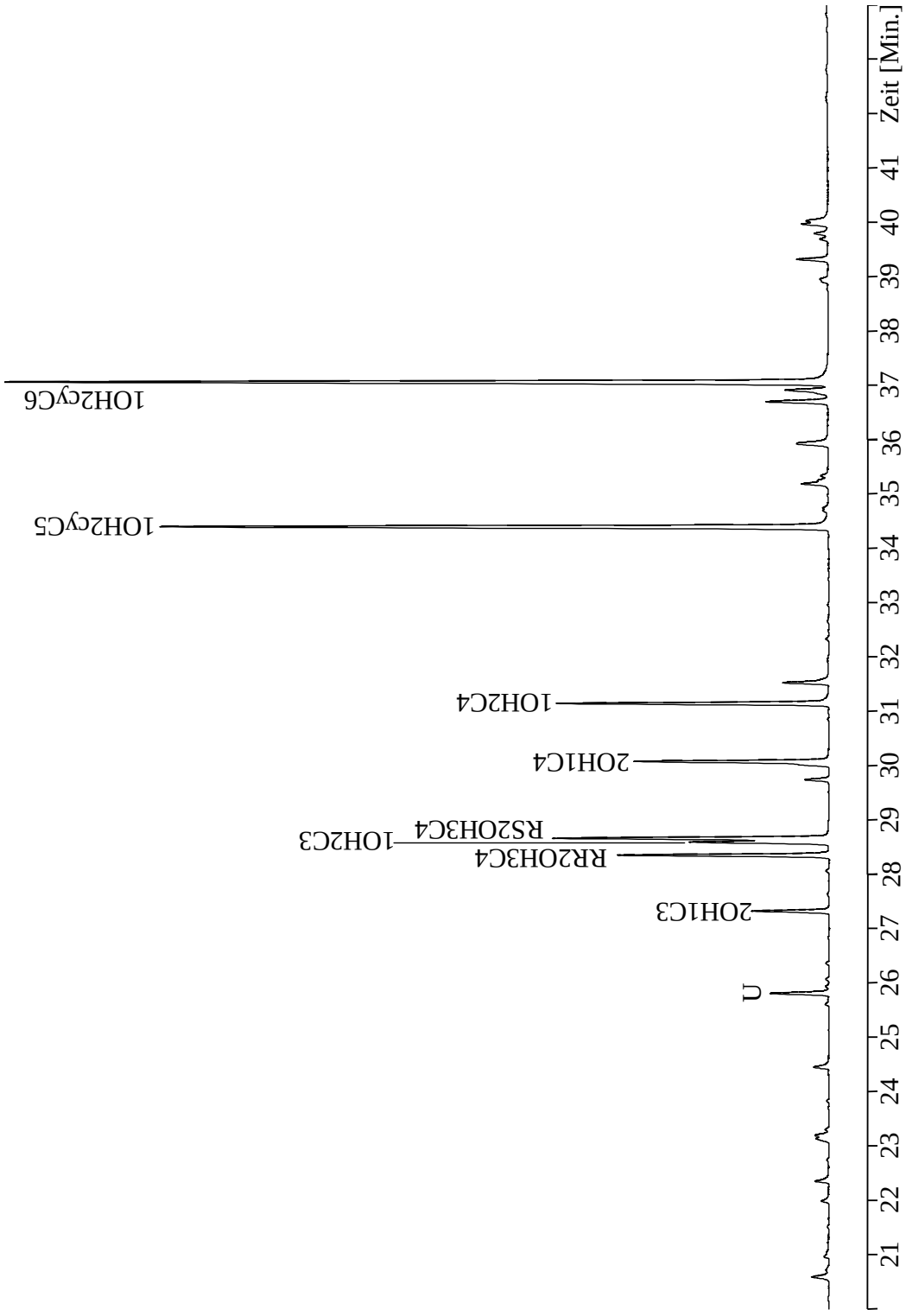


Abbildung 4.6.: HRGC-FID Chromatogramm des verwendeten Alkylhydroxynitratstandards (CP SIL 19 FID – Trennbedingungen FID4)

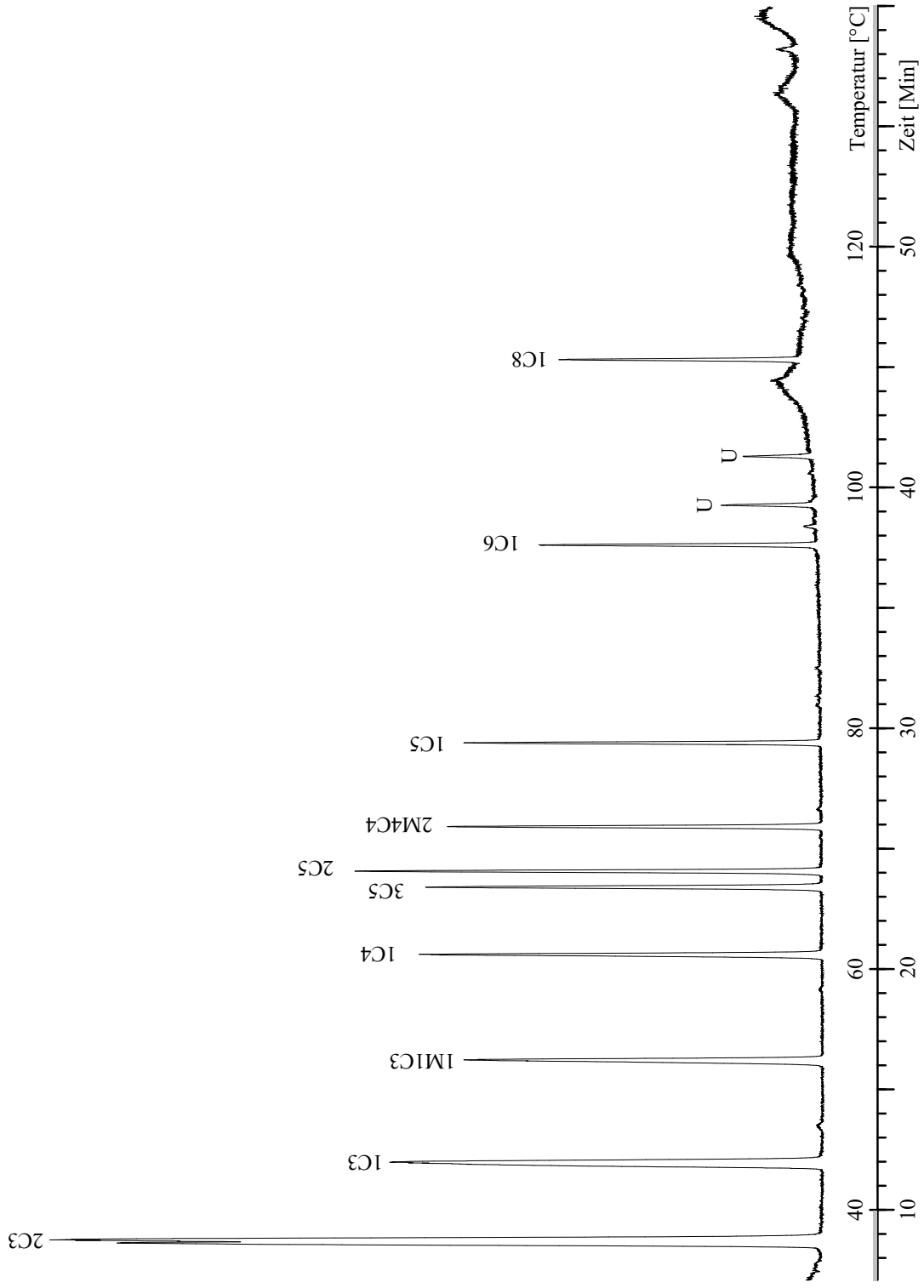


Abbildung 4.7.: HRGC-(NCI)MS Chromatogramm des verwendeten Alkylmononitratstandards (CP SIL 19 SIM: 46 m/z – Trennbedingungen MS1)

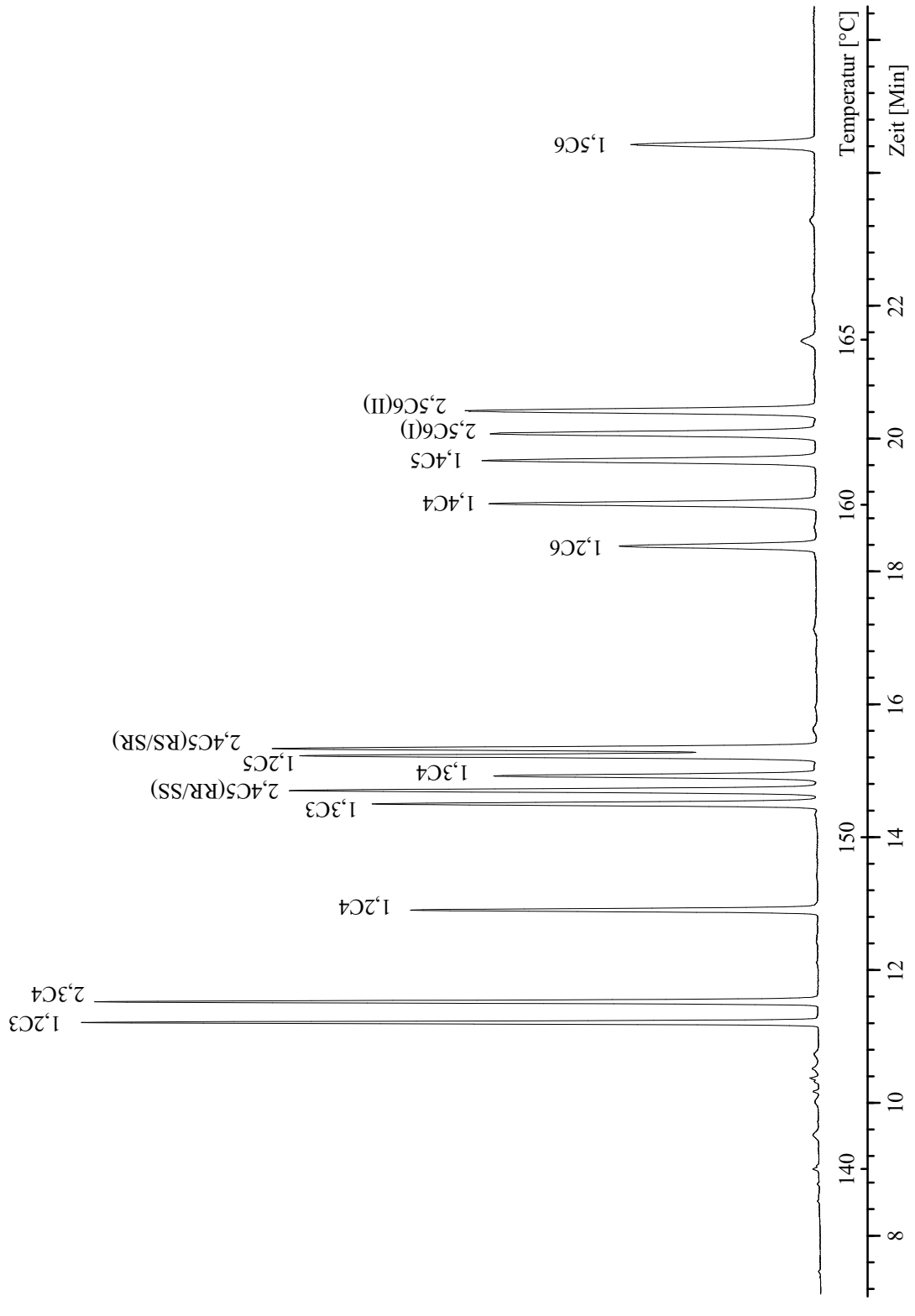


Abbildung 4.8.: HRGC-(NCI)MS Chromatogramm des verwendeten Alkyldinitratstandards (CP SIL 19 SIM: 62 m/z – Trennbedingungen MS2)

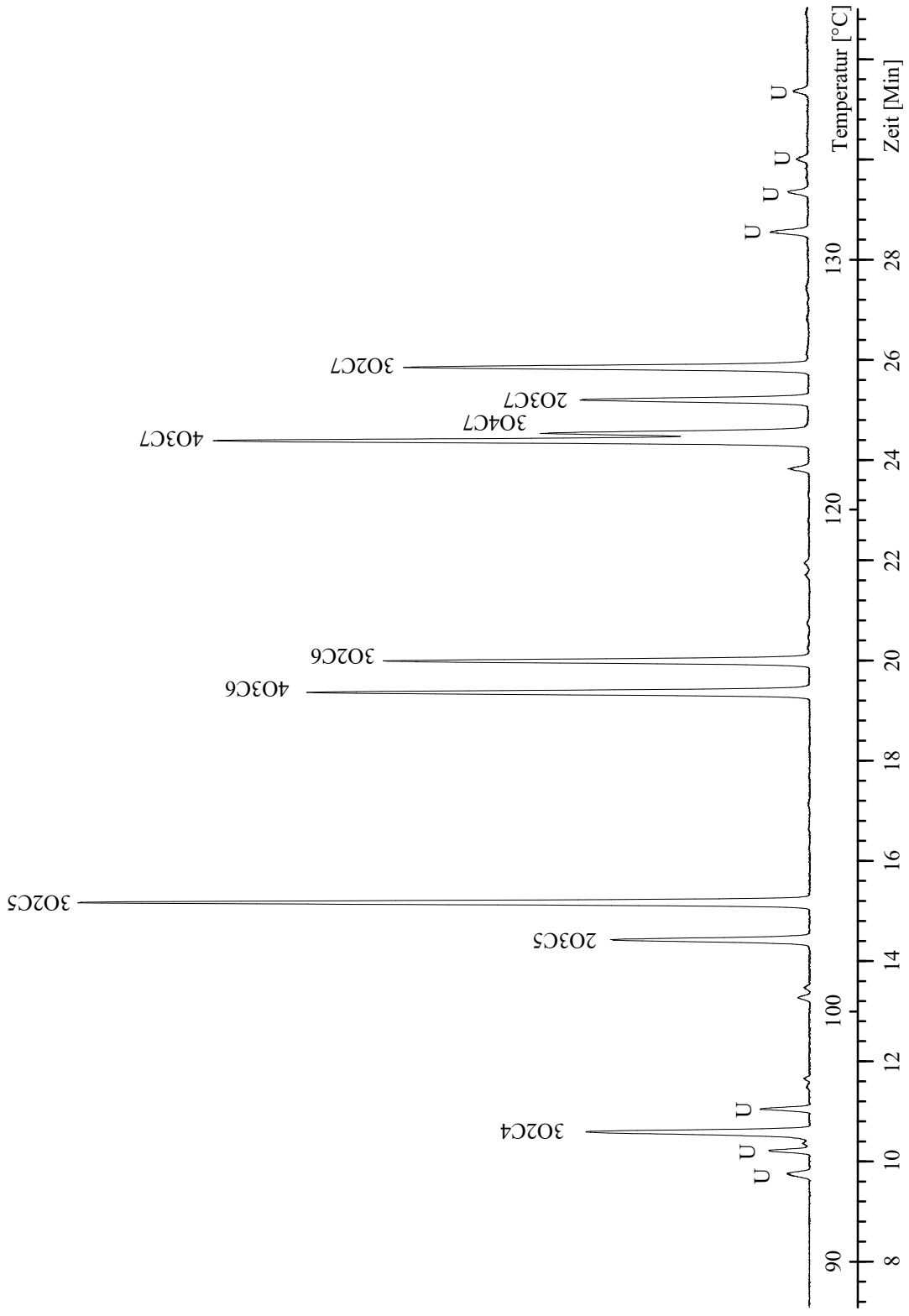


Abbildung 4.9.: HRGC-(NCI)MS Chromatogramm des verwendeten Ketoalkylnitratstandards (CP SIL 19 SIM: 46 m/z – Trennbedingungen MS3)

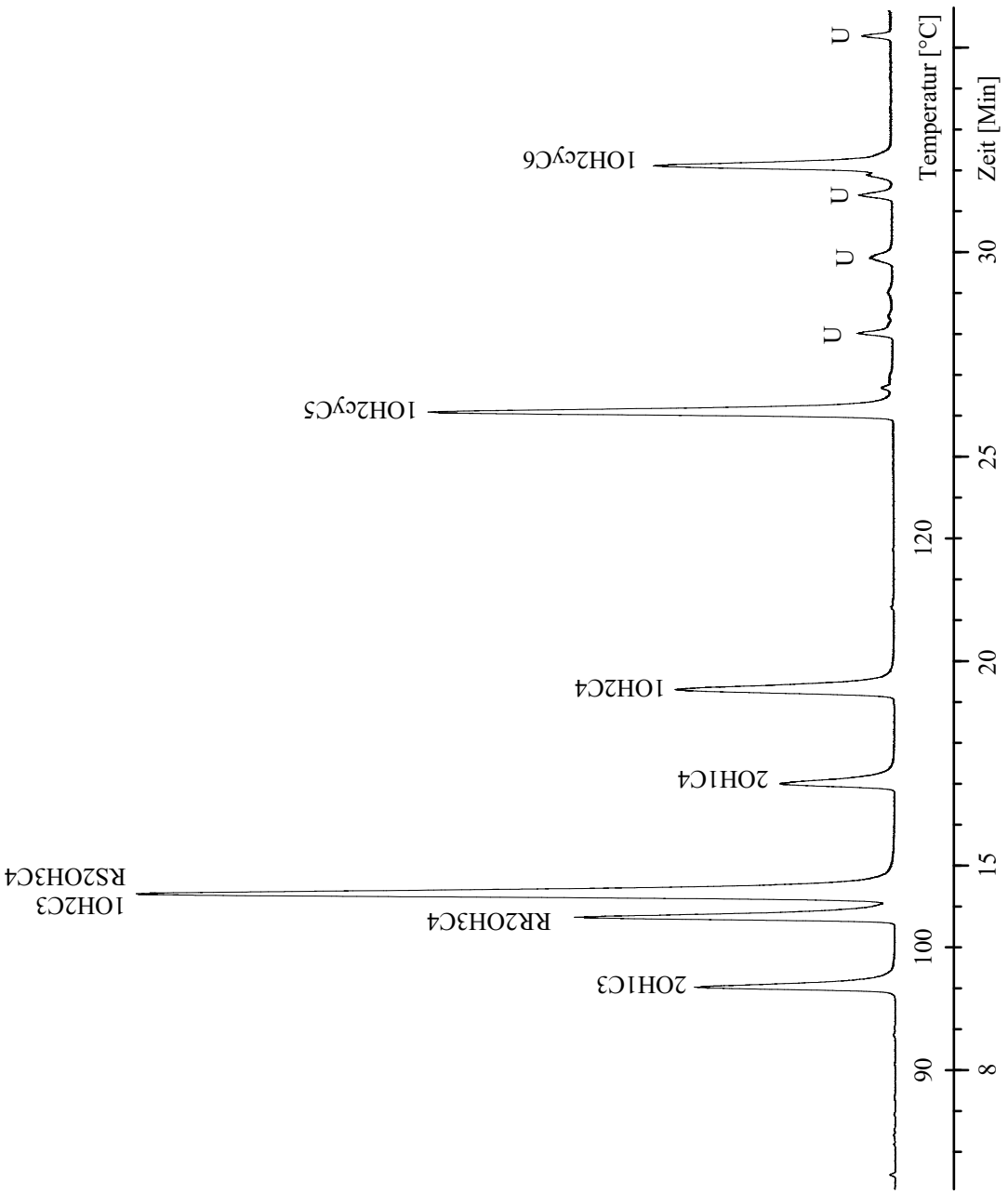


Abbildung 4.10.: HRGC-(NCI)MS Chromatogramm des verwendeten Hydroxyalkylnitratstandards (CP SIL 19 SIM: 46 m/z – Trennbedingungen MS4)

4.1.2. Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Organonitrate bei der HRGC-(NCI)MSD

Die Nachweisgrenze (NG) eines Verfahrens ist definiert, als die Menge einer Substanz, die bei der Bestimmung ein Singal/Rauschverhältnis von mindestens 3 ergibt. Die Bestimmungsgrenze (BG) ergibt sich aus der zweifachen Nachweisgrenze.
Da unterschiedliche Verbindungen auch unterschiedliche Responsefaktoren an den eingesetzten Detektoren haben, müssen die Werte für Nachweis- und Bestimmungsgrenze für jede untersuchte Verbindung einzeln bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde dazu von einer Standardlösung das maximale Rauschen, das bei den Messungen auf der verwendeten CP SIL 19 Kapillare unter den verschiedenen gaschromatographischen Methoden auftritt, über die Peakhöhen der Organonitrate in die entsprechende Massen umgerechnet. Bei einem Probevolumen von 2,3 l ergeben sich die in den Tabellen 4.6-4.9 aufgeführten Werte.

Alkylmononitrat	**Nachweisgrenze [ng/l]**	**Bestimmungsgrenze [ng/l]**
1C3	0,1	0,2
2C3	0,1	0,2
2M1C3	0,1	0,2
1C4	0,1	0,2
2M4C4	0,1	0,2
1C5	0,1	0,2
2C5	0,1	0,2
3C5	0,1	0,2
1C6	0,2	0,4
1C8	0,2	0,4

Tabelle 4.6.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Monoyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD

Alkyldinitrate	**Nachweisgrenze [ng/l]**	**Bestimmungsgrenze [ng/l]**
1,2C3	0,1	0,2
1,3C3	0,1	0,2
1,2C4	0,1	0,2
1,3C4	0,1	0,2
1,4C4	0,1	0,2
2,3C4	0,1	0,2
1,4C5	0,1	0,2
1,2C5	0,1	0,2
(RR/SS)2,4C5	0,1	0,2
(RS/SR)2,4C5	0,1	0,2
1,2C6	0,1	0,2
2,5C6 (I)	0,1	0,2
2,5C6(II)	0,1	0,2

Tabelle 4.7.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Alkyldinitrate durch HRGC-(NCI)MSD

Ketoalkylnitrate	**Nachweisgrenze [ng/l]**	**Bestimmungsgrenze [ng/l]**
3O2C3	0,5	1,0
3O2C4	0,3	0,6
2O3C5	0,2	0,4
3O2C5	0,2	0,4
2O3C6	0,2	0,4
3O2C6	0,2	0,4
4O3C6	0,5	1,0
2O3C7	0,4	0,8
3O2C7	0,4	0,8
3O4C7	0,4	0,8
4O3C7	0,2	0,4

Tabelle 4.8.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Ketoalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD

Hydroxyalkylnitrat	**Nachweisgrenze [ng/l]**	**Bestimmungsgrenze [ng/l]**
2OH1C3	0,1	0,2
1OH2C4	0,1	0,2
2OH1C4	0,1	0,2
RS2OH3C4/1OH2C3	0,1	0,2
RR2OH3C4	0,1	0,2
1OH2CyC5	0,2	0,4
1OH2CyC6	0,2	0,4

Tabelle 4.9.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Hydroxyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD

4.2. Gruppentrennung durch NP-Hochleistungsflüssigchromatographie

Um die Komplexität der durch die angewendeten Analysenverfahren erhaltenen Organonitratextrakte zu reduzieren, wurde auch in dieser Arbeit vor der gaschromatographischen Bestimmung eine flüssigchromatographische Gruppentrennung durchgeführt, die im Wesentlichen aus (Kastler, 1999) übernommen wurde.
Die dabei eingesetzte Apparatur besteht aus einer *Gynkotek Model 300* Pumpe und einem *Knauer Variable Wavelength Monitor* Detektor. Als stationäre Phase diente eine selbsthergestellte Organonitratphase (nitratisierte Polyolphase Fa. Serva) (Kastler, 1999) mit einem Partikeldurchmesser von 5 μm einer Länge von 150 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm.
Die aus den Anreicherungsverfahren erhaltenen Organonitratextrakte wurden auf ein Volumen von ca. 200 μl eingeengt, wobei Isooktan als Keeper eingesetzt wurde. Die Trennung der Analyten erfolgte bei einem Fluss von 1 ml/min, wobei am Anfang der Trennung (LC0-LC2) Pentan als Laufmittel verwendet wurde. Die Fraktion LC0, die dem Totvolumen des Systems entspricht, wurde nach 1,5 ml geschnitten und verworfen. Die nächste Fraktion (LC1), nach weiteren 2,5 ml Pentan, enthält die Alkylmononitrate. In der darauffolgenden Fraktion (LC2), nach einem Volumen von 8 ml, sind Keto- und Alkyldinitrate enthalten. Um als letztes die Hydroxyalkylnitrate aus dem System zu eluieren wurde das Laufmittel auf Dichlormethan gewechselt und nach 10 ml die Fraktion LC3 geschnitten.
Da es sich bei den bearbeiteten Organonitraten um leicht bis mittelflüchtige Verbindungen handelt, sollten alle verwendeten Lösemittel entsprechend leichtflüchtig sein, um beim Einengen der Eluate möglichst geringe Analytverluste zu erhalten. Der geringe Siedepunkt des Pentan (36,1 ℃) verursachte bei der praktischen Durchführung der Gruppentrennung Probleme, durch Verdampfen des Lösemittels im Pumpenkopf. Durch Eiskühlung der Pumpenköpfe und Kühlung der Lösemittelvorratsflaschen im Eisbad, konnten diese jedoch weitgehend vermieden werden, sodas auch aufeinanderfolgend störungsfreie Durchführungen möglich waren.
Nach der Gruppentrennung wurde das System in *Backflushmodus*, d.h. in umgekehrter Laufrichtung, bei einem Fluss von 0,5 ml für ca. 30 Minuten und anschließend für etwa die gleiche Zeit in normaler Laufrichtung gespült, um etwaige Matrix aus dem HPLC-System zu eluieren. Danach wurde für etwa eine Stunde mit Pentan konditioniert.
Die so erhaltenen Fraktionen wurden am Rotationsverdampfer bei 40 ℃ einrotiert. Um ein Trockenrotieren zu vermeiden, wurde den Fraktionen LC2 und LC3 jeweils 200 μl i-Oktan als Keeper zugesetzt. Bei der Fraktion LC1 ist ein Zusatz von i-Oktan nicht notwendig, da darin bereits 200 μl i-Oktan aus der Injektion enthalten sind.

4.3. Quantifizierung durch HRGC

Durch die Komplexität der Verbindungsklasse der Organonitrate muss zu deren Bestimmung ein Verfahren hoher Trennleistung, wie z.B. die hochauflösende Gaschromatographie (HRGC) verwendet werden.
Zur Quantifizierung der Organonitratstandards wurde ein FID eingesetzt. Bei der Bestimmung der Wiederfindungsraten der Analyten zur Optimierung der Analyseverfahren wurde als Detektor der Electron Capture Detector (ECD) gewählt, da dieser über eine ausreichende Spezifität und Nachweisstärke verfügt.
Beide Detektoren, ECD und FID, sind Teil eines Varian CP-3800 Gaschromatographen mit CombiPAL Autosampler und computergestützter Datenaufzeichnung, mittels Varian Star 5.3 Software. Für alle durchgeführten Untersuchungen wurde eine CP SIL 19 Kapillare verwendet.
Um eine maximale Selektivität zu erhalten, wurde die Quantifizierung der Niederschlagswässerproben durch HRGC-(NCI)MSD durchgeführt. Die Messungen wurden auf einem Agilent 6890 A Gaschromatographen mit einem HP 5973 MSD massenselektiven Detektor und Agilent 7683 Autosampler durchgeführt. Die Quantifizierung wurde im Single Ion Monitoring (SIM)-Modus auf der Spur 46 m/z für Mono-, Keto- und Hydroxyalkylnitrate bzw. auf der Spur 62 m/z für die Alkyldinitrate durchgeführt. Die Identifizierung der Einzelverbindungen erfolgte wurde über relative Retentionszeiten durchgeführt.
Die Details der Trennbedingungen sind den Tabellen 4.10-4.12 zu entnehmen.
Für eine eindeutige Zuordnung wurden die Einzellösungen der Organonitrate, soweit vorhanden, mit den jeweiligen HRGC-Methoden gemessen.

4.3.1. HRGC Methoden

4.3.1.1. HRGC-FID Methoden

FID1	(Alkylmononitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (40 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	FID (250 ℃)
	Makeup Gas Stickstoff 5.0 25 ml/Min
	Wasserstoff 30 ml/Min
	Synthetische Luft 300 ml/Min
Temperaturprogramm:	40 ℃ (10 Min) 2 ℃/Min 120 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

FID2	(Alkyldinitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	FID (250 ℃)
	Makeup Gas Stickstoff 5.0 25 ml/Min
	Wasserstoff 30 ml/Min
	Synthetische Luft 300 ml/Min
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 10 ℃/Min 140 ℃ 2 ℃/Min 175 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

FID3	(Ketoalkylnitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	FID (250 ℃)
	Makeup Gas Stickstoff 5.0 25 ml/Min
	Wasserstoff 30 ml/Min
	Synthetische Luft 300 ml/Min
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 2 ℃/Min 140 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

FID4	(Hydroxyalkylnitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	FID (250 ℃)
	Makeup Gas Stickstoff 5.0 25 ml/Min
	Wasserstoff 30 ml/Min
	Synthetische Luft 300 ml/Min
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 10 ℃/Min 200 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

FID5	(Alkane)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	FID (250 ℃)
	Makeup Gas Stickstoff 5.0 25 ml/Min
	Wasserstoff 30 ml/Min
	Synthetische Luft 300 ml/Min
Temperaturprogramm:	60 ℃ (5 Min) 10 ℃/Min 250 ℃ (20 Min)
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

FID6	(Ketone)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (40 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	FID (280 ℃)
	Makeup Gas Stickstoff 5.0 25 ml/Min
	Wasserstoff 30 ml/Min
	Synthetische Luft 300 ml/Min
Temperaturprogramm:	40 ℃ (10 Min) 10 ℃/Min 150 ℃ (5 Min)
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

Tabelle 4.10.: HRGC FID-Trennbedingungen

4.3.1.2. HRGC-ECD Methoden

ECD1	(Alkylmononitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	ECD (250 ℃ Makeup–Gas: Stickstoff 5.0 30 ml/Min)
Temperaturprogramm:	40 ℃ (10 Min) 2 ℃/Min 120 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

ECD2	(Alkyldinitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	ECD (250 ℃ Makeup–Gas: Stickstoff 5.0 30 ml/Min)
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 10 ℃/Min 140 ℃ 2 ℃/Min 175 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

ECD3	(Ketoalkylnitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	ECD (250 ℃ Makeup–Gas: Stickstoff 5.0 30 ml/Min)
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 2 ℃/Min 140 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

ECD4	(Hydroxyalkylnitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column (80 ℃ (0,2 Min) 20 ℃/Min 200 ℃ (20 Min))
Detektor:	ECD (250 ℃ Makeup–Gas: Stickstoff 5.0 30 ml/Min)
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 10 ℃/Min 200 ℃
Trägergas:	Wasserstoff 2,7 ml/Min

Tabelle 4.11.: HRGC ECD-Trennbedingungen

4.3.1.3. HRGC-(NCI)MS Methoden

MS1	(Alkylmononitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column
Detektor:	NCI-MS (Transferline 200 ℃) Reaktandgas Methan 5.5 40 ml/Min SIM 46 m/z
Temperaturprogramm:	40 ℃ (10 Min) 2 ℃/Min 120 ℃
Trägergas:	Helium 4.6 1,5 ml/Min

MS2	(Alkyldinitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column
Detektor:	NCI-MS (Transferline 200 ℃) Reaktandgas Methan 5.5 40 ml/Min SIM 62 m/z
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 10 ℃/Min 140 ℃2 ℃/Min 175 ℃
Trägergas:	Helium 4.6 1,5 ml/Min

MS3	(Ketoalkylnitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column
Detektor:	NCI-MS (Transferline 200 ℃) Reaktandgas Methan 5.5 40 ml/Min SIM 46 m/z
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 2 ℃/Min 140 ℃
Trägergas:	Helium 4.6 1,5 ml/Min

MS4	(Alkylhydroxynitrate)
Kapillare:	CP SIL 19 (30 m (L), 0,32 mm (ID), 1 μm (FD) + 2 m RG
Injektor:	On-column
Detektor:	NCI-MS (Transferline 200 ℃)
	Reaktandgas Methan 5.5 40 ml/Min
	SIM 46 m/z
Temperaturprogramm:	80 ℃ (3 Min) 2 ℃/Min 145 ℃
Trägergas:	Helium 4.6 2,7 ml/Min

Tabelle 4.12.: HRGC (NCI)MS-Trennbedingungen

4.4. Verwendete Lösemittel und Gase

4.4.1. Gase

Helium 4.6	Firma MTI	Stickstoff 5.0	Firma MTI
Synthetische Luft	Firma MTI	Wasserstoff	Firma MTI

4.4.2. Lösemittel

Lösemittel	Lieferant	Lösemittel	Lieferant
Aceton	Merck	Dichlormethan SupraSolv®	Merck
Hexan nanograde	Promochem	Isooktan	Promochem
Isopropanol	Merck	Pentan nanograde	Promochem
Wasser (Umkehrosmose)			

Die verwendeten Lösemittel wurden regelmäßig auf ihre Reinheit überprüft, indem eine repräsentatives Volumen einrotiert und über HRGC-ECD auf eventuell enthaltene Verunreinigungen untersucht wurde.

4.4.3. Sonstige Geräte und Chemikalien

Aktivkohle, gekörnt, reinst (Fa. Merck)
Analysenwaage AT200 (Fa. Mettler)
verschiedene Duranglasgeräte
Bidest pur. (Wasser aus Umkehrosmose, 1 h mit Hexan SDE extrahiert)
Chromabond HR-P, (Fa. Macherey-Nagel
Feinwaage, Typ H54 AR (Fa. Mettler)
Glaswolle, geglüht bei 350 ℃
Edelstahlwanne
LiChrolutEN®, (Fa. Merck)

Kryostat Frigomix U-1 (Fa. B.Braun)
Natriumsulfat p.a., geglüht bei 350 ℃
Mikropipetten und Pippettierhilfe (Fa. Brand)
Muffelofen, Typ 1102/2 (Fa. Heraeus)
Pasteurpipetten (Fa. Brand)
Rotationsverdampfer (Fa. Büchi)
Teflonringe (Fa. Merck)

Alle eingesetzten Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch in einer Spülmaschine gereinigt und im Muffelofen bei 350 ℃ über Nacht geglüht. Unmittelbar vor deren Einsatz wurden sie zweimal mit Aceton und zweimal Hexan ausgespült.

5. Auswahl und Optimierung der Probenvorbereitung

Um Organonitrate in Niederschlägen nachzuweisen bzw. zu bestimmen musste zuerst ein geeignetes Verfahren der Probenvorbereitung entwickelt werden, dass der komplexen Aufgabenstellung entspricht. Da es sich bei den in Frage kommenden Verbindungen zum Teil um relativ flüchtige Substanzen handelt, musste ein Verfahren ausgewählt werden, bei dem sehr wenig Extraktionsmittel eingesetzt wird, damit bei einer Einengung des Extraktes Verdampfungsverluste minimiert werden. Die dabei verwendeten Lösemittel sollten aus den genannten Gründen einen ausreichend geringen Siedepunkt aufweisen.
Da die zu erwartenden Konzentrationen der Organonitrate in Niederschlagswässern im unteren ng/l-Bereich zu erwarten sind (Hauff, 1994) müssen Niederschlagsproben im Bereich von einigen Litern genommen werden, um eine ausreichende Anreicherung zu erhalten und die Nachweisgrenze der verwendeteten Detektoren zu überschreiten. Es sind darum Analyseverfahren in Betracht zu ziehen, die es erlauben auch größere Probevolumina komfortabel aufzuarbeiten.
Zwei Verfahren, die dieses Kriterium erfüllen und die auch schon erfolgreich in der Spurenanalyse von Wasserproben eingesetzt worden sind, sind die simultane Dampfphasenextraktion (SDE) und Solid Phase Extraction (SPE). Um die genannten Verfahren erfolgreich für die Niederschlagsanalytik einsetzen zu können, wurden eine Reihe verfahrensoptimierender Versuche durchgeführt, um als Resultat ein nachweisstarkes und praktikables Analysenverfahren zu erhalten.

5.1. Solid Phase Extraction – SPE

5.1.1. Funktionsweise der Solid Phase Extraction

Die SPE ist ein, in jüngster Zeit, häufig eingesetztes Analysenverfahren für unterschiedlichste Einsatzbereiche (Giraud u. a., 1997; Parrilla und Vidal, 1997; Puig u. a., 1997; Verma u. a., 1997; Aguilar u. a., 1998; Wang und Lee, 1998). Dabei können bei diesem Verfahren viele Probleme, die beim Einsatz der klassischen flüssig/flüssig Extraktion auftreten, wie z.B. Schwierigkeiten bei der Phasentrennung, schlechte Wiederfindungen durch unvollständige Gleichgewichtseinstellung und ein hoher Verbrauch von teuren hochreinen Lösemitteln vermieden werden. Außerdem bietet dieses Verfahren eine leichte Handhabbarkeit und kurze Extraktionszeiten.

Die SPE wird häufig für flüssige Proben eingesetzt, um semi- oder schwerflüchtige Analyten zu extrahieren. Sie wird auch eingesetzt, um Extrakte von Feststoffen, die unter Umständen hohe Volumina aufweisen, anzureichern, um so ein Einengen über Rotationsverdampfer zu umgehen oder um eine Matixabtrennung durchzuführen.
Mittlerweile ist eine Vielzahl an unterschiedlichen Phasenmaterialien und Extraktionsapparaturen erhältlich, die auch eine Automatisierung ermöglichen (Sigma-Aldrich 1998).
Generell wird das Verfahren in drei aufeinanderfolgenden Schritten durchgeführt:

1. Konditionierung des Phasenmaterials

Das Phasenmaterial wird mit einem geringen Volumen Lösemittel (5-10 ml) gewaschen, um eventuell darin enthaltene Verunreinigungen zu eluieren. Anschließend wird durch weiteres Waschen mit geeigneten Lösemitteln, wobei als Letztes das Lösemittel der Probe verwendet werden sollte, das Phasenmaterial konditioniert.
Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Phasenmaterial nicht trockenläuft. Sollte dies trotzdem passieren, so muss nochmals konditioniert werden.

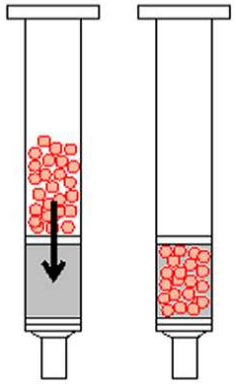


Abbildung 5.1.: SPE Schritt 1 – Konditionierung

2. Extraktion der Probe

Die Probe wird in einem kontinuierlichen Extraktionschritt auf die stationäre Phase aufgegeben. Analyten werden durch Wechselwirkungen mit dem Phasenmaterial retardiert und Matrixbestandteile, die nur schwache Wechselwirkungen mit der Phase eingehen bereits abgetrennt.
Dabei kann, je nach Art der Analyten durch Variation des pH-Wertes, Salzzugabe oder Zufügen eines zusätzlichen Lösemittels zur Probe, durch Eingriff in das Gleichgewicht, eine Optimierung der Wiederfindung erfolgen.

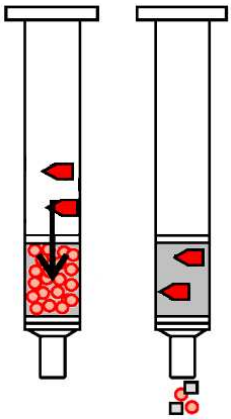


Abbildung 5.2.: SPE Schritt 2 – Extraktion

3. Elution der Analyten

Die auf dem Phasenmaterial angereicherten Analyten werden mit einem geringen Volumen eines geeigneten Lösemittels eluiert. Das zu diesem Zweck eingesetzte Lösemittel sollte eine, für die Analyten, ausreichende, für retardierte Matrixbestandteile dagegen schwache Elutionskraft besitzen, um eine Vortrennung von Analyten und Matix zu erhalten.

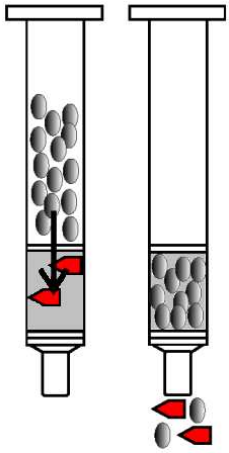


Abbildung 5.3.: SPE Schritt 3 – Elution

Als stationäre Phasen sind mittlerweile eine ganze Reihe verschiedener Materialen erhältlich[1,2]. Das Spektrum reicht dabei von unpolaren bis zu polaren Phasen, wobei auch Ionenaustausch und Adsorption möglich sind.

5.1.2. Praktische Durchführung der Solid Phase Extraction

Zur Durchführung der SPE wurden ca. 300 mg LiChrolutEN® bzw. Chromabond HR-P als Phasenmaterial in einer Extraktionsapparatur (siehe Abbildung 5.4) aus Duranglas gepackt. Die Apparatur wurde zur Vermeidung eines Eintrages von Verunreinigungen mit einem Aktivkohletrockenrohr verschlossen.
Durch Aufschlämmen mit Aceton wurde gewährleistet, dass das Adsorbens gleichmäßig benetzt wurde. Um ein Aufwirbeln der Phase beim Einfüllen von Lösungsmittel bzw. Probe zu vermeiden, wurde die Säule mit geglühter Glaswolle abgeschlossen.
Obwohl die verwendeten Phasenmaterialien von hoher Reinheit waren, wurden sie vor der Extraktion der Probe mit 10 ml Aceton und zweimal mit je 10 ml Hexan gewaschen. Nach dem Waschen wurde mit 10 ml Methanol und zweimal mit je 10 ml Bidest (pur.) konditioniert.
Nach der Konditionierung wurde die Probe, in der Regel 2300 ml, aufgegeben und mit einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 2 Tropfen pro Sekunde extrahiert. Vor der anschließenden Elution der Analyten mit 10 ml Dichlormethan wurde das Adsorbens ca. 15 Min. trockengesaugt.
Der auf diese Weise erhaltene Extrakt wurde über einer Microsäule (Pasteurpipette),

[1] `http://www.merck.de/english/services/chromatographie/spe/lichrlut.htm`www.merck.de
[2] `http://info.sial.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf`www.sigma-aldrich.com

mit geglühtem Na_2SO_4, welches vor dessen Verwendung mit 20 ml Dichlormethan gewaschen wurde, getrocknet. Dem Extrakt wurde zur Vermeidung eines Einrotierens zur Trockne, 200 μl Isooktan als Keeper zugesetzt.
Darauf erfolgte die Gruppentrennung wie sie in Abschnitt 4.2 beschreiben wurde. Abbildung 5.5 gibt die Vorgehensweise zur Anreicherung von Organonitraten aus wässrigen Proben durch SPE an, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde.

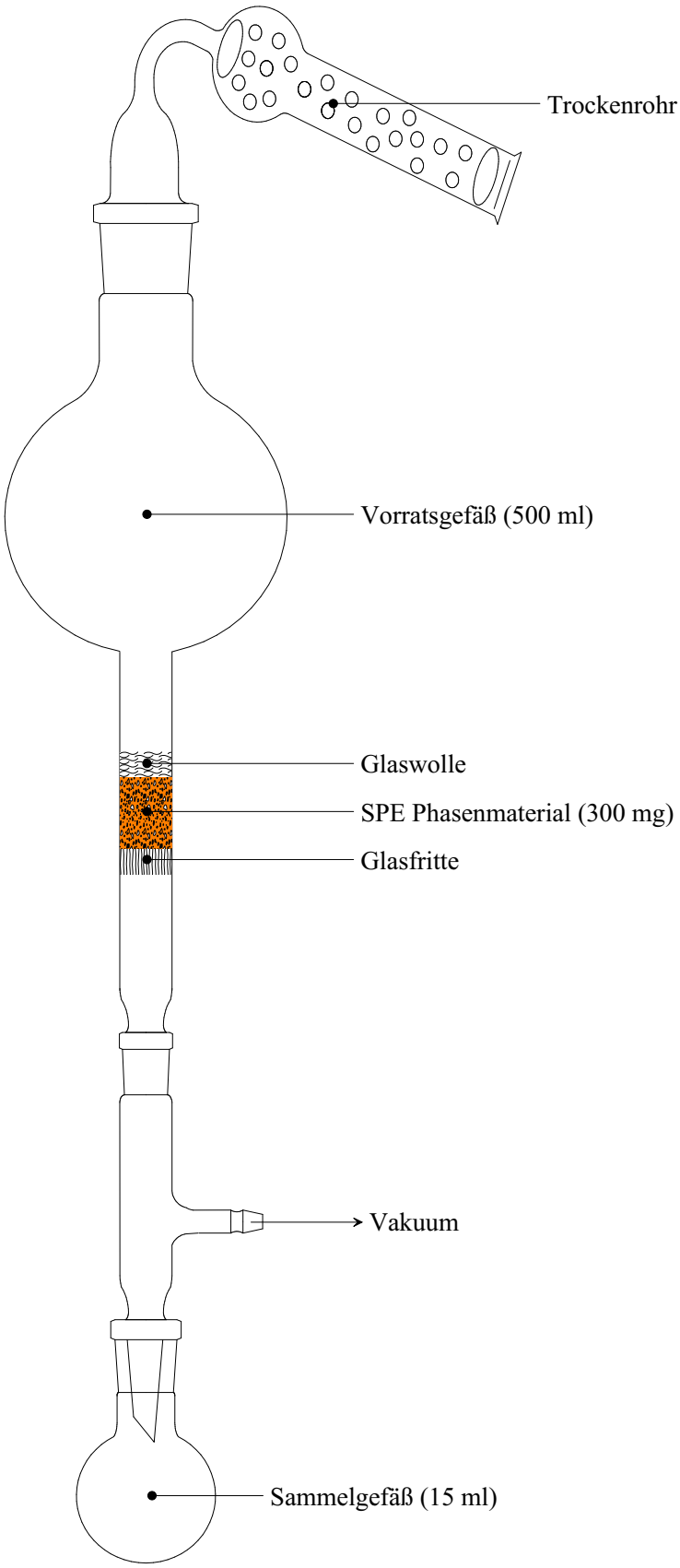


Abbildung 5.4.: SPE-Apparatur wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde

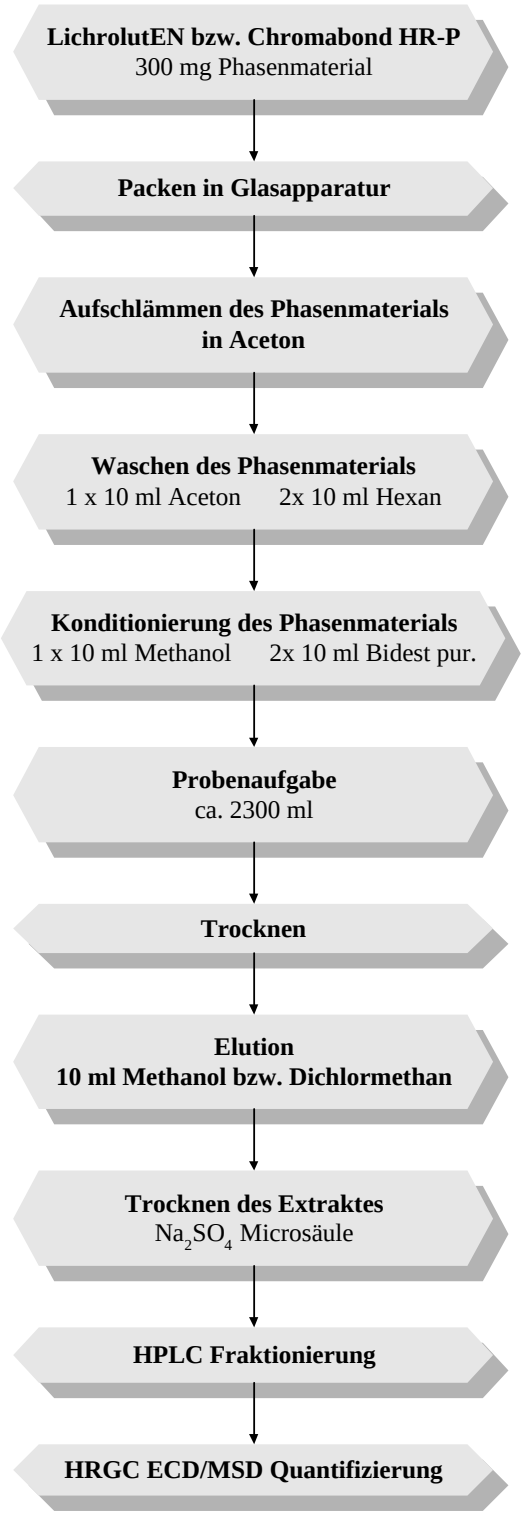


Abbildung 5.5.: Analysenschema für die SPE Anreicherung von Alkylnitraten aus Wasserproben

5.1.3. Durchführung der Optimierungsexperimente

Zur Optimierung der Solid Phase Extraction wurden die Wiederfindungen der Organonitrate in verschiedenen Experimenten bestimmt. Dafür wurden 900 ml Bidest pur. mit jeweils ca. 35 ng je Organonitrateinzelverbindung gespiked. Bei Bidest pur. handelt es sich um demineralisiertes Wasser, das durch ein Elga Reinstwassersystem mittels Umkehrosmose, Ionentausch, UV-Bestrahlung und Aktivkohlefilter gereinigt wurde. Um darüberhinaus störende organische Verbindungen, die bei der HRGC-Anaylse stören würden, zu entfernen, wurde das Wasser in einem zweiten Reinigungsschritt für 2 h mit Hexan dampfphasenextrahiert (siehe Abschnitt 5.2).
Die Spikelösungen der Organonitrate wurden volumetrisch mittels Mikropipetten dosiert, wobei nach der Aufgabe gründlich mit Probenwasser nachgespült wurde, um den Inhalt der Pipetten vollständig in die Wiederfindungsprobe zu überführen. Die so vorbereiteten Proben wurden 5 Min. gründlich geschüttelt, um eine optimale Verteilung der Organonitrate zu erzielen.
Im Übrigen wurde bei der Bestimmung der Wiederfindungen wie in Abschnitt 5.1.2 verfahren.

5.1.4. Wahl des Elutionsmittels

Wie bereits erwähnt ist eine Möglichkeit die Effizienz des SPE-Verfahrens zu optimieren, die Wahl des Elutionsmittels, mit dem die Analyten von dem Phasenmaterial eluiert wird.
Bei der Analytik der Organonitrate sollten die Lösemittel einen relativ geringen Siedepunkt aufweisen, damit Verdampfungsverluste, wie sie beim Einrotieren der Proben, auftreten können, vermieden werden.
Unter diesem Gesichtspunkt wurden in dieser Arbeit zwei Lösemittel, die dieses Kriterium erfüllen, auf ihre Eignung untersucht. Methanol als ein in unbegrenzten Maße mit Wasser mischbares und Dichlormethan, als ein mit Wasser unmischbares Elutionsmittel. Ein nicht mit Wasser mischbares Lösemittel bietet eventuell den Vorteil, dass der aus der SPE erhaltene Extrakt weniger Wasser enthält und somit besser getrocknet werden kann bzw. dass dadurch eine bessere HPLC Gruppentrennung ermöglicht wird. Auf der anderen Seite kann Methanol, durch seine Mischbarkeit mit dem Probenmedium, unter Umständen das durch die Anreicherung noch Restwasser enthaltende Phasenmaterial, besser benetzen und so zu einer effektiveren Elution führen.

5.1.4.1. Alkylmononitrate

Wie aus Abbildung 5.6 hervorgeht, konnten bei allen Alkylmononitraten außer dem 1C3 mit Methanol als Lösemittel höhere Werte für die Wiederfindung dieser Analyten erzielt werden.
Die Effizienz liegt bei Methanol bei allen untersuchten Alkylmononitraten um etwa 5 % höher. Interessant dabei ist, dass das Methanol bei allen untersuchten Organonitraten, außer dem 1C3, eine gleichmäßig bessere Elutionswirkung aufweist. Es konnten keine

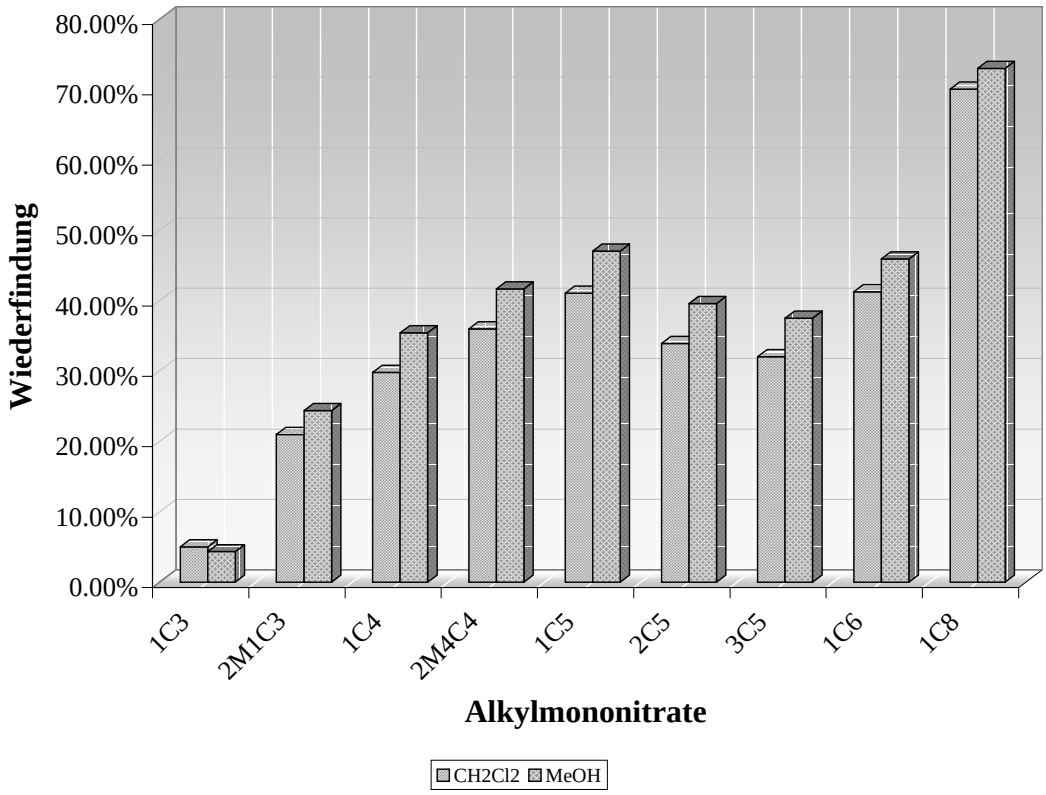


Abbildung 5.6.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkylmononitrate unter Verwendung von Methanol bzw. Dichlormethan als Elutionsmittel der SPE

strukturell bedingten Diskriminierungen bei der Elution mit Methanol beobachtet werden.
Insgesamt sind die Wiederfindungsraten mit 25 - 60 % wenig befriedigend.

5.1.4.2. Alkyldinitrate

Auch bei den Alkyldinitraten wurden mit Methanol als Elutionsmittel tendenziell bessere Werte für die Wiederfindung erhalten, als mit Dichlormethan. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den untersuchten Elutionsmitteln weniger einheitlich, als dies bei den Alkylmononitraten der Fall war.
Auffällig sind die um etwa einen Faktor zwei höheren Werte bei den Alkyldinitraten 2,3C4, 2,4C5, 2,5C6(I) und 2,5C6(II). Bei diesen Alkyldinitraten befinden sich die Nitratgruppen, als gemeinsames strukturelles Merkmal, in der Mitte der Kohlenstoffkette und sind deshalb weniger polar als solche, die über endständige Nitratgruppen verfügen. Methanol vermag diese Alkyldinitrate besser von dem Phasenmaterial zu eluieren, als das bei der Verwendung von Dichlormethan der Fall ist.
Im Mittel liegen die Wiederfindungswerte mit Methanol um 25 % über denen des Dichlormethans. Insgesamt liegen die Wiederfindungsraten der Alkyldinitrate bei 60 - 80

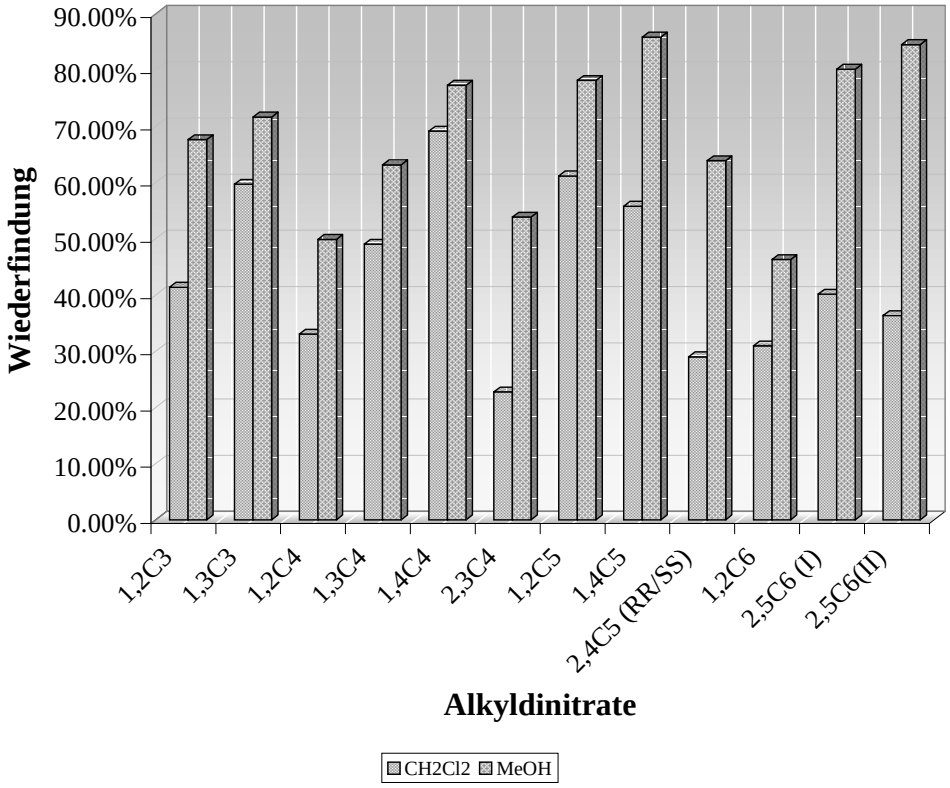


Abbildung 5.7.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkyldinitrate unter Verwendung von Methanol bzw. Dichlormethan als Elutionsmittel der SPE

% und somit in einem vertretbaren Bereich.

5.1.4.3. Ketoalkylnitrate

Bei den ermittelten Werte der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate in Abbildung 5.8, wurden wie bei den bereits diskutierten Organonitraten, ebenfalls bessere Ergebnisse mit Methanol als Elutionsmittel erhalten. Jedoch ist im Falle des 2O1C4 und 2O1C6, Dichlormethan das bessere Elutionsmittel.
Die Unterschiede der Elutionsmittel sind weniger konstant, als bei den Alkylmononitraten. Die geringsten treten bei 3O2C4 und 2O1C5 auf. Unterschiede über 10 % wurden bei den Ketoalkylnitraten 2O3C5, 3O2C5, 2O1C6, 2O3C6, 3O2C6, 4O3C6 und 2O3C7 erhalten, wobei im Mittel mit Methanol um 10 % bessere Wiederfindungen erhalten wurden als mit Dichlormethan.
Die Wiederfindungsraten liegen bei 30 - 50 % und sind somit, wie bei den Alkylmononitraten, wenig befriedigend.

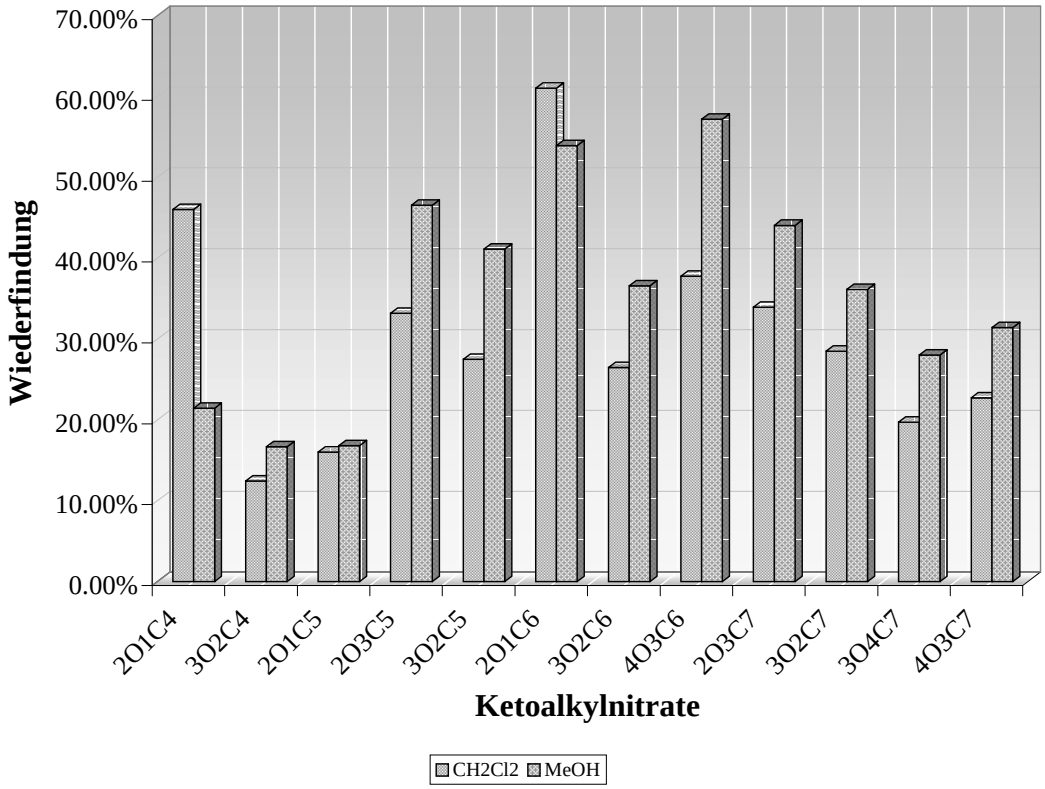


Abbildung 5.8.: Vergleich der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate unter Verwendung von Methanol bzw. Dichlormethan als Elutionsmittel der SPE

5.1.4.4. Hydroxyalkylnitrate

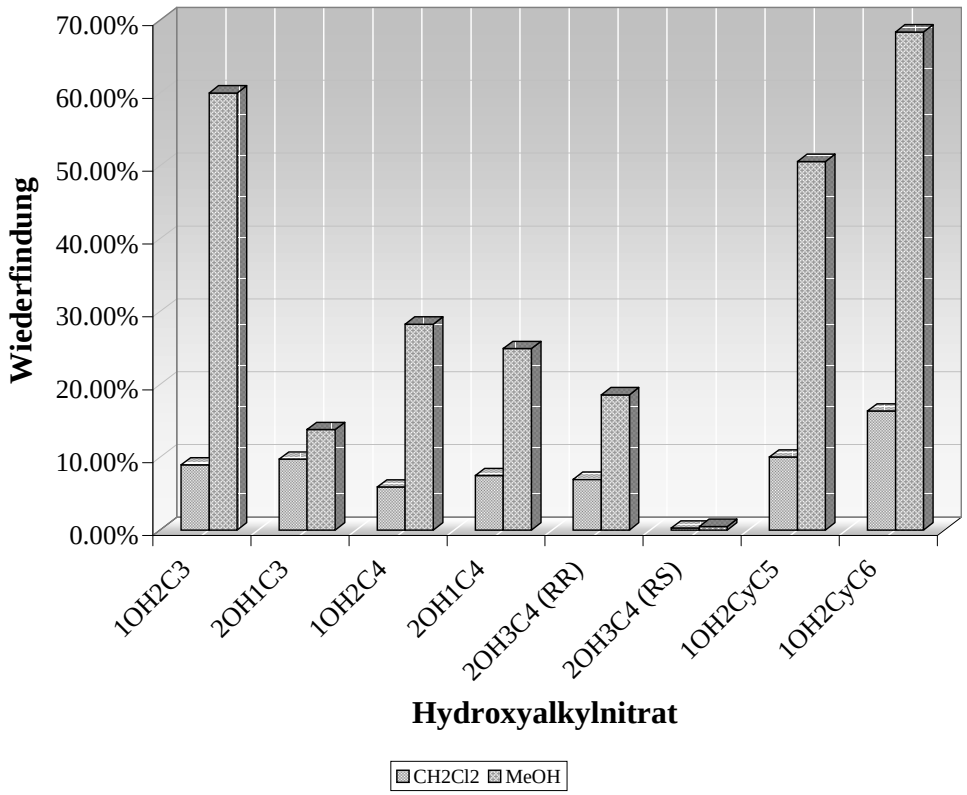


Abbildung 5.9.: Vergleich der Wiederfindungen der Hydroxyalkylnitrate unter Verwendung von Methanol bzw. Dichlormethan als Elutionsmittel der SPE

Auch bei den Hydroxyalkylnitraten wurden bessere, wenn auch insgesamt wenig befriedigende, Ergebnisse mit Methanol als Elutionsmittel erzielt. Im Mittel wurden dabei um 25 % höhere Werte erzielt, als dies unter Verwendung von Dichlormethan der Fall ist.
Das 2OH3C4 (RS) konnte mit keinem der beiden Elutionsmittel erfasst werden.
Die größten Unterschiede zwischen den beiden Lösemitteln wurden bei den cyclischen Hydroxyalkylnitraten 1OH2CyC5 und 1OH2CyC6 gefunden.

5.1.5. Zusammenfassung

Bei allen untersuchten Organonitraten konnten, für den 20 - 50 ng/l-Bereich mit wenigen Ausnahmen, bei einem insgesamt wenig befriedigenden Niveau, bessere Ergebnisse mit Methanol als mit Dichlormethan als Elutionsmittel erzielt werden.
Bei den Alkylmononitraten konnten keine strukturell bedingten Unterschiede bei der Elution der Analyten beobachtet werden, während bei den Alkyldinitraten die etwas unpolareren mit Methanol deutlich besser von der Phase eluiert werden konnten, als die

polaren.
Für die weitere Optimierung der Solid Phase Extraction wurde bei allen Experimenten Methanol als Elutionsmittel verwendet.

5.1.6. Wahl des SPE-Phasenmaterials

Wie bereits im Abschnitt 5.1.1 erwähnt wurde, gibt es eine Vielzahl von Phasenmaterialien, die für die Solid Phase Extraction zur Verfügung stehen. Die Auswahl richtet sich hierbei nach der Polarität der Analyten, des Probenmediums und des zu verwendenden Elutionsmittels.
In dieser Arbeit wurden Phasenmaterialien auf Polystyrol-Divinylbenzol Basis verwendet, die für wässrige Proben und mittel- bis unpolare Analyten, wie die Organonitrate, in besonderer Weise geeignet sind (Sigma-Aldrich 1998). Dabei wurde zum einen Chromabond HR-P der Firma Macherey-Nagel und zum anderen LiChrolutEN® der Firma Merck auf Ihre Effektivität bei der Extraktion der Organonitrate getestet.

5.1.6.1. Alkylmononitrate

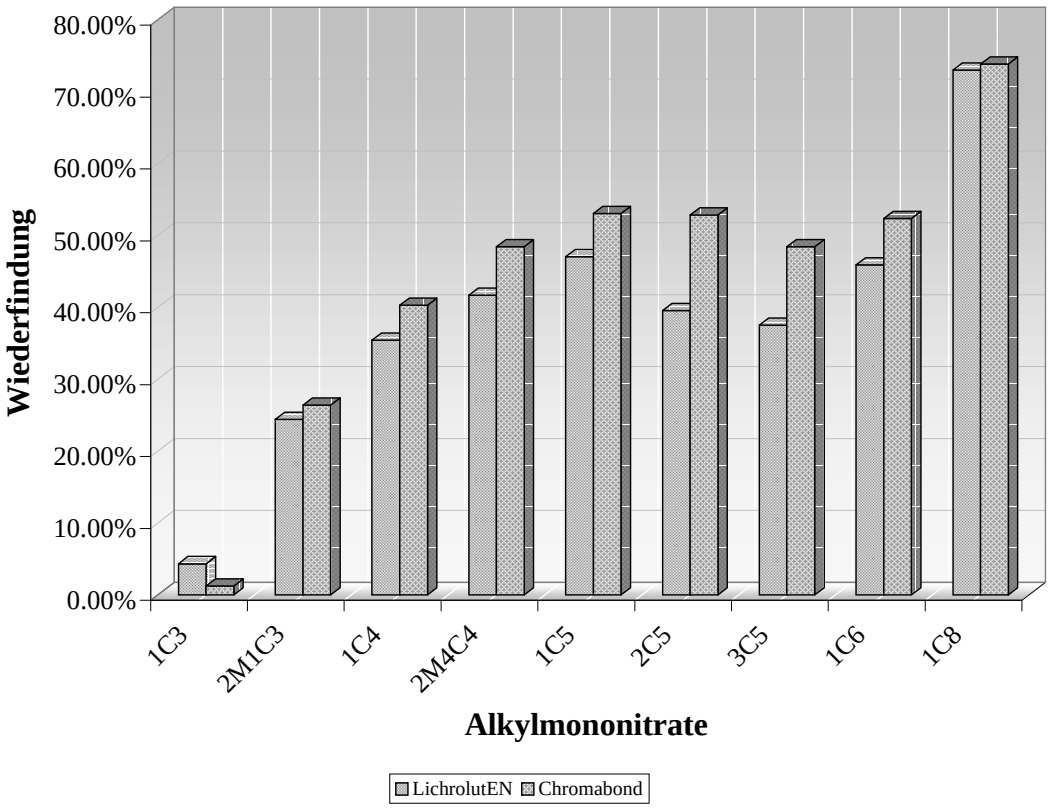


Abbildung 5.10.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkylmononitrate mittels LiChrolutEN® und Chromabond HR-P

Bei den Wiederfindungsraten der Alkylmononitrate in Abbildung 5.10, ist auffallend, dass sie mit den Siedepunkten der Analyten korrelieren. Das 1C3 Mononitrat kann mit diesen Verfahren nicht erfasst werden. Die Butylnitrate (2M1C3 und 1C4) weisen ebenfalls nur mäßige Wiederfindungsraten von 25-40 % auf. Die Isomere der Pentylnitrate (2M4C4, 1C5, 2C5 und 3C5) zeigen auf Chromabond bereits höhere Werte von 48 % für 2M4C4 bis 53 % für das 1C5, wogegen auf dem LiChrolutEN® Phasenmaterial nur Wiederfindungen zwischen 38 % für 2M4C4 und 47 % für 1C5 erhalten wurden.
In diesem Bereich liegen auch die ermittelten Werte des 1C6, wogegen für das 1C8 Wiederfindungen von 73 % auf LiChrolutEN® und 74 % auf Chromabond erzielt werden konnten.
Zusammenfassend läßt sich für die Verbindungsklasse der Alkylmononitrate feststellen, dass diese Methode nur für Mononitrate längerer Kohlenstoffkettenlänge geeignet ist. Die leichtflüchtigen Alkylmononitrate weisen eine zu geringe Affinität zu den verwendeten Phasenmaterialien auf, um mit diesem Verfahren erfasst werden zu können. Bei nahezu allen untersuchten Alkylmononitraten, außer im Falle des 1C3, dessen Werte jedoch nur von beschränkter Aussagekraft sind, können mit Chromabond signifikant höhere Wiederfindungen erzielt werden, als dies bei LiChrolutEN® der Fall ist.

5.1.6.2. Alkyldinitrate

Die Wiederfindungsraten der Alkyldinitrate (Abbildung 5.11) liegen deutlich über denen der Alkylmononitrate. Die meisten untersuchten Vertreter dieser Substanzklasse können durch beide Verfahren mit Werten über 50 % bestimmt werden.
LiChrolutEN® erweist sich für Alkyldinitrate als besseres Phasenmaterial. Es weist im Schnitt um etwa 10 % höhere Werte für die Alkyldinitrate auf, wobei die größten Differenzen zwischen den Phasen bei den Propylalkyldinitraten 1,2C3 und 1,3C3 mit 13 % auftreten. Bei den restlichen Alkyldinitraten liegen die Abweichungen im Durchschnitt bei nur 8 %.
Im Gegensatz zu den Alkylmononitraten gibt es bei den Alkyldinitraten keinen Zusammenhang zwischen den Wiederfindungen und der Kohlenstoffkettenlänge der Verbindungen.
Die Wiederfindung scheint im Zusammenhang mit dem Abstand der Nitratgruppen zu stehen. So können für Alkyldinitrate, deren funktionelle Gruppen benachbart stehen im Falle des 1,2C4, 2,3C4, und 1,2C6 die geringsten Werte gemessen werden. Die Gruppe der Alkyldinitrate, deren Nitratgruppen durch eine Methylengruppe getrennt ist (1,3C3, 1,3C4 und 2,4C5), liegen alle im gleichen Bereich von 54 % bis 58 % auf Chromabond bzw. 64 % bis 72 % bei LiChrolutEN®. Nimmt der Abstand der funktionellen Gruppen weiter zu, wie im Falle von 1,4C4, 1,4C5, 2,5C6(I) und 2,5C6(II), bei denen zwei Methylengruppen dazwischen liegen, so erhöht sich die Wiederfindung in Bereiche von 70 % bis 76 % auf Chromabond bzw. 77 % bis 86 % bei LiChrolutEN®.
Dieser Zusammenhang wird lediglich von 1,2C5 wiederlegt, dessen Wiederfindung auf Chromabond bei 69 % und auf LiChrolutEN® bei 78 % liegt.
Die Konstanz der prozentualen Abweichungen zwischen beiden Phasenmaterialien sind

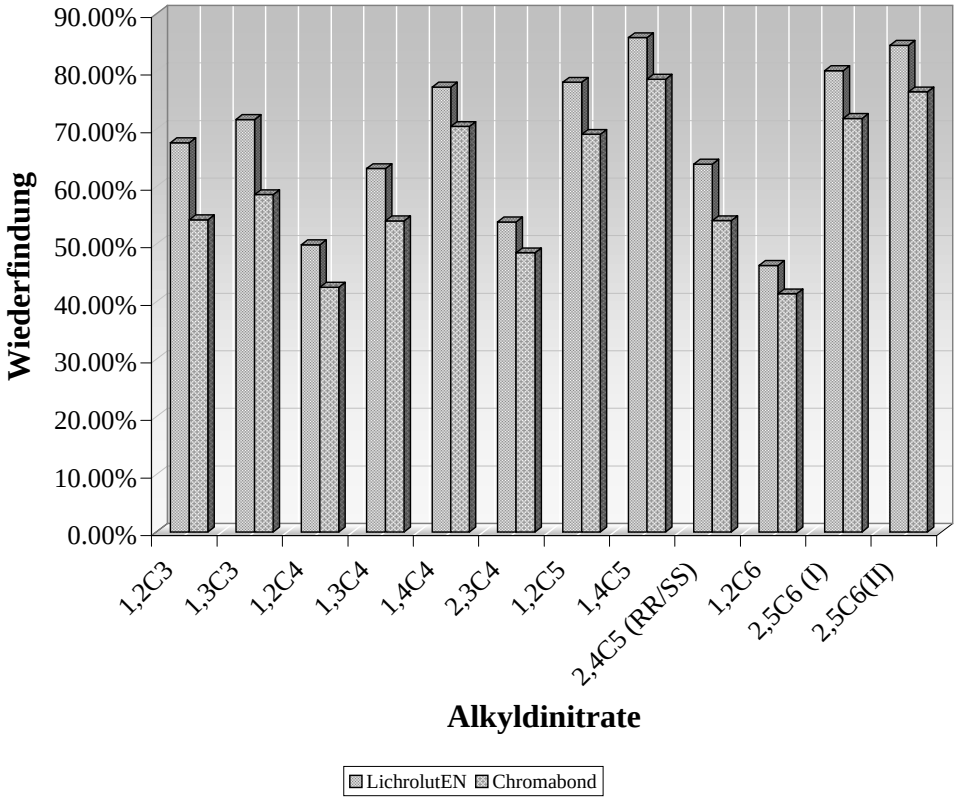


Abbildung 5.11.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkyldinitrate mittels LiChrolutEN® und Chromabond HR-P

ein Indiz für die diskutierten strukturell bedingten Zusammenhänge bei den Wiederfindungen der Alkyldinitrate.

5.1.6.3. Ketoalkylnitrate

Die Ketoalkylnitrate weisen insgesamt geringere Wiederfindungen (Abbildung 5.12) als die Ketoalkylnitrate auf. Das arithmetische Mittel auf LiChrolutEN® liegt für die Nitrooxybutylketone bei 19 %, für die Nitrooxypentylketone bei 35 %, für die Nitrooxyhexylketone bei 49 % und für die Nitrooxyheptylketone wieder bei 35 %. Somit zeigen Ketoalkylnitrate mittlerer Kettenlänge eine höhere Affinität zu dem Phasenmaterial, als kurzkettige mit einer Kettenlänge von 4 bzw. langkettige mit einer Kettenlänge über 6 Kohlenstoffatomen.
Bei den Nitrooxybutylketonen 2O1C4 und 3O2C4 konnten mit diesem Verfahren auf beiden Phasenmaterialien nur Wiederfindungen von durchschnittlich 18 % erzielt werden. Bei 2O1C5, als einem der Vertreter der Nitrooxypentylketone, ist das einzige Ketoalkylnitrat, bei dem auf Chromabond eine höhere Wiederfindung als auf LiChrolutEN® erzielt wurde.
Nitrooxyheptylnitrate, bei denen Keto und Nitratgruppe endständig stehen, wie das

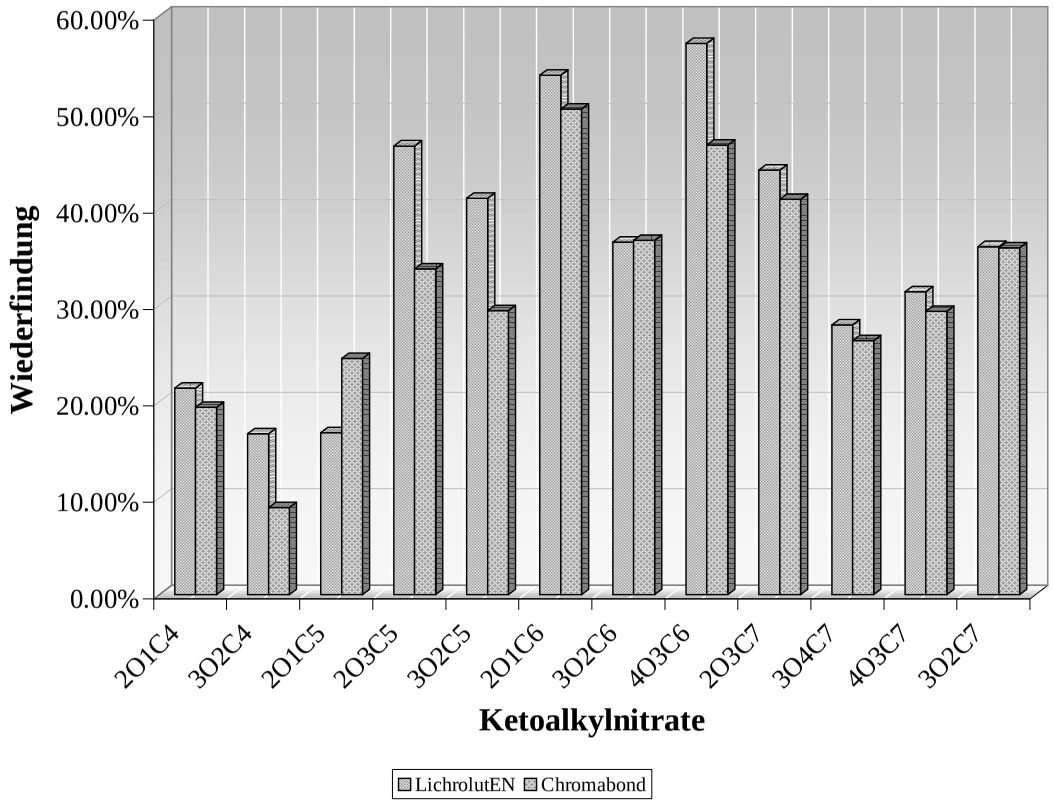


Abbildung 5.12.: Vergleich der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate mittels LiChrolutEN® und Chromabond HR-P

beispielsweise bei 2O3C7 oder 3O2C7 der Fall ist, werden auf beiden untersuchten Phasenmaterialien stärker angereichert, als das bei Ketoalkylnitraten der Fall ist, deren funktionelle sich Gruppen in der Mitte der Kohlenstoffkette befinden, etwa bei 3O4C7 und 3O2C7. Diese Verbindungen können durch die längeren endständigen aliphatischen Reste eventuell die funkionellen Gruppen abschirmen und so die Wechselwirkung mit der Phase schwächen.
Auch für die Substanzklasse der Ketoalkylnitrate weist LiChrolutEN® höhere Effikivität bei der Anreicherung auf, als dies bei Chromabond der Fall ist.

5.1.6.4. Hydroxyalkylnitrate

Die größten Schwankungen in der Anreicherungseffektivität treten bei der Verbindungsklasse der Hydroxyalkylnitrate auf (Abbildung 5.13). Auffallend ist, dass das 2OH3C4 (RS) im Gegensatz zu dem Stereoisomeren 2OH3C4 (RR) mit diesem Verfahren auf beiden Phasenmaterialen nicht erfasst werden konnte. Eine Stereoselektivität als Ursache dafür kann durch die Tatsache ausgeschlossen werden, dass dies bei anderen Stereoisomeren wie beispielsweise bei 2,5C6(I) und 2,5C6(II) bei den Alkyldinitraten nicht auftrat. Die Bestimmung dieser Stereoisomere ergab für beide Verbindungen auf beiden Phasen

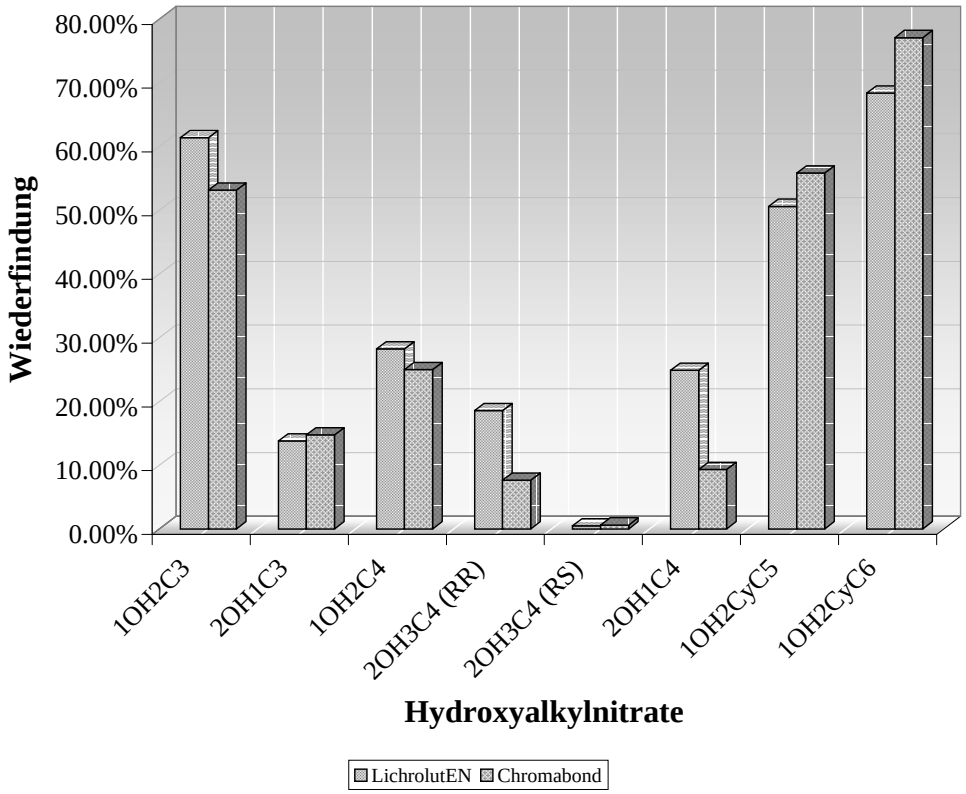


Abbildung 5.13.: Vergleich der Wiederfindungen der Hydroxyalkylnitrate mittels LiChrolutEN® und Chromabond HR-P

nahezu gleiche Werte.
Für die cyclischen Verbindungen dieser Substanzklasse 1OH2CyC5 und 1OH2CyC6 konnten die höchsten Wiederfindungen gemessen werden, wobei Chromabond für diese Verbindungen besser geeignet ist als LiChrolutEN®.
Beide untersuchten Phasenmaterialien haben bei den Hydroxyalkylnitraten Vorteile. Mit Chromabond zeigt eine höhere Affinität zu den cyclischen Hydroxyalkylnitraten. Die Schwankungen der Wiederfindungsraten unter den einzelnen Verbindungen sind bei dieser Phase jedoch größer, als bei LiChrolutEN®.

5.1.6.5. Zusammenfassung

LiChrolutEN® ist als Phasenmaterial unter den gewählten Bedingungen für die Analyse von Organonitraten in Wasser das geeignetere Phasenmaterial. Lediglich bei den Alkylmononitraten konnten mit Chromabond bessere Werte erzielt werden. Da jedoch nur Alkylmononitrate kurzer Kettenlänge, also höherer Polarität, in Niederschlagswässern zu erwarten sind und diese insgesamt nur mäßige Wiederfindungen aufweisen, wurde zur weiteren Optimierung des Verfahrens LiChrolutEN®zur SPE verwendet.

5.1.7. Optimierung der SPE durch Aussalzen

Durch den Zusatz von Elektrolyten bewirkt nichtionischen Verbindungen oder Gasen in wässrigen Lösungen in der Regel einen *Aussalzeffekt*, d.h. die Wasserlöslichkeit der Analyten wird verringert. Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, dass in einer gesättigten Lösung die Sättigungsaktivität a_C eines gelösten Stoffes bei konstanter Temperatur und Druck konstant ist und diese sich wiederum gleich dem Produkt des Aktivitätskoeffizienten f_C und der Konzentration der Stoffes c ist. Wird der Lösung nun ein Elektrolyt zugesetzt so erhöht/erniedrigt sich der Aktivitätskoeffizient und die Konzentration des Stoffes wird erniedrigt/erhöht. Im ersten Fall spricht man von Aussalzen, im zweiten von Einsalzen (Brockhaus 1987, 1987).

$$a_c = f_C \cdot c = const. \tag{5.1}$$

Diesen Effekt kann man sich bei verschiedenen analytischen Bestimmungsverfahren, wie z.B. bei der flüssig-flüssig Extraktion oder der Solid Phase Microextraction, zunutze machen und so das Verteilungsgleichgewicht zugunsten der organischen Phase verschieben.
Als Elektrolyten werden in der Regel verschiedene anorganische Salze verwendet. Im Bereich der Lebensmittel- und der klinischen Chemie wird der Aussalzeffekt bei der Analyse von polaren organischen Verbindungen, wie Ketonen, Fettsäuren oder Alkoholen, ausgenutzt (Ioffe, 1984). Hauff hat eine Reihe von Salzen und deren Einfluß auf die Wasserlöslichkeit von Alkylmononitraten untersucht (Hauff, 1994). Er konnte feststellen, dass von den untersuchten Salzen $NaCl$, Na_2SO_4, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2CO_3 und $Pb(NO_3)_2$, Natriumsulfat den größten Aussalzeffekt auf Alkylmononitrate aufweist, während beispielsweise das Ammoniumchlorid keinen Aussalzeffekt hat.
Die Alkylmononitrate zeigen dabei stärkere Aussalzeffekte, im Vergleich zu Halogenkohlenwasserstoffen, die eine in etwa gleiche Henry-Konstante aufweisen. Unter den untersuchten Alkylnitraten haben die unverzweigten einen stärkeren Aussalzeffekt, als die entsprechenden verzweigten Homologen. Dies führt Hauff auf das größere Dipolmoment der linearen Alkylnitrate zurück.
Nachfolgend werden die Ergebnisse der SPE diskutiert, wobei der Analysenlösung verschiedene Salzkonzentrationen (0 g/l, 36 g/l, 72 g/l, 108 g/l und 144 g/l) Na_2SO_4 zugegeben wurden. Die zugegebenen Salzkonzentrationen wurden so ausgewählt, dass die maximal löslichen Menge Natriumsulfat (160 g/l (Merck, 2000)) auf das Analysenvolumen umgerechnet wurde. Von diesem Wert wurden 10 % abgezogen, um ein Ausfallen des Salzes durch Temperatur oder Druckschwankungen zu vermeiden. Die so berechnete Konzentrationsbereich wurde durch die Anzahl der Versuchsdurchführungen geteilt, um den zu untersuchenden Bereich gleichmäßig abzudecken.
Die Extraktion wurde mit LiChrolutEN®durchgeführt, wobei Methanol als Elutionsmittel verwendet wurde.

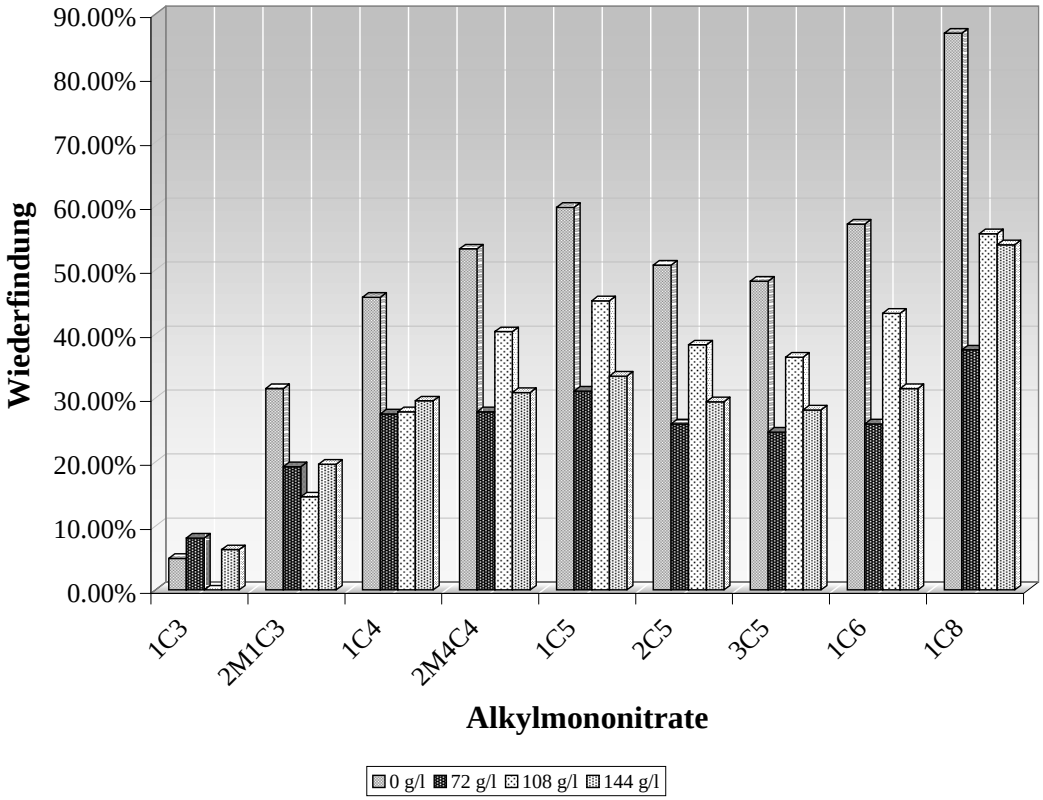


Abbildung 5.14.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkylmononitrate bei der SPE unter Zusatz von Na_2SO_4

5.1.7.1. Alkylmononitrate

Bei den Alkylmononitraten konnten nur vier Konzentrationen untersucht werden, da die Probe mit 36 g/l Salzzusatz verworfen werden musste.
Eine Steigerung der Wiederfindung konnte durch Aussalzen bei den Alkylmononitraten nicht erzielt werden. Bei allen Alkylmononitraten wurden die Wiederfindungen unabhängig von der Salzkonzentration vermindert. Bei den Alkylmononitraten 2M4C4, 1C5, 2C5, 3C5, 1C6 und 1C8 ist, im Falle eines Natriumsulfatzusatzes ein Optimum bei 108 g/l zu beobachten.
Die *aussalzende* Wirkung des Natriumssulfates bei diesen Versuchen kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Extraktion der Probe über einen Zeitraum von ca. 1 h erstreckt. Der aussalzende Effekt des Natriumsulfates bewirkt eine Verdrängung der Nitrate aus der wässrigen Lösung, wobei sich die Analyten aus der nur durch das Aktivkohletrockenrohr abgeschlossenen Apparatur in die Umgebung verflüchtigen bzw. sich auf der Aktivkohle anreichern. Die Aktivkohle nimmt zusätzlich noch Einfluß auf die Verflüchtigung der Analyten, indem es in das chemische Gleichgewicht, dass sich während der Extraktion einstellt, eingreift.
Die höheren Wiederfindungswerte für die Salzkonzentration von 108 g/l können durch ei-

ne kürzere Dauer der Extraktion dieser Probe erklärt werden. Mit kürzerer Prozeßdauer verflüchtigen sich weniger Analyten aus der Probe, als dies bei längeren Analysenzeiten der Fall ist.

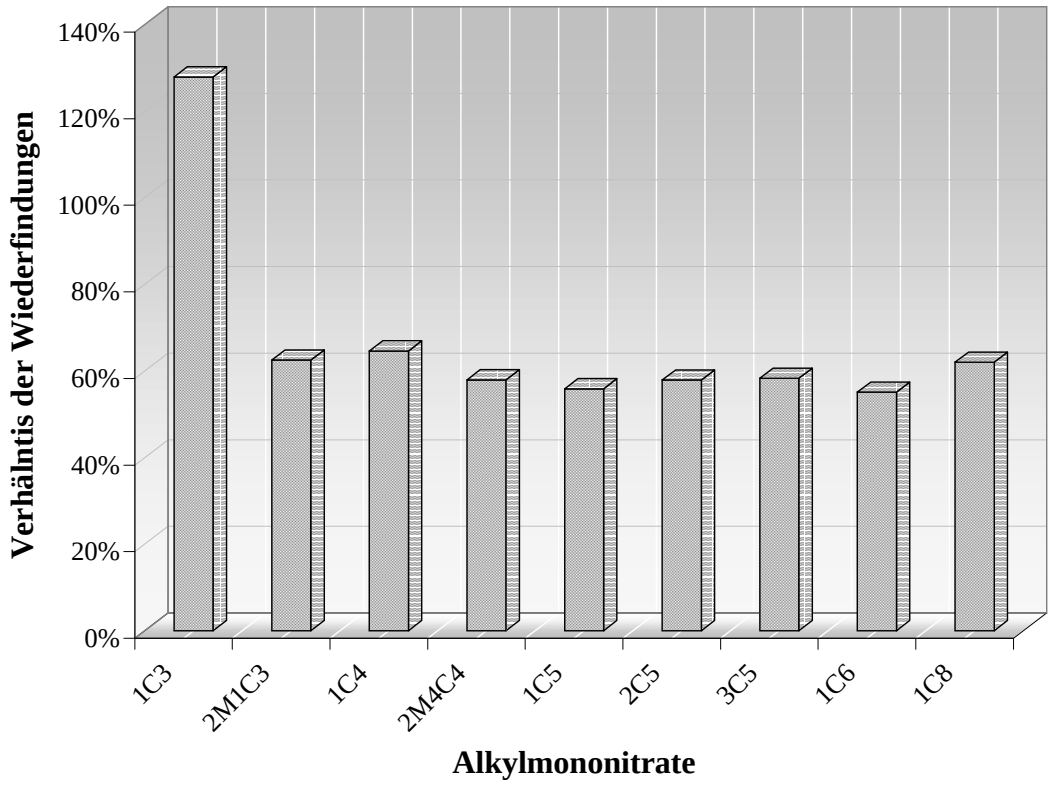


Abbildung 5.15.: Vergleich der Verhältnisse der Wiederfindungen der Alkylmononitrate ohne Zusatz und mit Zusatz von 144 g/l Na_2SO_4bei der SPE

Um die Stärke des Aussalzeffektes zu erfassen wurden die Verhältnisse aus den Werten der Versuche ohne zu den Werten mit Zusatz von 144 g/l Na_2SO_4 gebildet. In Abbildung 5.15 sind diese Werte dargestellt.
Einen stärkeren Aussalzeffekt auf verzweigte Alkylmononitrate, wie durch Hauff (Hauff, 1994) beobachtet wurde, konnte nicht festgestellt werden. Betrachtet man die Verhältnisse der Wiederfindungen mit Zusatz von 144 g/l und ohne Na_2SO_4, so sollte sich, falls die Beobachtung von Hauff zutrifft, für das verzweigte 2M4C4 ein kleineres Verhältnis ergeben, als bei linearen Pentylnitraten. Tatsächlich liegen die berechneten Verhältnisse mit nur geringen Abweichungen um einen Mittelwert von 58 %.
Insgesamt sind diese Werte für alle betrachteten Alkylmononitrate annähernd konstant, d.h. die sie weisen einen konstanten Aussalzeffekt auf, unabhängig von deren Kettenlänge und den damit verbundenen Siedepunkt oder ihrer Polarität.

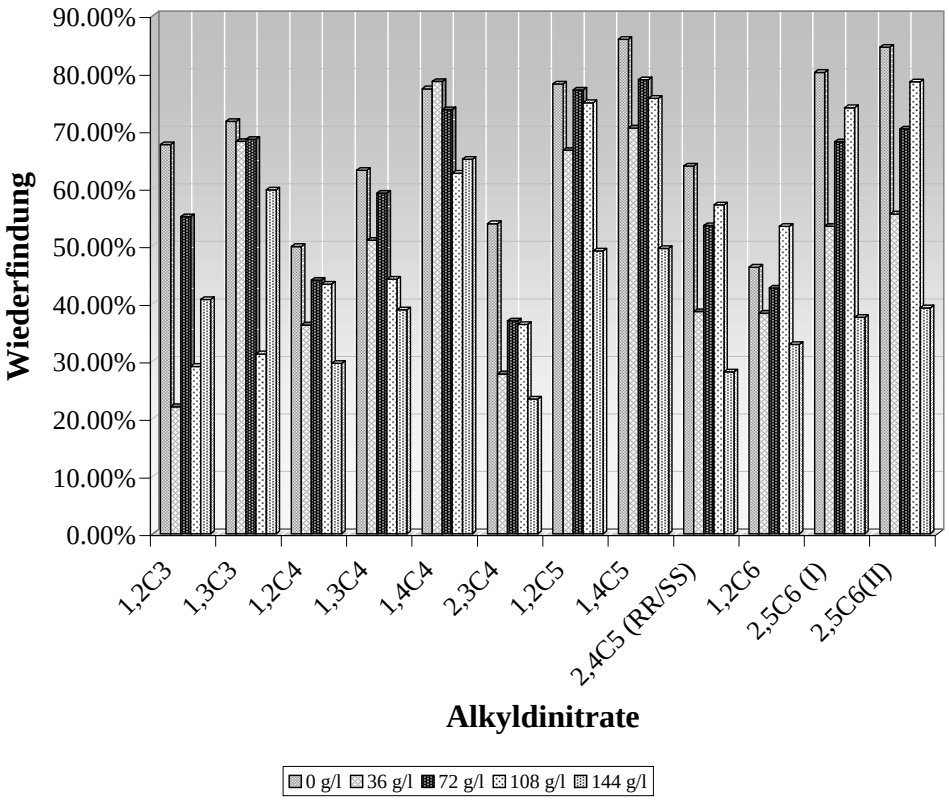


Abbildung 5.16.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkyldinitrate bei der SPE unter Zusatz von Na_2SO_4

5.1.7.2. Alkyldinitrate

Bei den Alkyldinitraten ergibt sich aus den durchgeführten Untersuchungen ein ähnliches Bild, wie es schon bei den Alkylmononitraten diskutiert wurde. Außer bei 1,4C4 wurden bei allen Alkyldinitraten die höchsten Wiederfindungswerte im Bereich von 50 - 85 % ohne Na_2SO_4-Zusatz beobachtet. Dies wird auf die in Abschnitt 5.1.7.1 angeführten Gründe zurückgeführt.
Auffällig bei den Alkyldinitraten ist das ungleiche Muster der Werte für die einzelnen Verbindungen. Die Ursache hierfür ist ein unterschiedlicher Einfluss des Na_2SO_4 auf die Alkyldinitrate. So erhält man die höchsten Werte bei den Alkyldinitraten 1,2C3, 1,3C3, 1,2C4, 1,3C4, 2,3C4, 1,2C5 und 1,4 C5 bei einem Zusatz von 72 g/l, während für die längerkettigen Alkyldinitrate 1,2C6, 2,5C6(I) und 2,5C6(II) bei 108 g/l maximale Wiederfindungen unter Na_2SO_4-Zusatz aufweisen.

Aus den Verhälnissen der Werte mit, zu denen ohne Salzzusatz zeigen sich interessante Zusammenhänge bezüglich der Anordnung der Nitratgruppen im Molekül und dem Aussalzeffekt auf diese Verbindungen.
So zeigen Alkyldinitrate, die keine endständigen Nitratgruppen aufweisen, wie 2,3C4, 2,4C5 (RR/SS), 2,5C6(I) und 2,5C6(II), einen signifikant höheren Aussalzeffekt, d.h.

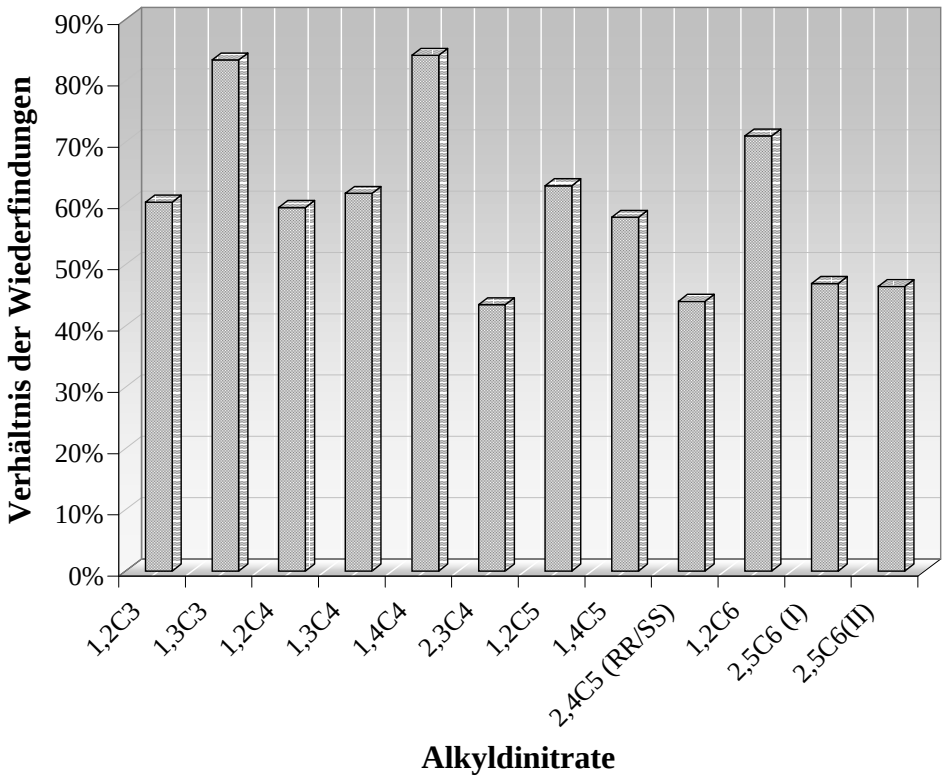


Abbildung 5.17.: Vergleich der Verhältnisse der Wiederfindungen der Alkyldinitrate ohne Zusatz und mit Zusatz von 144 g/l Na_2SO_4bei der SPE

das Verhältnis Wiederfindung mit zu ohne Salzzusatz ist bei diesen Verbindungen geringer, als bei Alkyldinitraten, die über endständige Nitratgruppen verfügen. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Wasserlöslichkeit von Verbindungen geringerer Polarität durch Na_2SO_4 Zusatz stärker beeinflussen lässt, als die von Verbindungen höherer Polarität.

5.1.7.3. Ketoalkylnitrate

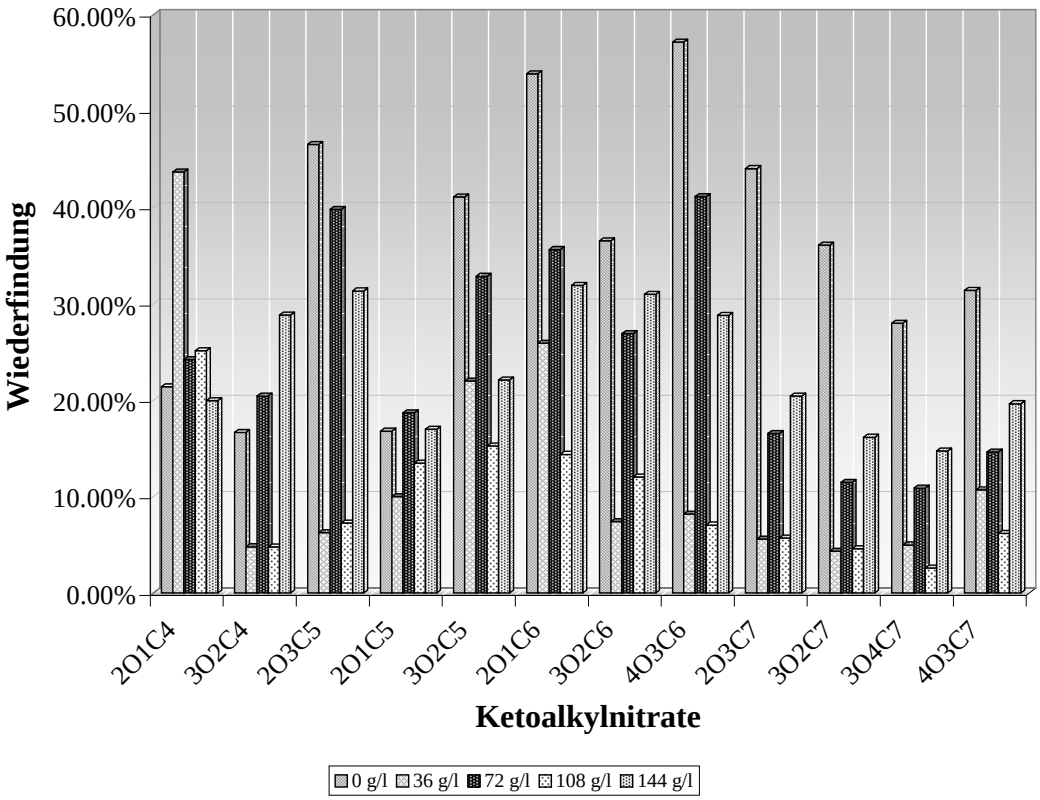


Abbildung 5.18.: Vergleich der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate bei der SPE unter Zusatz von Na_2SO_4

Bei der Betrachtung der ermittelten Wiederfindungen in Abbildung 5.18 wurden, wie schon bei den Alkylmono- und Alkyldinitraten die höchsten Werte ohne Salzzusatz erreicht. Die geringsten Wiederfindungen wurden bei einer Natriumsulfatkonzentration von 36 g/l und 108 g/l gemessen. Die Ursache für diese uneinheitliche Tendenz könnte in einer Zersetzung der Ketoalkylnitrate liegen. Das Kohlenstoffatom der Ketogruppe weist durch den doppeltgebundenen Sauerstoff einen gewissen Elektronenmangel auf, was durch die benachbarte Nitrooxygruppe noch verstärkt wird. In wässrigem Medium wäre als Zersetzungsreaktion eine Bildung des Carboxyalkohols denkbar. Allerdings müsste, falls diese Annahme Zutrifft, eine Tendenz mit der Salzkonzentration zu beobachten sein, was jedoch nicht der Fall ist. So sind die höchsten Wiederfindungen unter Na_2SO_4-Zusatz bei 3O2C4, 3O2C6, 2O3C7, 3O2C7, 3O4C7 und 4O3C7 bei einer Salzkonzentration von 144 g/l gemessen worden.

Der Vergleich der Verhältnisse der Wiederfindungen ohne und unter Zusatz von 144 g/l Na_2SO_4 in Abbildung 5.19 zeigt in der Tendenz ein Abnehmen des Aussalzeffektes mit abnehmender Polarität der Ketoalkylnitrate. Bereits bei den Alkyldinitraten konnte festgestellt werden, dass die weniger polaren Vertreter dieser Substanzgruppe einen

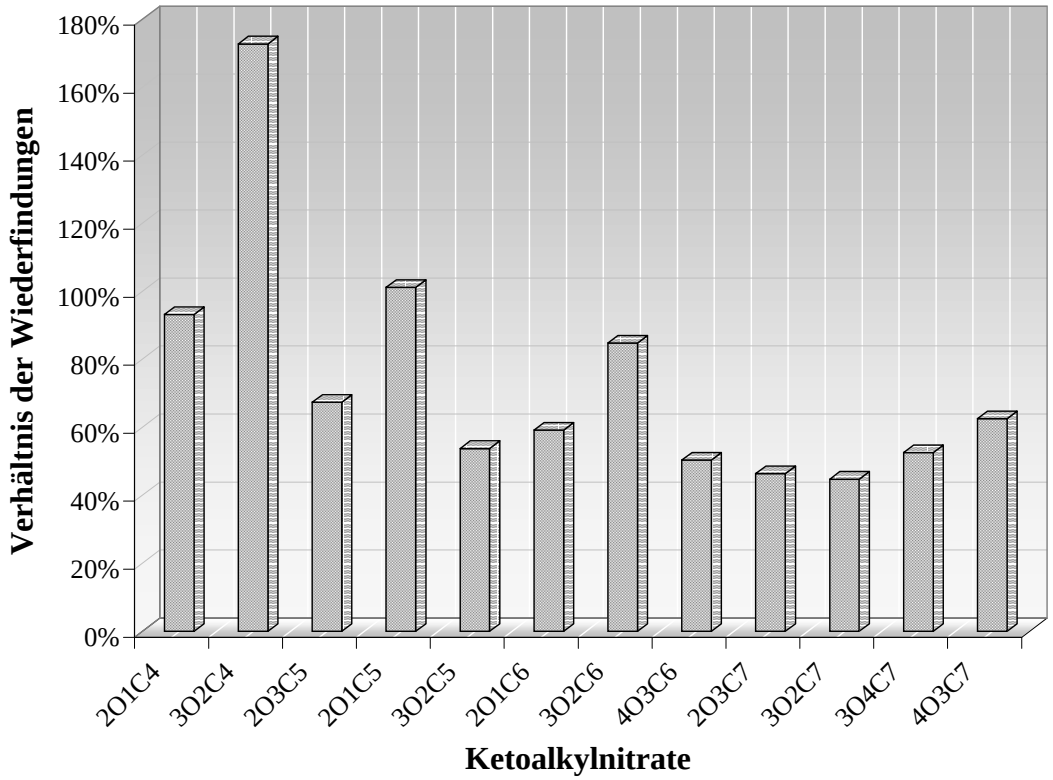


Abbildung 5.19.: Vergleich der Verhältnisse der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate ohne Zusatz und mit Zusatz 144 g/l Na_2SO_4bei der SPE

stärkeren Aussalzeffekt zeigen, als die polaren.
Das arithmetische Mittel aus diesen Berechnungen liegt bei den Ketoalkylnitraten bei 60 % und somit in der selben Größenordnung, wie bei den Mono- und Alkyldinitraten.

5.1.7.4. Hydroxyalkylnitrate

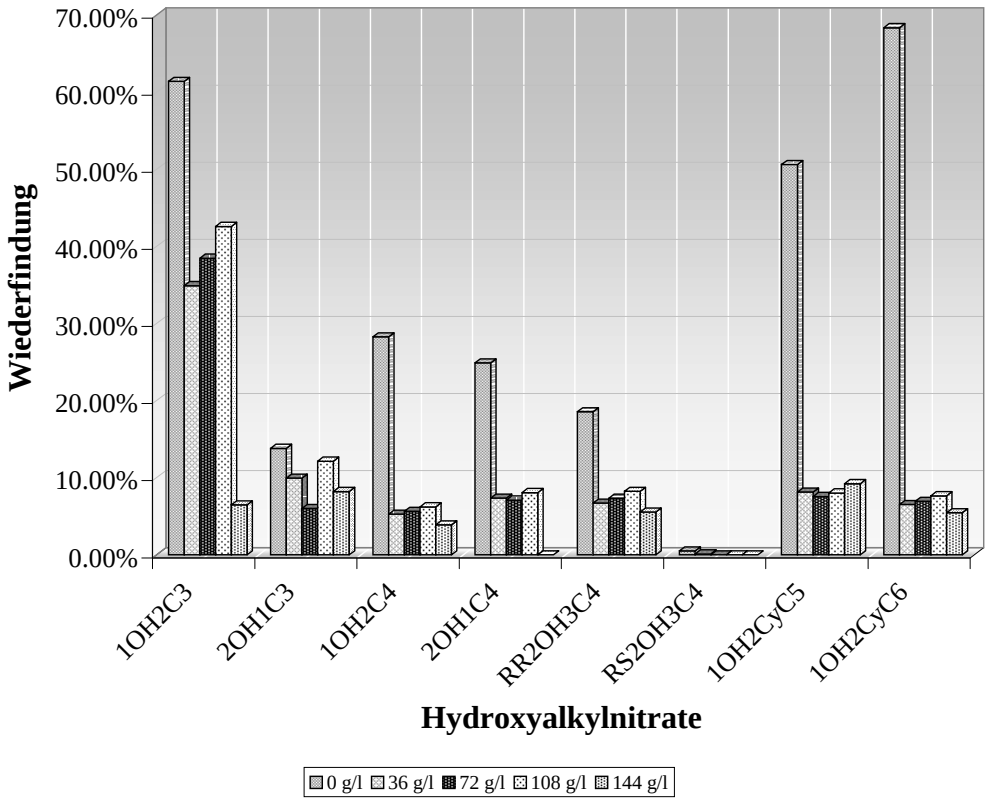


Abbildung 5.20.: Vergleich der Wiederfindungen der Hydroxyalkylnitrate bei der SPE unter Zusatz von Na_2SO_4

Auch bei den Hydroxyalkylnitraten in Abbildung 5.20 wurden die höchsten Werte bei in der Wiederfindung ohne Na_2SO_4-Zusatz ermittelt. Für die Hydroxybutylnitrate und die cyclischen Hydroxyalkylnitrate 1OH2CyC5 und 1OH2CyC6 zeigen die gemessenen Werte eine gewisse Konstanz, unabhängig von der Salzkonzentration.
Bildet man die Verhältnisse aus den Wiederfindungen mit und ohne Salzzusatz, so erhält man Durchschnittswerte von ca. 20 %, also einen um den Faktor 3 höheren Aussalzeffekt, als bei den anderen untersuchten Organonitraten.

5.1.7.5. Zusammenfassung

In den Aussalzvesuchen mit Na_2SO_4 konnte gezeigt werden, dass dieses Salz die Wasserlöslichkeit der untersuchten Organonitrate deutlich vermindert. Allerdings ist dieser Effekt zur Optimierung der SPE nicht geeignet, da dadurch die Organonitrate aus der wässrigen Probenlösung verdrängt werden, was offensichtlich zu einer Verflüchtigung führt. Sie sind aus diesem Grunde durch die SPE nicht mehr zugänglich.
Um den Aussalzeffekt trotz dieses Verhaltens der Analyten ausnutzen zu können, wäre auch ein Einsatz von einsalzenden Elektrolyten denkbar. Unter den von Hauff (Hauff,

1994) untersuchten Salzen, hatte jedoch keines auf Alkylmononitrate einen einsalzenden Effekt. Es müssten dafür andere Salze, etwa Schwermetallsalze, in Betracht gezogen werden.
Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass die unpolare Vertreter der einzelnen Substanzgruppen, einen stärkeren Aussalzeffekt zeigen, als dies polarere Verbindungen tun.

5.2. Simultane Dampfphasenextraktion – SDE

5.2.1. Funktionsweise der simultanen Dampfphasenextraktion

Destillationsverfahren gehören zu den ältesten physikalischen Trennmethoden. Die Wasserdampfdestillation als Spezialfall einer Trägerdampfdestillation wird in der präperativen Chemie häufig zur Trennung von in Wasser nur begrenzt löslichen Substanzen verwendet. Die ersten anlytischen Anwendungen dieses Verfahrens gehen auf Bleidner (Bleidner, 1954) bzw. Nickerson und Likens (Nickerson und Likens, 1964) zurück, die mit diesem Verfahren erstmals Hopfenölkomponenten im Bier bestimmten. In der Folgezeit wurde das Verfahren vor allem zur Extraktion von ätherischen Ölen und thermisch labilen Aromastoffen aus deren pflanzlichen Matrices verwendet. Besonders polare, saure oder basische organische Verbindungen haben in den üblicherweise verwendeten organischen Lösemittel nur kleine Verteilungkoeffizienten und sind deshalb über flüssig-flüssig Verteilung nur schlecht zugänglich.
Zur Durchführung der Wasserdampfdestillation im analytischen Maßstab wurden eine ganze Reihe verschiedener Apparaturen entwickelt (Bleidner, 1954; Nickerson und Likens, 1964; Schultz u. a., 1977; Bicci u. a., 1983; Nunez u. a., 1984; Seidel und Lindner, 1993). Dabei ist die von Bleidner entwickelte die am meisten verwendete Variante.

Generell wird bei diesem Verfahren die Probe, sofern sie nicht schon in wässrigem Medium vorliegt, in Wasser gelöst bzw. suspendiert. Der Wasserdampf wird dabei in situ durch Erhitzen der Probenvorlage erzeugt, wobei dieser mit den Analyten verdampft, über dass Steigrohr zum Kühler gelangt und dort kondensiert. Gleichzeitig wird ein Extraktionsmittel zum Sieden erhitzt, welches ebenfalls zum Kühler aufsteigt und dort mit dem Probendampf kokondensiert. Diese Kokondensation, die idealerweise in kleinsten Mikrotröpfchen stattfindet, stellt eine hocheffektive flüssig-flüssig Extraktion mit optimaler Phasendurchmischung dar. Aus diesem Grunde wird das Verfahren auch als simultane Dampfphasenextraktion (SDE) bezeichnet.
Nach der Kokondensation trennen sich die beiden Phasen im Wasserabscheider, wobei die wässrige Phase kontinuierlich wieder in das Probenvorratsgefäß und das Extraktionsmittel in dessen Vorratsgefäß zurückgeführt wird. Auf diese Weise wird die Probe mit ständig frischem Lösemittelkondensat extrahiert. Dabei erhält man eine Aufkonzentrierung der Analyten im Extraktionsmittel.

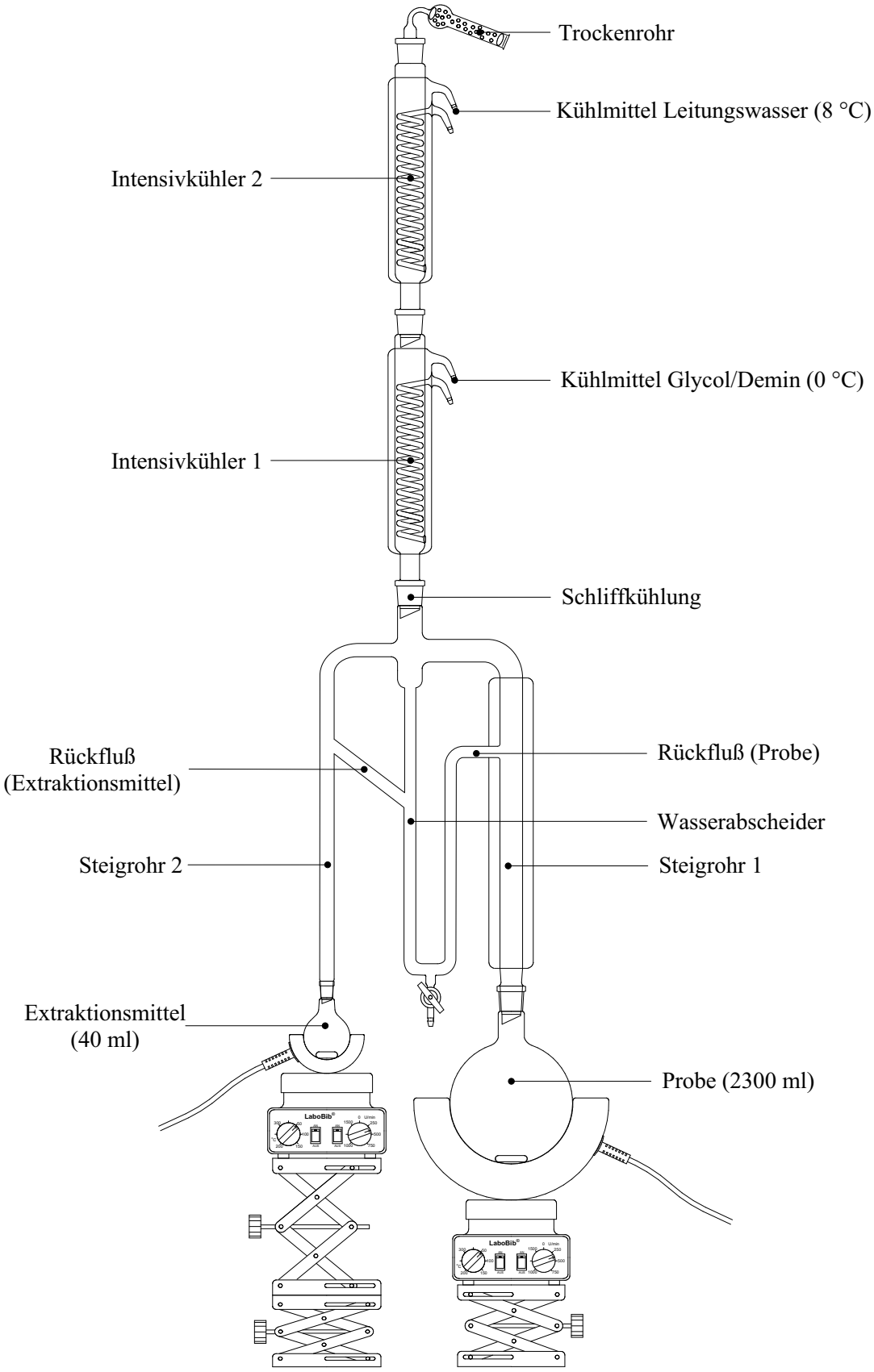


Abbildung 5.21.: Die in von Hauff in (Hauff, 1994) verwendete SDE Apparatur

5.2.2. Praktische Durchführung der SDE

Die bei (Hauff, 1994) verwendete Apparatur (siehe Abbildung 5.21) wurde zu Beginn der Arbeit für die optimale Bearbeitung der Problemstellung in einigen Punkten modifiziert, um ein effizienteres Vorgehen zu ermöglichen. Abbildung 5.22 zeigt die modifizierte Apparatur, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde.

Zunächst wurden an beiden Steigrohren Vakkuummäntel angebracht, damit das Anfahren, d.h. der Zeitraum zwischen Einschalten der Heizpilze und dem Eintreten der Kokondensation am Kühler, schnellstmöglich erfolgt. Hintergrund dieser Optimierung war auch ein Einsatz mit Extraktionsmitteln, die schwerer als Wasser sind. In diesem Falle verdampft die wässrige Probe über Steigrohr 2. Ohne Vakkuummantel würde das Anfahren der Apparatur ca. 30 Minuten länger dauern.

Zum zweiten wurden die Abstände der beiden Steigrohre so erweitert, dass auch Probenkolben größeren Volumens an der Apparatur betrieben werden können. Das durch Überschlagsrechnung ermittelte Probevolumen von 2 l, machte eine Verwendung größerer Probegefäße erforderlich.

Als drittes wurde die Höhe der Steigrohre auf ein Minimum reduziert, um den Dampfraum in der Apparatur zu verringern. Durch diese Maßnahme sollte ebenfalls ein schnelleres Anfahren der Apparatur erreicht werden, sowie eine Minimierung des *Totvolumens*, d.h. des Volumens, in dem keine Extraktion stattfindet.

Abbildung 5.23 zeigt den analytischen Prozess der Dampfphasenextraktion. Die beschriebene Apparatur wurde zunächst mit 40 ml Extraktionsmittel (Hexan bzw. Chloroform) bestückt, wobei der Rührfisch, der für das gleichmäßige Sieden der jeweiligen Phasen sehr wichtig ist, in einer 1:1 Mischung aus Aceton und Hexan ausgerührt wurde, um diesen von eventuell adsorbierten Verunreinigungen zu säubern. Beim der Entwicklung des Analyseverfahrens wurde auch eine einfachere Reinigung durch bloßes Abspülen mit Aceton und Hexan getestet. Dies zeigte jedoch eine nur unzulängliche Reinigung der Rührfische.

Daraufhin wurde die entsprechende Probe an die Apparatur angeschlossen. Um eine sofortige effektive Extraktion der Probe zu erzielen, wurde das U-Rohr zuerst mit 15 ml Probe und 12 ml Extraktionsmittel gefüllt.

Beide Heizpilze wurden daraufhin so eingestellt, dass die jeweiligen Lösemittel gerade gleichmäßig zum Sieden gebracht werden konnten. Im Falle der Wasserproben wurde der Heizpilz auf Stufe 2 eingestellt, im Falle der verwendeten Lösemittel Hexan und Chloroform war bereits Stufe 1 ausreichend.

Die Prozessdauer wurde an der Arbeit von Hauff (Hauff, 1994) ausgerichtet und auf eine Stunde angesetzt. Er konnte zeigen, dass für die meisten Analyten eine Prozessdauer von einer Stunde bereits ausreichend ist. Falls länger extrahiert wird, besteht die Gefahr, dass leichtflüchtige Analyten aus der Extraktionsapparatur verdampfen und sich so der Bestimmung entziehen. Der Beginn der Prozessdauer ist der Zeitpunkt, an dem beide Extraktionsmittel am Intensivkühler 1 kondensieren.

Um einen Verlust der Analyten an den Schliffverbindungen zu minimieren wurden diese mittels Teflonringen abgedichtet. Von einem Einsatz von Schlifffett wurde abgesehen, da dies im Laufe des Prozeßes mit extrahiert würde und dadurch die Gefahr eines Blind-

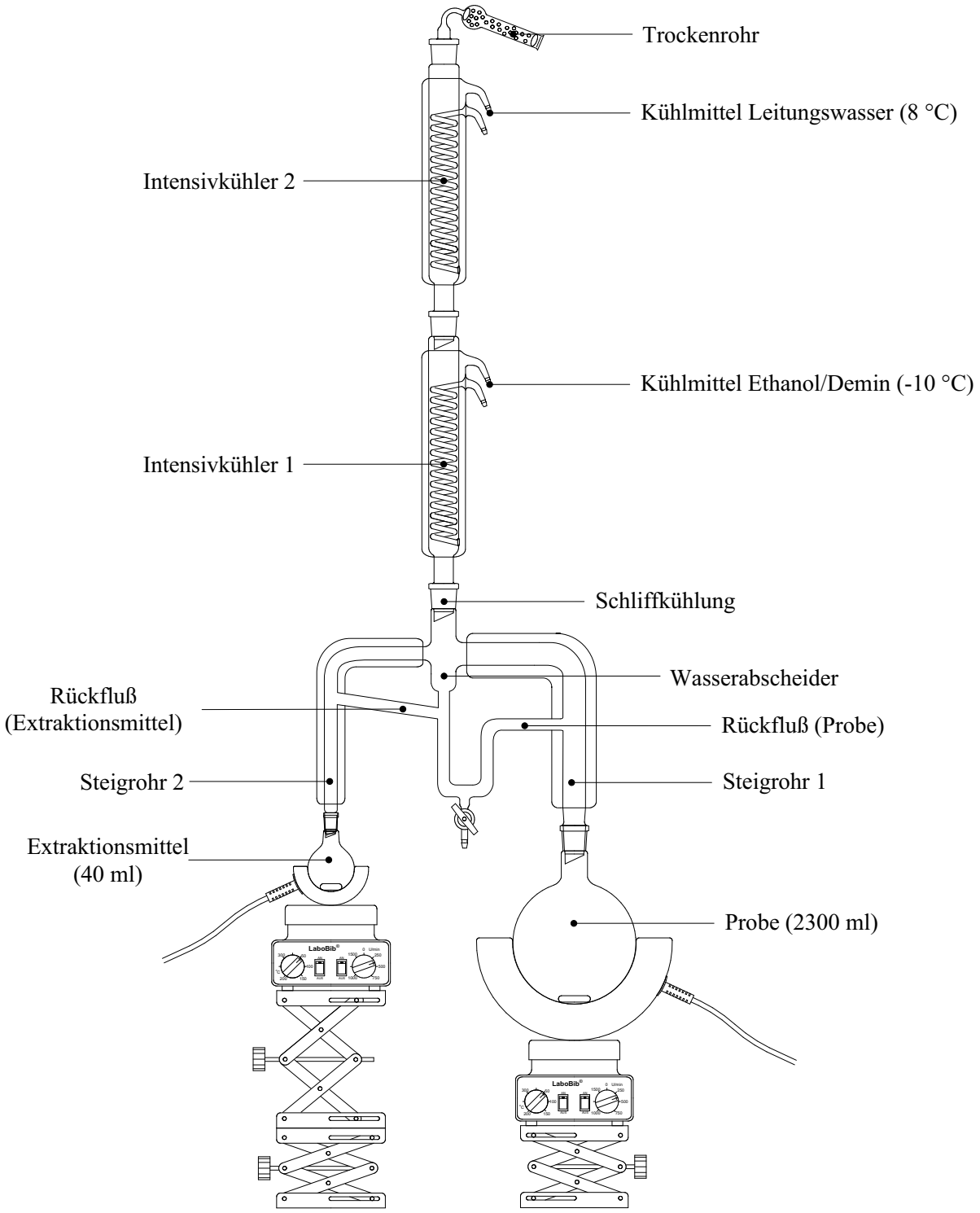


Abbildung 5.22.: Die in dieser Arbeit verwendete, modifizierte Version der SDE Apparatur

werteintrages gegeben wäre. Weiterhin wurde der Intensivkühler 1 so modifiziert, dass dessen Schliffkern in den Kühlmantel einbezogen wurde, um damit die verdampfenden Extraktionsmittel frühestmöglich zur Kondesation zu bringen. Dadurch wurde jedoch der Innenquerschnitt dieses Kühlers erheblich reduziert, was beim Beheizen der Wasserprobe berücksichtigt werden musste. Ein zu intensives Sieden der Probe führte dazu, dass sie durch die nachfolgende Dampfphase nicht mehr ausreichend aus dem Kühler abfließen konnte und dadurch eine Art flüssig-Dampfphasenextraktion stattfand, die jedoch weniger intensiv ist.
Eine wichtige Rolle bei der optimalen Durchführung des Verfahrens kommt einer effektiven Kühlung zu. Hauff konnte zeigen, dass bei der von ihm durchgeführten Anreicherung von leichtflüchtigen Verbindungen, eine Verminderung der Kühlwassertemperatur einen erheblichen Einfluss auf die Wiederfindung der Analyten hat. Deshalb wurde Intensivkühler 1 mit einer Kühlwassertemperatur von -10 ℃ betreiben. Als Kühlmedium wurde eine 1:1 Mischung von Ethanol und demieralisiertem Wasser verwendet, die über einen Kryostaten auf -10 ℃ thermostatisiert wurde. Während der Prozessdauer konnte bei der Extraktion der 2 l Proben eine Erwärmung des Kühlmittels auf -8 ℃ festgestellt werden. Diese Erwärmung ist die Ursache der geringen Pumpleistung des eingesetzten Kryostaten. Um die Kühlmittelerwärmung in diesem Bereich zu halten, musste von Zeit zu Zeit die Luft, die während des Extraktionsprozesses immer wieder ins Kühlsystem gelangte, entfernt werden.
Der zweite Intensivkühler wurde mit Leitungswasser betrieben. Ein Betreiben beider Kühler über den Kryostaten war, aus den oben angeführten Gründen, nicht praktikabel. Während des Extraktionsprozesses fand die entscheidende Kokondensation der Extraktionmittel am unteren Bereich des ersten Kühlers statt. Der zweite hatte deshalb nur die Aufgabe eines Sicherheitskühlsystems, das bei einem eventuellen Versagen des ersten Kühlsystems, eine Verflüchtigung der Extraktionsmittel aus der Apparatur zu verhindern.
Nach Beendigung der Extraktionsphase wurde zunächst die Wasserprobe ausgeschaltet und deren Heizpilz vom Kolben entfernt. Das andere Extraktionsmittel wurde solange am Sieden gehalten, bis kein Wasser mehr am Kühler kondensierte. Danach wurde das im Abscheider enthaltene Wasser abgelassen und ebenfalls im Abscheider enthaltene Extraktionsmittel mit dem Extrakt vereinigt.
Dem dadurch erhaltenen Extrakt wurde geglühtes Na_2SO_4 zum Trocknen zugegeben, nachdem zuvor der Rührfisch aus dem Kolben entnommen wurde. Eine Trocknung über eine Mikrosäule, wie es bei der SDE durchgeführt wurde, erwies sich bei diesem Verfahren als unzweckmäßig, da dies bei einem Volumen von 40 ml Extraktionsmittel zu lange dauerte. Die Menge Na_2SO_4 wurde so dimensioniert, dass nach ca. einer halben Stunde Trocknung, noch eine kleine Menge trockenes Na_2SO_4 im Kolben enthalten war.
Der getrocknete Extrakt wurde über einen Trichter mit Glaswolle in einen neuen Kolben umgefüllt. Um ein Trockenrotieren des Extraktes zu vermeiden wurde 200 μl Isooktan als Keeper zugesetzt.
Zur weiteren Aufarbeitung der Probe erfolgte eine Gruppentrennung über HPLC, wie sie in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde. Die anschließende Quantifizierung wurde über HRGC-ECD durchgeführt.



Abbildung 5.23.: Analysenschema für die SDE Anreicherung von Organonitraten aus Wasserproben

5.2.3. Durchführung der Optimierungsexperimente

Für die Optimierung des SDE-Verfahrens wurden gespikte Proben hergestellt, wie es auch bei der Optimierung des SPE-Verfahren beschrieben wurde (siehe Abschnitt 5.1.3).

5.2.4. Wahl des Extraktionsmittels

Bei der Wahl des Extraktionsmittels wurde mit Hexan ein Lösemittel gewählt, das leichter als das Probenmedium Wasser ist. Als Alternative wurde Chloroform untersucht, das seinerseits ein höhere Dichte als Wasser aufweist.
Für die Wahl der Extraktionsmittel gelten die in Abschnitt 5.1.4 getroffenen Überlegungen. Hexan wurde wegen dessen Siedepunkt (69 ℃) ausgewählt. Zum einen liegt dieser ausreichend tief, um den Probenextrakt schonend einengen zu können, zum anderen siedet Hexan hoch genug, um am Intensivkühler schnell zur Kondensation gebracht werden zu können.
Chloroform liegt mit dessen Siedepunkt (61 ℃) in etwa dem gleichen Bereich wie Hexan, womit beim Vergleich der beiden Lösemittel Siedepunktseffekte ausgeschlossen werden konnten, zum anderen war die SDE-Apparatur für den Einsatz von Dichlormethan (Sdp. 40 ℃) nicht geeignet, da der Abstand der beiden Rückflußrohre zu gering war. Der geringe Dichteunterschied zwischen Dichlormethan und Wasser führte zu einem Rücklauf des Wassers in den Kolben des Extraktionsmittels.

5.2.4.1. Alkylmononitrate

Das Dichlormethan ließ sich beim Einrotieren des Extraktes nur unvollständig aus der Probe entfernen, was bei der anschließenden HRGC-ECD Analyse zu einem starken Untergrundsignal führte. Durch die HPLC Gruppentrennung gelangte das Dichlormethan in die erste, die Alkylmononitrate enthaltende, Fraktion, wodurch diese nicht untersucht werden konnte. Zwar wurde ein integrierbares Chromatogramm erhalten, jedoch wurden bei der Berechnung der Wiederfindungen Werte von bis zu 200 % ermittelt. Bei der folgenden Diskussion der Wiederfindungsexperimente, wird daher auf eine Betrachtung der Alkylmononitrate verzichtet.
Wie Abbildung 5.24 zeigt sind die Wiederfindungswerte der Alkylmononitrate starken Schwankungen unterlegen. Eine Begründung dieser Schwankungen durch strukturelle Zusammenhänge kann nicht gegeben werden. Weder durch die Kettenlänge bzw. des damit einhergehenden Siedepunktes, noch durch die Position der Nitrooxygruppe, also der Polarität des Moleküls, steht im ursächlichen Zusammenhang zu den gemessenen Werten.
Im Falle des 2M4C4, 1C5, 1C6 und 1C8, deren Wiederfindungen über 40 % liegen, ist die SDE ein zur Analyse geeignetes Verfahren. Besonders, wenn man bedenkt, dass es sich bei den untersuchten Alkylmononitraten um leichtflüchtige Verbindungen handelt und diese durch ein Analyseverfahren mit Gruppentrennung und mehreren Einengungsschritten äußerst schlecht zu bestimmen sind.

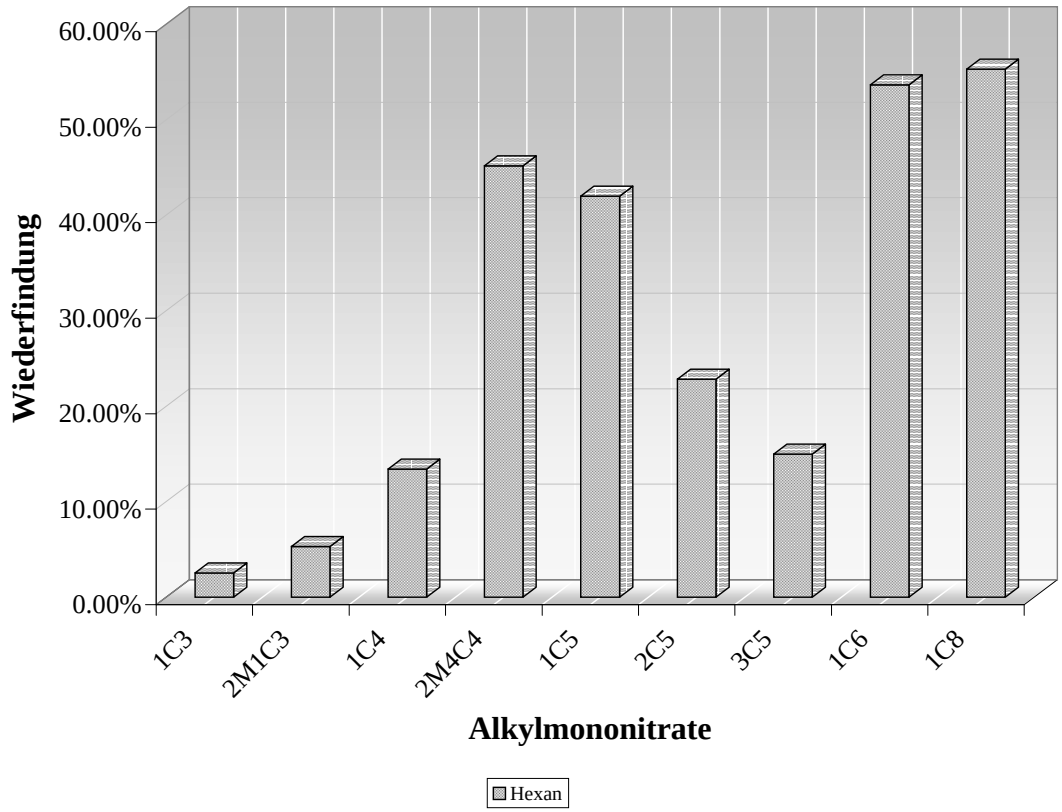


Abbildung 5.24.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkylmononitrate unter Verwendung von Hexan als Extraktionsmittel der SDE

5.2.4.2. Alkyldinitrate

Beim Vergleich der beiden untersuchten Extraktionsmittel im Falle der Alkyldinitrate (Abbildung 5.25) zeigt sich ein deutlicher Vorteil des Hexans gegenüber dem Dichlormethan. Durchschnittlich konnten bei der Verwendung von Hexan um 34 % höhere Werte ermittelt werden, als im Falle des Dichlormethans.
Einen Zusammenhang zwischen der Struktur der Alkyldinitrate und deren Wiederfindungswerten scheint es im Falle des Hexans nicht zu geben. Im Falle des Dichlormethans jedoch werden kurze Alkyldinitrate besser extrahiert als diejenigen längerer Kettenlänge. Anscheinend steht die Extraktionseffiktivität dieses Lösungsmittels mit dem Siedepunkt der Analyten im Zusammenhang. Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Polarität der Alkyldinitrate, die mit zunehmender Kettenlänge ebenfalls abnimmt. Im Falle der Pentyldinitrate wurden bei 1,2C5, als polares Pentyldinitrat, und bei 2,4C5(RR/SS) bzw. 2,4C5(RS/SR), als unpolarere Vertreter dieser Gruppe, im wesentlichen die selben Werte ermittelt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Polarität bei diesem Verfahren mit Dichlormethan als Lösemittel keine wesentliche Rolle spielt.

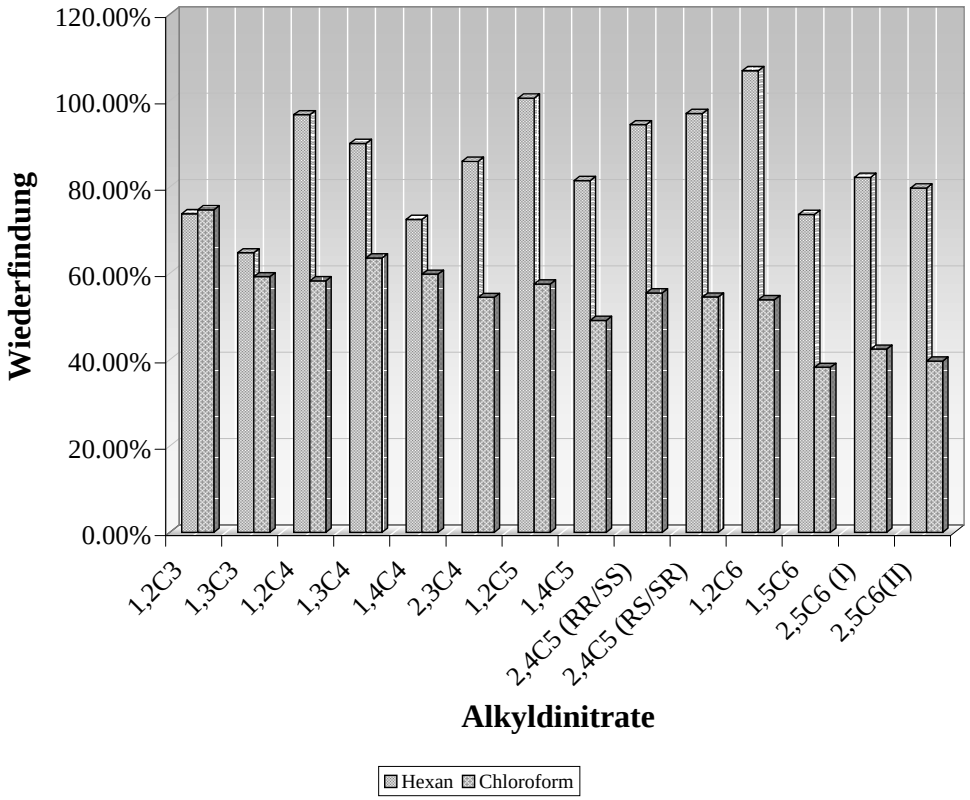


Abbildung 5.25.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkyldinitrate unter Verwendung von Hexan bzw. Chloroform als Extraktionsmittel der SDE

5.2.4.3. Ketoalkylnitrate

Bei den Ketoalkylnitraten kann bezüglich einer besseren Eignung der Untersuchten Lösemittel keine eindeutige Aussage getroffen werden. In Abbildung 5.26 zeigt sich, dass bei den Ketoalkylnitraten kürzerer Kettenlänge, wie 3O2C3, 3O2C4 und 2O3C5, mit Chloroform bessere Werte, bei den längerkettigen Ketoalkylnitraten jedoch wesentlich höhere Werte mit Hexan erzielt wurden.
Bemerkenswert ist, dass noch im Falle des 2O1C6, als einzigem Vertreter der Hexylketoalkylnitrate, höhere Werte mit Dichlormethan ermittelt wurden, wogegen bei den restlichen Hexylketoalkylnitraten Hexan das bessere Extraktionsmittel ist. Das 2O1C6 hat, gegenüber den anderen Vertretern der Hexylketoalkylnitraten, Carboxy- und Nitratgruppe am Ende der Kohlenstoffkette. Bei den anderen Vertretern dieser Gruppe befinden sich die funktionellen Gruppen in der Mitte der Kohlenstoffkette. Die Ursache für diesen Wechsel der Effektivität zwischen Hexan und Chloroform kann in der höheren Polarität der kurzkettigen liegen.

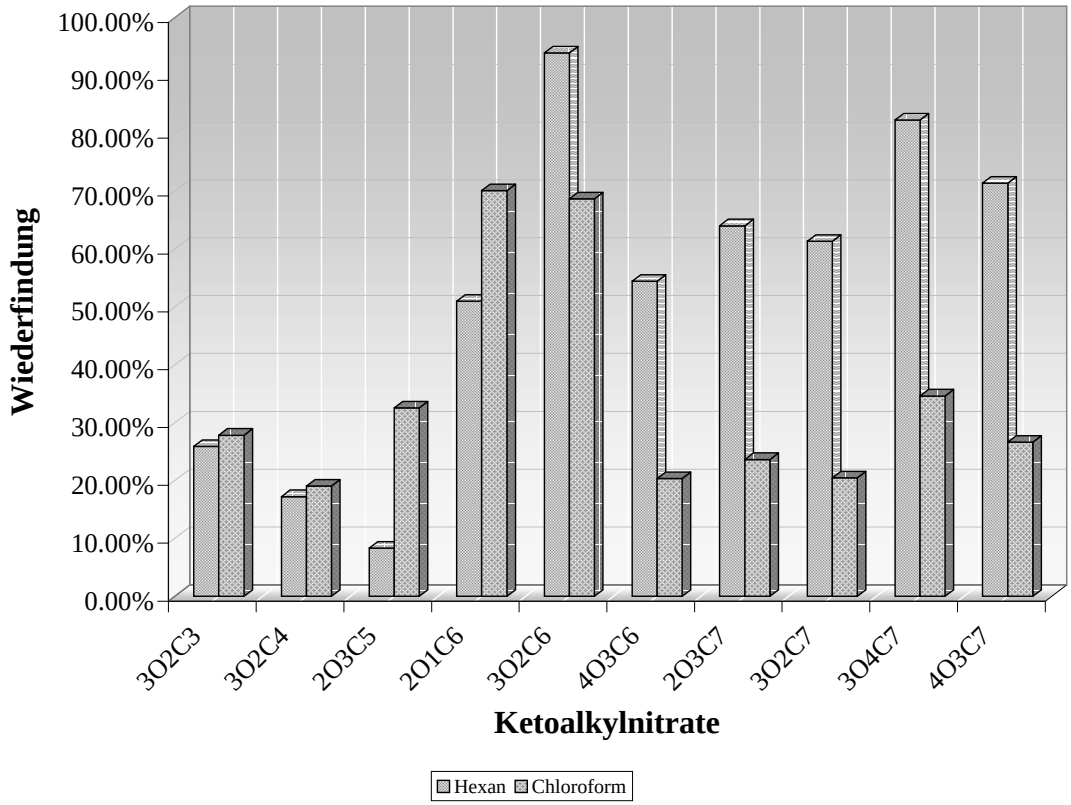


Abbildung 5.26.: Vergleich der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate unter Verwendung von Hexan bzw. Chloroform als Extraktionsmittel der SDE

5.2.4.4. Hydroxyalkylnitrate

Bei den Hydroxyalkylnitraten stellt sich, wie bei den Ketoalkylnitraten, ein uneinheitliches Bild dar. Außer bei 1OH2C3 konnten mit Chloroform bessere Werte erzielt werden. Bei den Hydroxybutyl- und den cylclischen Hydroxynitraten sind geringere Wiederfindungsraten zu beobachten.

5.2.4.5. Zusammenfassung

Bei Gesamtbetrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass Hexan das besser geeignete Lösemittel für die simultane Dampfphasenextraktion ist. Dafür spricht zum einen die erhöhte Untergrundbildung im Falle der Alkylmononitrate unter Verwendung von Dichlormethan, wodurch diese Gruppe überhaupt nicht zu erfassen ist. Zum anderen konnten bei den Ketoalkylnitraten und den Alkyldinitraten sehr gute Ergebnisse, die bei den meisten Ketoalkylnitraten über 50 % und bei den Alkyldinitraten sogar zwischen 70 % und 100 % liegen, erzielt werden.

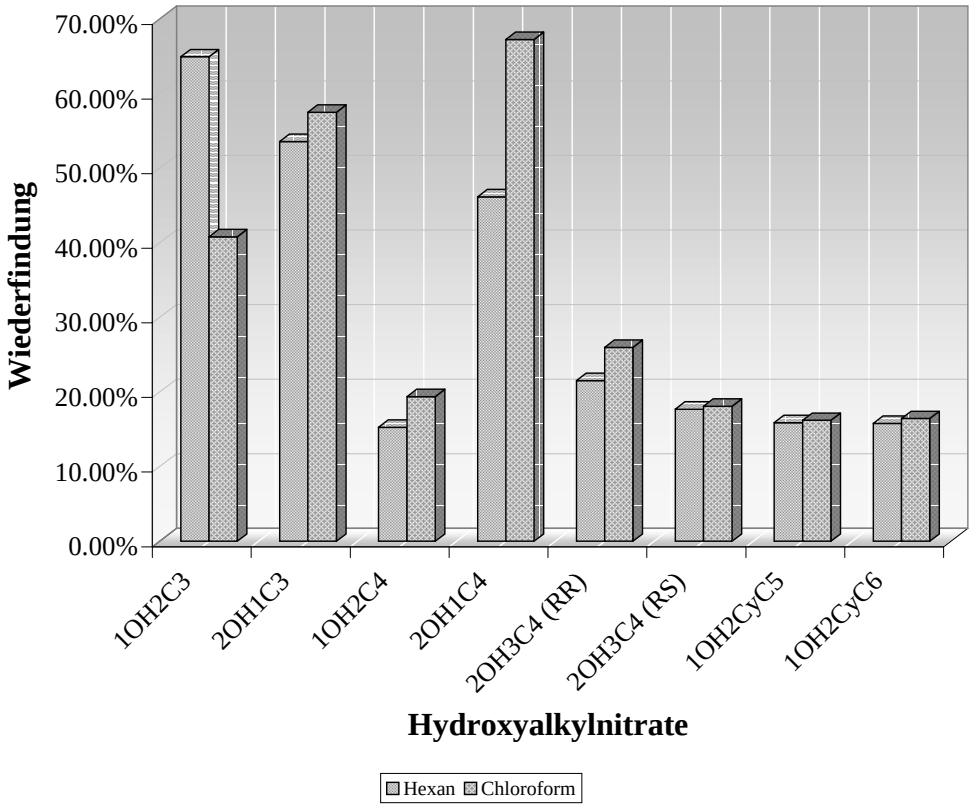


Abbildung 5.27.: Vergleich der Wiederfindungen der Hydroxyalkylnitrate unter Verwendung von Hexan bzw. Chloroform als Extraktionsmittel der SDE

5.2.5. Optimierung der SDE durch Aussalzen

Bei den Aussalzversuchen der SPE im Abschnitt 5.1.7, wurde festgestellt, dass durch durch den Salzzusatz eine Verflüchtigung der Organonitrate stattfindet. Bei der SPE konnte durch Aussalzen keine Verbesserung des Verfahrens erreicht werden. Da bei der simultane Dampfphasenextraktion die Analyten jedoch über die Dampfphase extrahiert werden, könnte sich der Aussalzeffekt bei diesem Verfahren als nützlich erweisen. Deshalb wurde auch versucht die SDE über einen Zusatz von Na_2SO_4 zu verbessern.
Die zugesetzten Salzkonzentrationen entsprechen denen, die auch in Abschnitt 5.1.7 verwendet wurden. Das Na_2SO_4 wurde dem Bidest pur. vor der Analytenzugabe zugesetzt, um deren Verflüchtigung vor dem Beginn der Extraktion zu vermeiden. Als Extraktionsmittel wurde Chloroform eingesetzt. Da bei der Durchführung dieser Versuchsreihe die Auswertung bezüglich der Extraktionsmittel noch nicht abgeschlossen war, waren die Probleme bei der Quantifizierung der Alkylmononitrate noch nicht bekannt. Trotz der schlechteren Wiederfindungswerte bei der Verwendung von Chloroform, sollte der Aussalzeffekt tendenziell unabhängig des Extraktionsmittels richtig untersucht werden können.

5.2.5.1. Alkylmononitrate

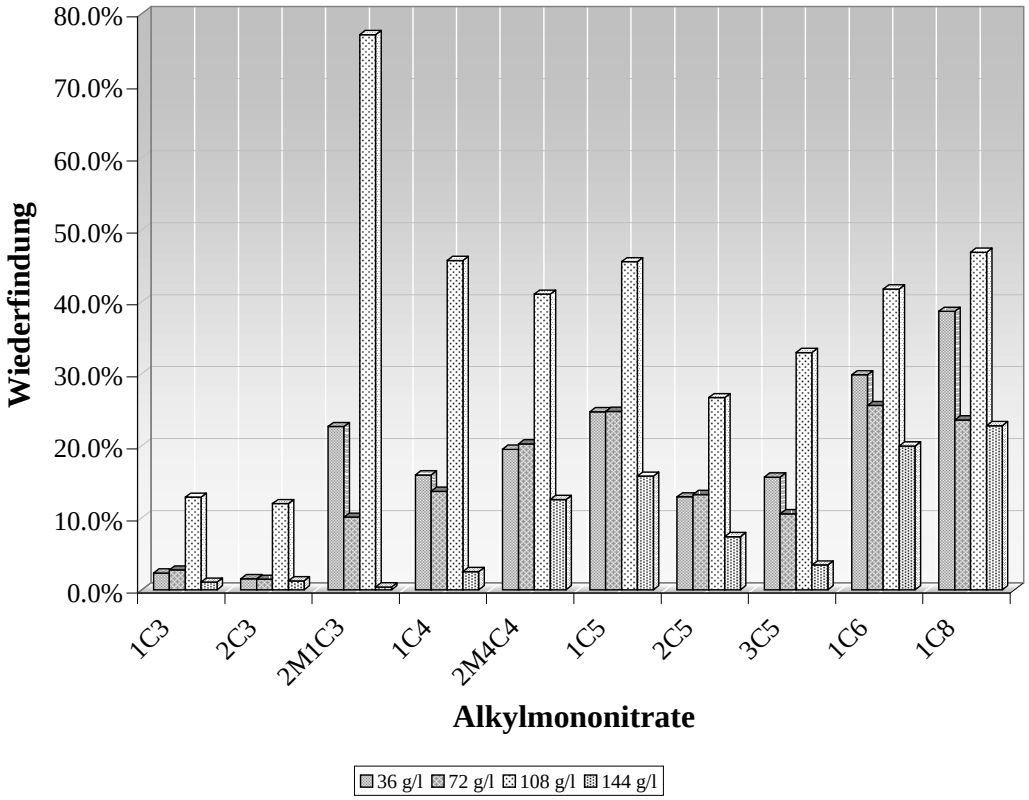


Abbildung 5.28.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkylmononitrate bei der SDE unter Zusatz von Na_2SO_4

Bei den Wiederfindungswerten der Alkylmononitrate in Abbildung 5.28 kann eine eindeutige Tendenz zu geringeren Wiederfindungswerten bei zunehmender Salzkonzentration festgestellt werden. Ab den Butylmononitraten ist diese Tendenz deutlich zu erkennen. Von dieser Tendenz abweichende Werte ist nur bei einer Salzkonzentration von 108 g/l gemessen worden, was auf ein nicht vollständiges Entfernen des Chloroforms beim Einrotieren der Probe zurückgeführt werden kann.
Die 1-Alkylmononitrate zeigen dabei eine geringere Abhängigkeit von der Salzkonzentration, als die unpolareren aliphatischen Alkylmononitrate.
Da das Anfahren der simultanen Dampfphasenextraktion etwa eine halbe Stunde dauert, kann das Verhalten der Alkylmononitrate damit begründet werden, dass diese aus der wässrigen Probelösung verdrängt werden, bevor die Dampfphasenextraktion stattfindet. Das Rühren der Lösung verstärkt diesen Effekt, durch die bessere Durchmischung und die größere Oberfläche, noch zusätzlich.

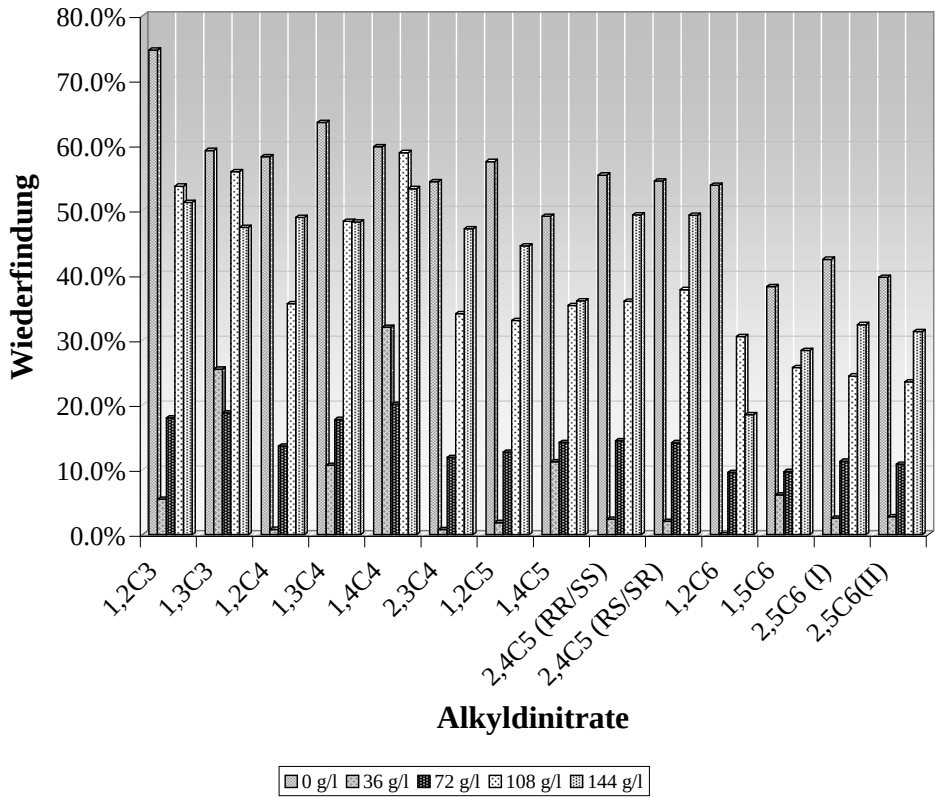


Abbildung 5.29.: Vergleich der Wiederfindungen der Alkyldinitrate bei der SDE unter Zusatz von Na_2SO_4

5.2.5.2. Alkyldinitrate

Auch bei den Alkyldinitraten konnte durch den Zusatz von Na_2SO_4 das Verfahren nicht verbessert werden. Die höchsten Wiederfindungswerte wurden auch hier bei allen untersuchten Verbindungen ohne Salzzusatz ermittelt.
Auffällig bei dieser Verbindungklasse ist die Steigerung der Verfahrenseffizienz, vor allem bei den längerkettigen Pentyl- und Hexyldinitraten, mit zunehmender Salzkonzentration. Bei den vorherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass unpolarere Analyten im Allgemeinen stärkere Aussalzeffekte aufweisen. Wäre dies die Ursache für das Verhalten der Alkyldinitrate, so müssten mit steigender Salzkonzentration fallende Wiederfindungen gemessen werden können, wie das bei den Alkylmononitraten der Fall ist.
Eine abnehmende Tendenz mit zunehmender Kettenlänge der Alkyldinitrate ist bei allen durchgeführten Untersuchungen erkennbar.

5.2.5.3. Ketoalkylnitrate

Bei den Wiederfindungswerten der Ketoalkylnitrate in Abbildung 5.30 zeichnet sich ein, den Alkyldinitraten, vergleichbares Bild ab. Die höchsten Werte wurden ohne Salzzusatz erhalten.

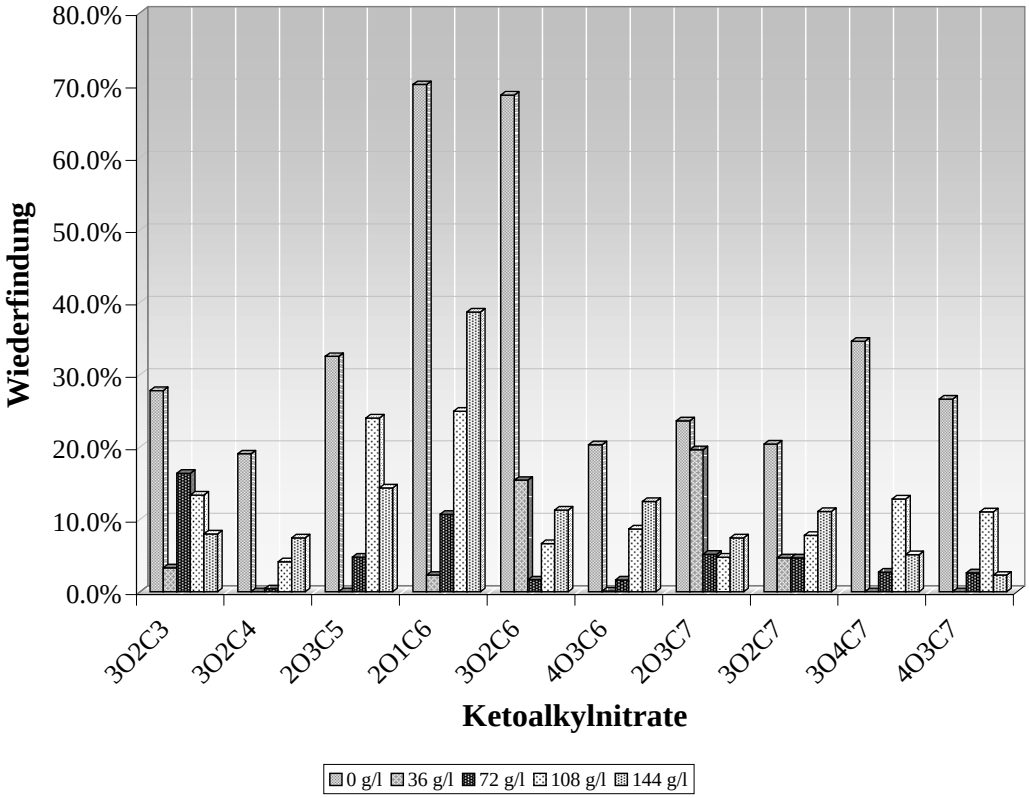


Abbildung 5.30.: Vergleich der Wiederfindungen der Ketoalkylnitrate bei der SDE unter Zusatz von Na_2SO_4

Mit dem Zusatz von Na_2SO_4 ist im Falle des 3O2C4, 2O3C5, 2O1C6, 4O3C6, 3O2C7, 3O4C7 und 4O3C7 eine Steigerung mit zunehmender Salzkonzentration zu beobachten. Sinkende Wiederfindungen mit zunehmender Kettenlänge der Ketoalkylnitrate sind, im Gegensatz zu den Alkyldinitraten, hier nicht festzustellen.

5.2.5.4. Hydroxyalkylnitrate

Bei den Hydroxyalkylnitraten wurde durch den Na_2SO_4-Zusatz der größte Effekt erzielt. So konnten nur 2OH1C3 und 2OH1C4 bei allen Untersuchungen bestimmt werden. Die anderen Hydroxyalkylnitrate konnten unter Salzzusatz durch die simultane Dampfphasenextraktion nicht mehr erfasst werden.
Bereits in Abschnitt 5.1.7 wurde für die Hydroxyalkylnitrate ein sehr starker Aussalzeffekt festgestellt. Darin liegt auch die Ursache für die Ergebnisse bei diesen Untersuchungen.

5.2.5.5. Zusammenfassung

Auch bei der simultane Dampfphasenextraktion konnte durch Aussalzen keine Verbesserung des Verfahrens erreicht werden. Die diskutierten Ergebnisse sind auf der Basis des

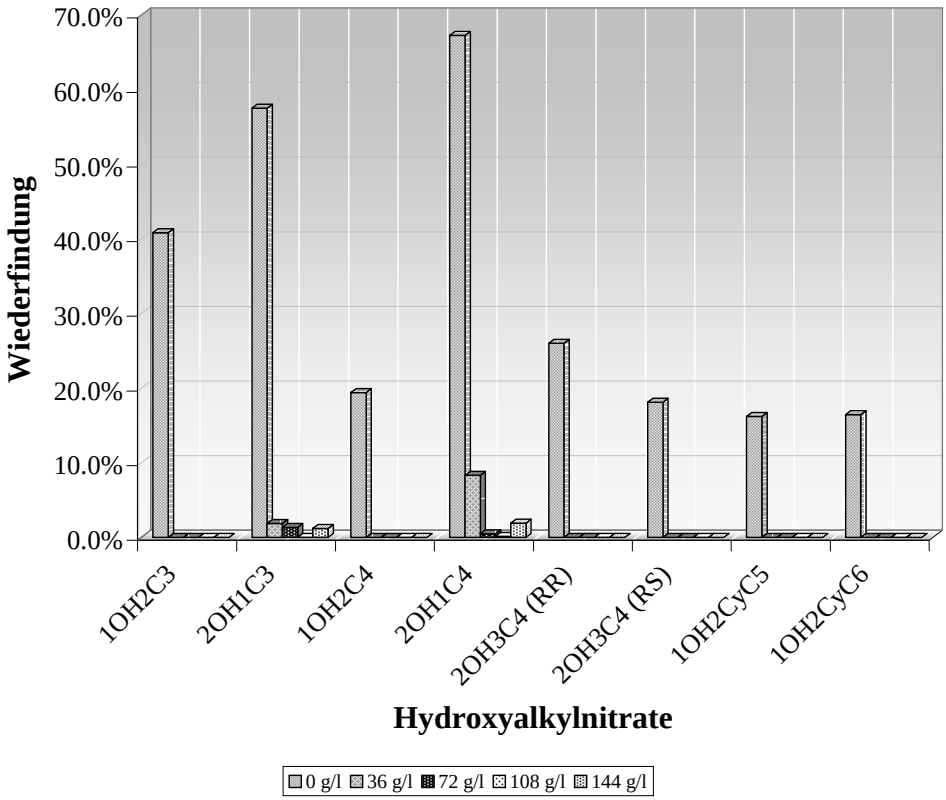


Abbildung 5.31.: Vergleich der Wiederfindungen der Hydroxyalkylnitrate bei der SDE unter Zusatz von Na_2SO_4

Chloroforms als Extraktionsmittel erhalten worden, die unter denen mit Hexan liegen. In der Tendenz ist jedoch nicht zu erwarten, dass durch den Zusatz von Na_2SO_4 in der Kombination mit Hexan als Extraktionsmittel, eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens erhalten wird.
Obgleich die Organonitrate einem Aussalzeffekt unterliegen, bringt dieser bei den untersuchten Verfahren eine Effizienzverminderung. Bei anderen Bestimmungsverfahren könnte dieser Effekt sehr wohl ausgenützt werden, etwa bei der *Headspaceanalyse* oder einer *Dampfraum-Festphasenmikroextraktion* (SPME).

6. Vorkommen von Organonitraten in Niederschlagswässern

6.1. Durchführung der Probenahmen

6.1.1. Regenprobenahme

Die Beprobung der Niederschläge erfolgte mittels einer Edelstahlwanne, wie sie in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Die Dimension der Wanne wurde so gewählt, dass eine maximale Oberfläche erreicht wurde, ohne dass sich eine Einschränkung der Handhabbarkeit ergibt. Die Wanne verfügt über eine Sammelfläche von 0,48 m^2. Das ermöglicht eine Beprobung von Regen und Schneeereignissen bei ausreichender Probemenge.
Die vier in der Höhe verstellbaren Füße ermöglichen ein waagerechtes Aufstellen des Sammlers auch in unebenen Probenahmeorten, sodas bei unbeaufsichtigtem Arbeiten die ganze Kapazität des Sammlers ausgenutzt werden konnte.

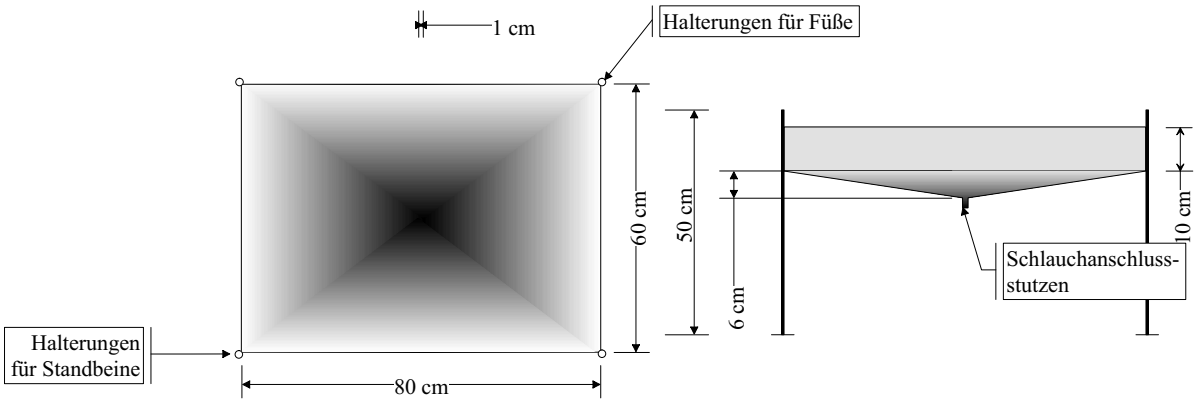


Abbildung 6.1.: Dimensionen der zur Niederschlagsprobenahme eingesetzten Edelstahlwanne

Der Abflussstutzen in der Mitte der Wanne hat an dessen Unterseite ein Außengewinde, an dem ein Silikonschlauch angeschlossen wurde. Durch einen Knickverschluss wurde dieser verschlossen.
Bei einer Entnahme konnte das Wasser durch die Schlauchverbindung ohne Verluste in 2 l Duranglasflaschen abgefüllt werden. Diese Flaschen wurden gespült, bei 350 ℃ im Muffelofen geglüht und bis zu deren Einsatz verschlossen aufbewahrt. Vor dem Einfüllen

des Regenwassers wurden die Flaschen mit Aceton und Hexan ausgespült.
Da zum Beginn der Probenahmephase noch an der Optimierung des Analyseverfahrens gearbeitet wurde, wurden die Niederschlagsproben verschlossen bei Dunkelheit aufbewahrt.

6.1.1.1. Probenahme mit einem automatischen Sammler

Die oben beschriebene Probenahme mittels einer Edelstahlwanne hat den Nachteil, dass es sich dabei um ein offenes System handelt. Daraus resultiert ein Verdampfen des gesammelten Regenwassers bei warmer Umgebungstemperatur, wie es etwa nach einem Gewitterschauer im Sommer der Fall ist.



Abbildung 6.2.: Automatischer Regensammler mit isoliertem Gehäuse und sensorgesteuertem Verschluss

Um dies zu vermeiden wurde ein automatischer Regensammler eingesetzt wie er in Abbildung 6.2 abgebildet ist. Dieser Sammler hat an dessen Öffnung einen Verschluss, der über einen Regensensor nur im Falle eines Niederschlagsereignisses aktiviert wird und den Sammler öffnet. Das Gehäuse ist isoliert, um Verdampfungverluste während eines längeren Stehens der gesammelten Niederschlagswässer zu vermeiden.
Die Eintrittsöffnung des Sammlers hat jedoch mit 25 cm einen sehr geringen Durchmesser. Auch während heftiger Gewitterregen konnten damit nur Probevolumina von ca 0,5 l gesammelt werden, was für die eingesetzten Analyseverfahren nicht ausreichte.
Um die Vorteile eines automatischen Sammlers ausnutzen zu können, müsste die Eintrittsöffnung des besprochenen Sammlertyps auf einen Querschnitt von mindestens 0,5 m^2 erweitert werden, um die Regenereignisse annähernd zeitaufgelöst beproben zu können.
Aus Gleichung 2.36 folgt, das der wash out Effekt über eine Exponentialgleichung beschrieben werden kann. Daher ist die Konzentration von ausgewaschenen Verbindungen

in der erste Phase eines Niederschlagsereignisses am höchsten. Eine längere Beprobung führt daher zu einer Verdünnung.

6.1.2. Schneeprobenahme

Die untersuchten Scheeproben wurden alle an der Universität Ulm mittels der Edelstahlwanne genommen. Dabei wurde die oberste Schicht des gesammelten Schnees mit einer Porzellanschale, die zuvor sorgfältig mit Aceton und Hexan gereinigt wurde, abgetragen und verworfen.
Der Schnee wurde in einen Kunstoffbehälter aus Haugolit überführt und mit Alufolie verschlossen. Das Auftauen erfolgte bei Zimmertemperatur.

6.1.3. Charakterisierung der Probenahmeorte

6.1.3.1. Ulm

Die Stadt Ulm liegt, mit 48°23'58" nördlicher Breite und 9°59'35" östlicher Länge, in den gemäßigten Breiten, etwa in der Mitte von Europa. Mit etwa 113.000 Einwohnern ist Ulm zu den Großstädten zu rechnen. Die Region umfasst mit angrenzenden Gemeinden ca. 200.000 Einwohner. Sie ist sowohl von industrieller als auch von landwirtschaftlicher Tätigkeit geprägt, wobei das Umland vorwiegend ländlichen Charakter, mit viel Land- und Forstwirtschaft, hat. Die Ulmer Luftmassen sind dadurch quellennah-kontinental.
Alle Schneeproben und ein Großteil der Regenproben wurden auf dem Dach der Universität Ulm genommen. Die Universität befindet sich nördlich der Stadt auf dem Oberen Eselsberg und liegt etwa 130 m höher als die Stadt. Da Ulm in der Westwindzone liegt, ist auch im Mikrowetter mit einer vorherrschenden westlichen Richtung der Winde zu rechnen. Deshalb sind Einträge durch die Stadt von untergeordneter Bedeutung. Die Luftmassen sind vielmehr durch den Einfluss des ländlichen Raum geprägt.
Alle in Ulm gesammelten Niederschlagsproben wurden mit der beschriebenen Edelstahlwanne genommen.

6.1.3.2. Langenau

Da Niederschlagsereignisse nur schwer geplant werden können, wurde die Probenahme an zwei Orten ausgeführt, um sie flexibel beproben zu können. Um die erste Phase eines Regenereignisses erfassen, wurden zu den Proben, die an der Universiät Ulm genommen wurden, ebenfalls Proben in Langenau, am Ablauf eines etwa 15 m^2 umfassenden Vordaches, durchgeführt. Dadurch konnten zwei 2 l Proben während einsetzenden Gewitteregens genommen werden.
Die Probenahmeorte Langenau und Ulm sind nur 17 km voneinander entfernt. Langenau ist eine ländlich geprägte Kleinstadt, die mit den eingemeindeten Ortsteilen etwa 17.000 Einwohner hat. Wegen der geringen Entfernung zur Universitätsstadt Ulm kann daher von einer Vergleichbarkeit der Proben ausgegangen werden.

6.2. Niederschlagsproben — Identifizierung der Organonitrate und deren Gehalte und Probenahmebedingungen

6.2.1. Probenahmebedingungen der Niederschlagsproben

In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Probeparameter wie Temperaturen, Windrichtung und Stärke, sowie die vorherrschenden Wetterbedingungen zusammengefasst. Der Probename gibt durch die erste zwei Buchstaben die Art der Niederschlagsprobe (SW=Schneeschmelzwasser, RW=Regenwasser) an. Die anschließend angegebenen zwei Ziffern geben den Monat und die letzten beiden Ziffern eine chronologische Probennummer an.

Proben-name	Datum	Luftdruck [hPa]	Wetter	Wind Richtung	Wind Geschw. [km/h]	Temperaturen [°C] Tag	Temperaturen [°C] Nacht	Sonnenstunden	Verfahren	Zeit	Ort
SW0101	23.1.01	1009,7	gefr. Regen	SW	11	4,5	−0,8	5,0	SPE	N	Ulm
SW0201	25.2.01	1010,9	stark bew.	NE	7	−4,4	−3,7	7,1	SPE	N	Ulm
SW0301	2.3.01	1003,4	stark bew.	SW	11	1,6	−2,4	4,1	SPE	N	Ulm
RW0301	15.3.01	1009,4	Regen	SW	18	5,7	2,7	0,2	SPE	N	Ulm
RW0401	14.4.01	1026,9	leicht bew.	N	11	−0,2	−3,9	2,9	SPE	N	Ulm
RW0501	3.5.01	1005,1	leicht bew.	NNW	4	16,5	11,5	9,8	SDE	N	Ulm
RW0601	8.6.01	1012,5	stark bew.	SSW	7	12,2	10,7	0,0	SDE	T	Ulm
RW0602	13.6.01	1015,7	leicht bew.	N	7	15,1	9,1	10,7	SDE	T	Ulm
RW0603	15.6.01	1015,2	wolkig	S	7	16,8	9,2	9,1	SDE	T	Lgn.
RW0604	26.6.01	1020,5	leicht bew.	NNW	7	21,1	14,2	14,8	SDE	N	Ulm
RW0605	26.6.01	1020,5	leicht bew.	NNW	7	21,1	14,2	14,8	SDE	T	Lgn.
RW0606	27.6.01	1014,3	leicht bew.	S	4	19,9	14,1	8,8	SDE	T	Ulm
RW0801	2.8.01	1016,6	leicht bew.	NNW	7	23,7	15,7	12,1	SDE	N	Ulm
RW0802	16.8.01	1016,2	leicht bew.	SSW	14	22,8	16,8	11,2	SDE	N	Ulm

Tabelle 6.1.: Probenparameter der Niederschlagsproben

6.2.2. Identifizierung der Organonitrate

Durch die gewählten Aufarbeitungsverfahren, wurde bereits durch die Fraktionierung mittels HPLC eine Vortrennung der in den Probenextrakten enthaltenen Verbindungen erzielt. Um die Einzelverbindungen in den Proben eindeutig identifizieren zu können wurden deren relative Retentionszeiten bestimmt und mit denen der zur Quantifizierung verwendeten Referenzlösungen verglichen.

6.2.2.1. Ausgewählte Chromatogramme und relative Retentionszeiten von Niederschlagsproben

Um die Zuverlässigkeit der Identifizierung über relative Retentionszeiten zu verdeutlichen, sind in Tabelle 6.2-6.3 die in den Proben gemessenen relativen Retentionszeiten (RRT) im Vergleich zu den RRT der Referenzlösungen und die sich daraus ergebenden Abweichungen (Δt) aufgeführt.
Wie aus den Werten ersichtlich ist, konnten die untersuchten Organonitrate durch deren relative Retentionszeiten eindeutig identifiziert werden.
Alle Proben wurden auf die in den Standardlösungen enthaltenen Organonitrate untersucht. Weitere Identifizierungen von unbekannten Verbindungen wurden nicht durchgeführt.

Alkylmononitrate					
	Standard	SW0301		RW0301	
	RRT	RRT	Δt	RRT	Δt
1C3	0,50	0,49	0,01	0,49	0,01
2C3	0,36	0,36	0,00	0,35	0,01
1M1C3	0,67	0,67	0,00	0,66	0,01
1C4	0,86	<NG	<NG	0,85	0,00
2M4C4	1,08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1C5	1,22	1,22	0,00	1,22	0,00
2C5	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00
3C5	0,97	0,97	0,00	0,97	0,00
1C6	1,56	1,56	0,00	1,57	0,00
1C8	1,88	1,88	0,00	<NG	<NG

Alkyldinitrate					
	Standard	SW0301		RW0301	
	RRT	RRT	Δt	RRT	Δt
1,2C3	0,87	0,87	0,00	0,87	0,00
1,3C3	1,12	1,12	0,00	1,12	0,00
1,2C4	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00
1,3C4	1,16	1,16	0,00	1,16	0,00
1,4C4	1,47	1,47	0,00	1,47	0,00
2,3C4	0,89	0,89	0,00	0,89	0,00
1,2C5	1,18	1,18	0,00	1,18	0,00
1,4C5	1,52	<NG	<NG	1,52	0,00
2,4C5(RR/SS)	1,14	1,14	0,00	1,14	0,00
2,4C5(RS/SR)	1,19	1,19	0,00	1,19	0,00
1,2C6	1,42	1,42	0,00	1,42	0,00
1,5C6	1,89	1,89	0,00	1,89	0,00
2,5C6(I)	1,56	1,56	0,00	1,55	0,00
2,5C6(II)	1,58	1,58	0,00	1,57	0,01

Tabelle 6.2.: Vergleich der relativen Retentionszeiten (RRT) der Alkylmono- und Alkyldinitrate in den verwendeten Standards zu den relativen Retentionszeiten der Organonitrate in den Proben SW0301 und RW0301

Ketoalkylnitrate					
	Standard	SW0301		RW0301	
	RRT	RRT	Δt	RRT	Δt
3O2C4	0.55	0.54	0.01	0.55	0.00
2O3C5	0.74	0.74	0,00	0.74	0.00
3O2C5	0.78	0.78	0,00	0.78	0.00
3O2C6	1.03	1.03	0,00	1.03	0.00
4O3C6	1.00	1.00	0,00	1.00	0.00
2O3C7	1.30	1.30	0,00	1.30	0.00
3O2C7	1.34	1.33	0.01	1.33	0.01
3O4C7	1.27	1.27	0,00	1.27	0.00
4O3C7	1.26	1.26	0,00	1.26	0.00

Hydroxyalkylnitrate					
	Standard	SW0301		RW0301	
	RRT	RRT	Δt	RRT	Δt
2OH1C3	1.00	1.00	0,00	1.00	0.00
RR2OH3C4	1.14	1.16	0.02	1.13	0.01
1OH2C3/RS2OH3C4	1.19	1.19	0,00	1.17	0.02
1OH2C4	1.41	1.41	0,00	n.a.	n.a.
2OH1C4	1.60	<NG	<NG	<NG	<NG
1OH2CyC5	2.17	2.17	0,00	2.17	0.00
1OH2CyC6	2.67	2.66	0.01	n.a.	n.a.

Tabelle 6.3.: Vergleich der relativen Retentionszeiten (RRT) der Keto- und Hydroxyalkylnitrate in den verwendeten Standards zu den relativen Retentionszeiten der Organonitrate in den Proben SW0301 und RW0301

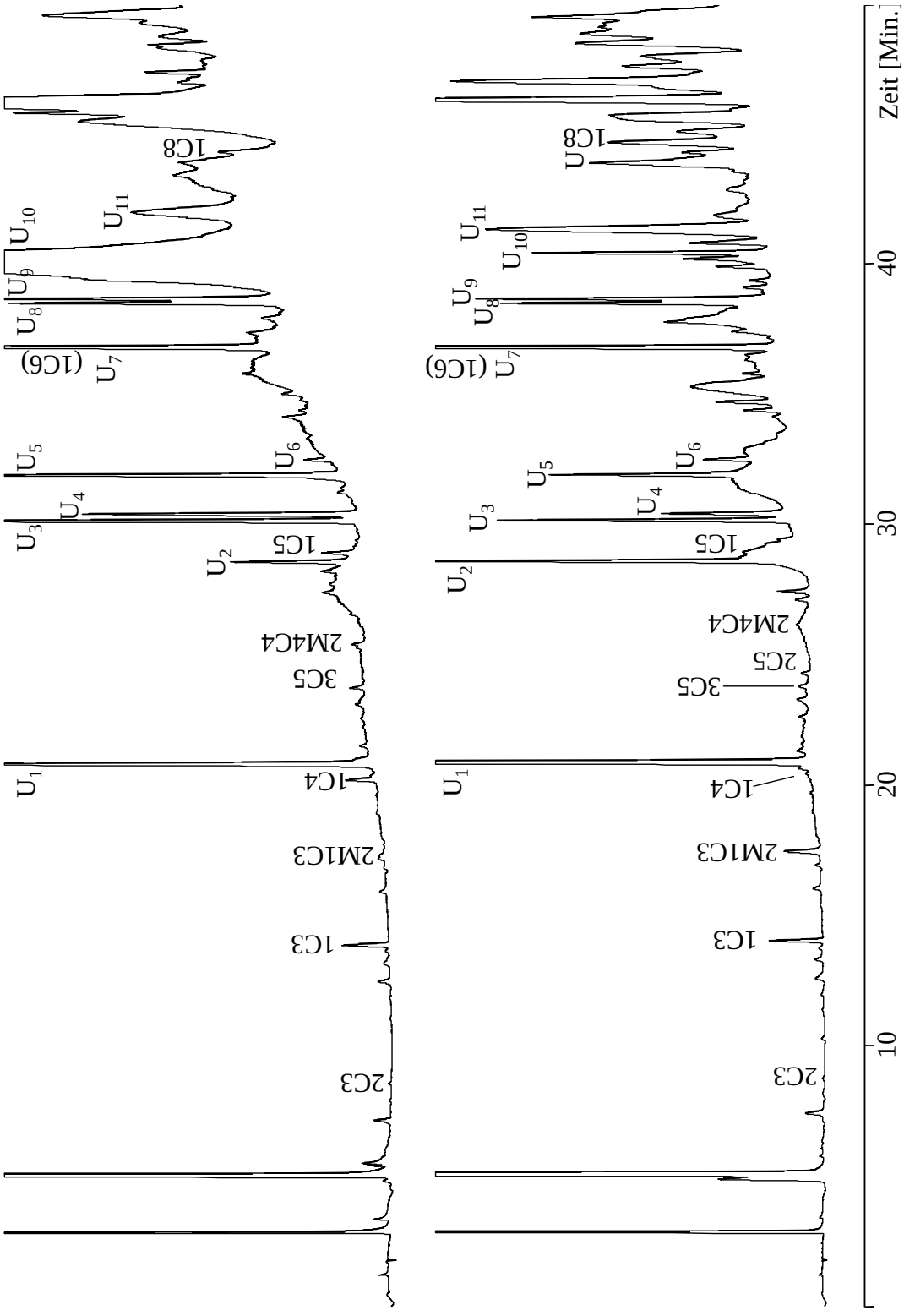


Abbildung 6.3.: HRGC-ECD Chromatogramm der Alkylmononitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedingungen ECD1.

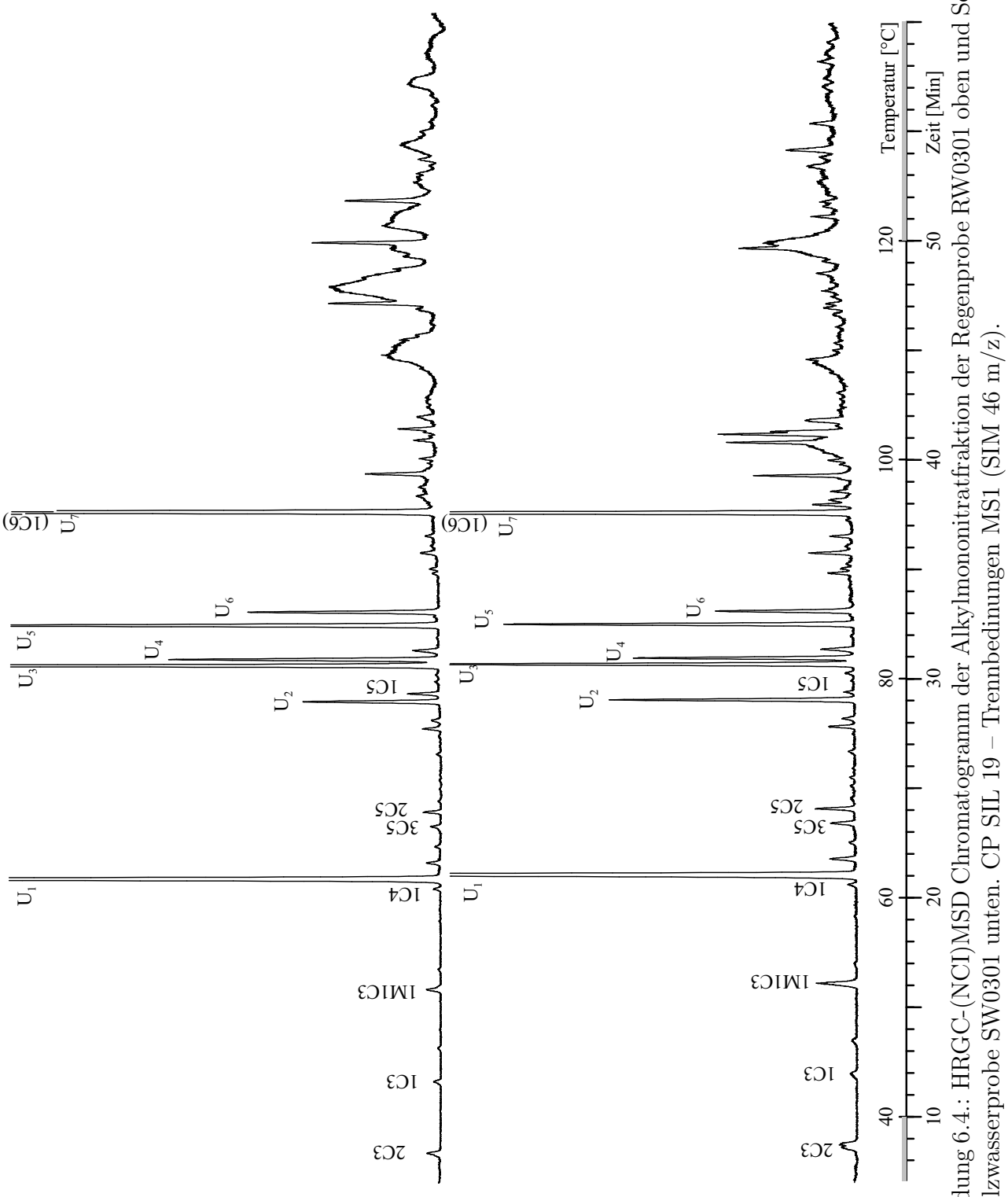


Abbildung 6.4.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramm der Alkylmononitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen MS1 (SIM 46 m/z).

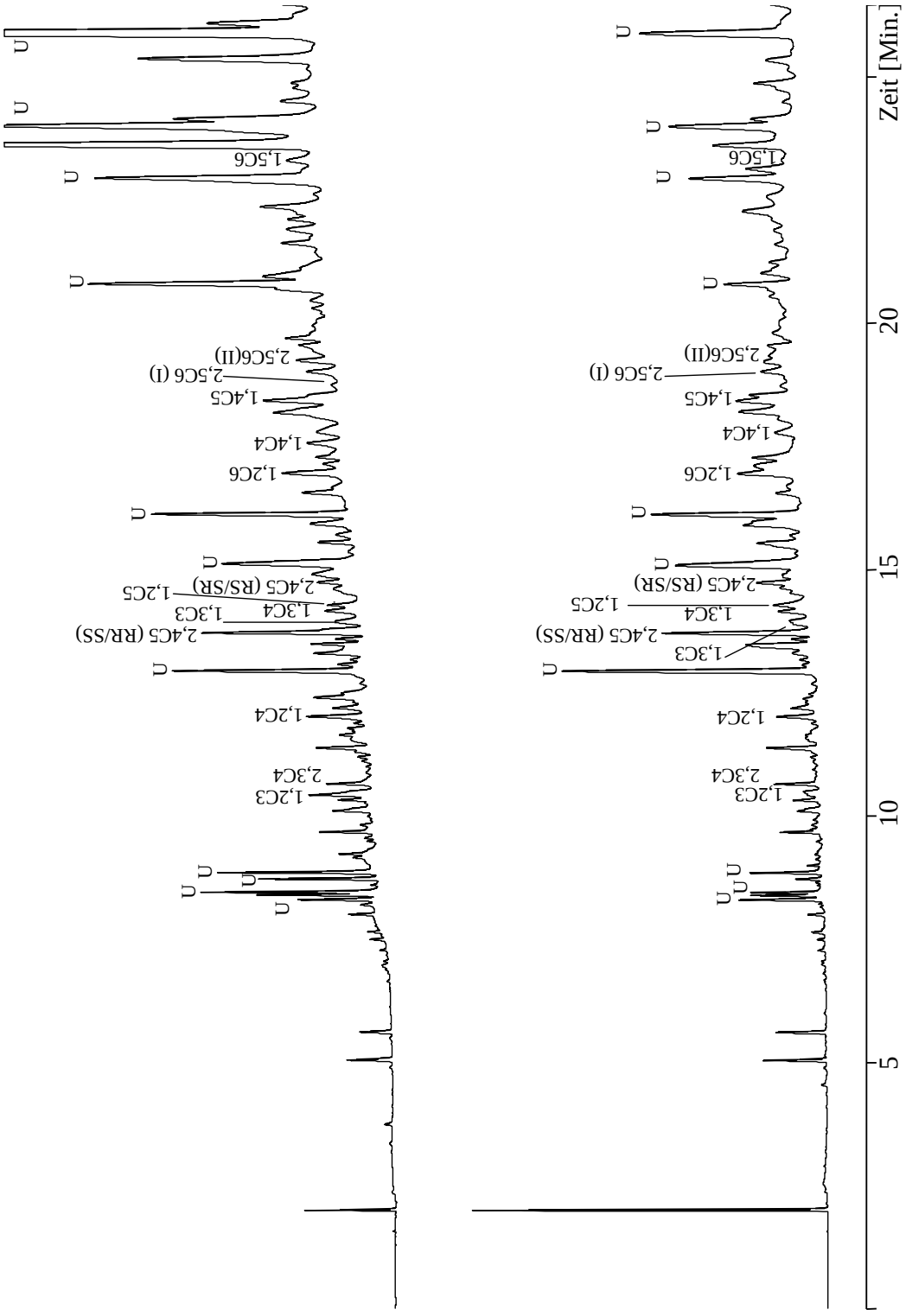


Abbildung 6.5.: HRGC-ECD Chromatogramm der Alkyldinitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD2.

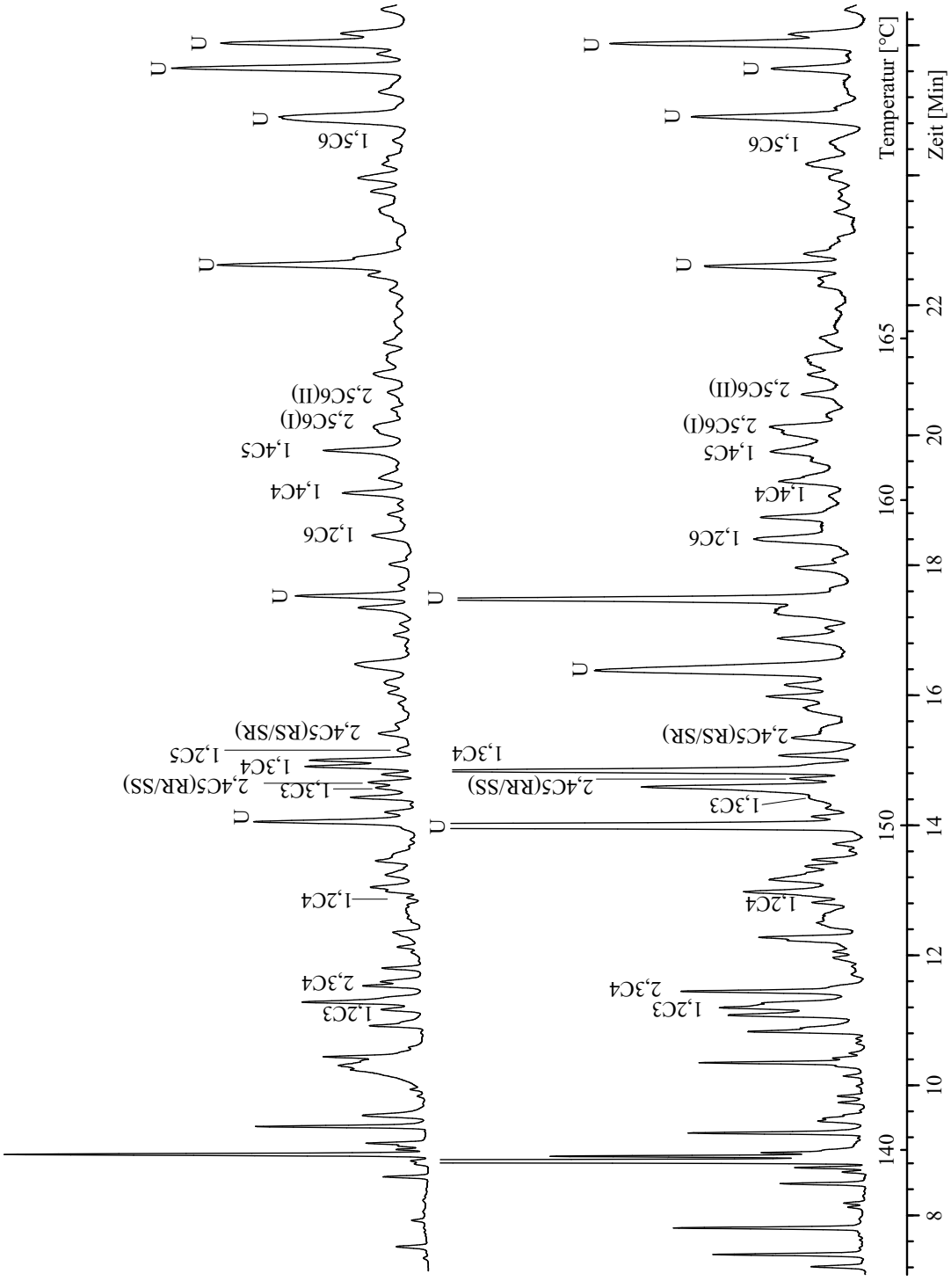


Abbildung 6.6.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramm der Alkyldinitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen MS2 (SIM 62 m/z).

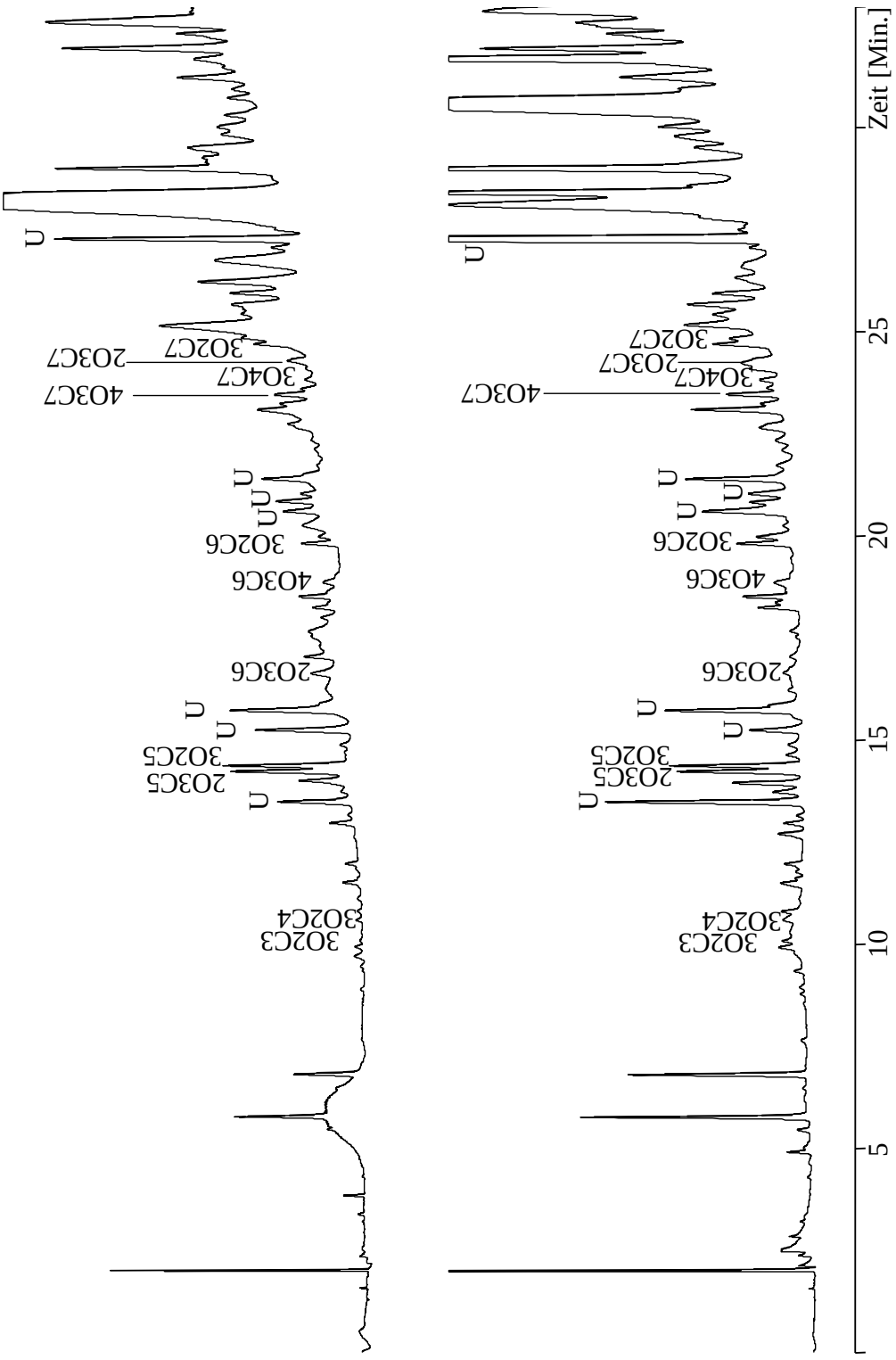


Abbildung 6.7.: HRGC-ECD Chromatogramm der Ketoalkylnitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD3.

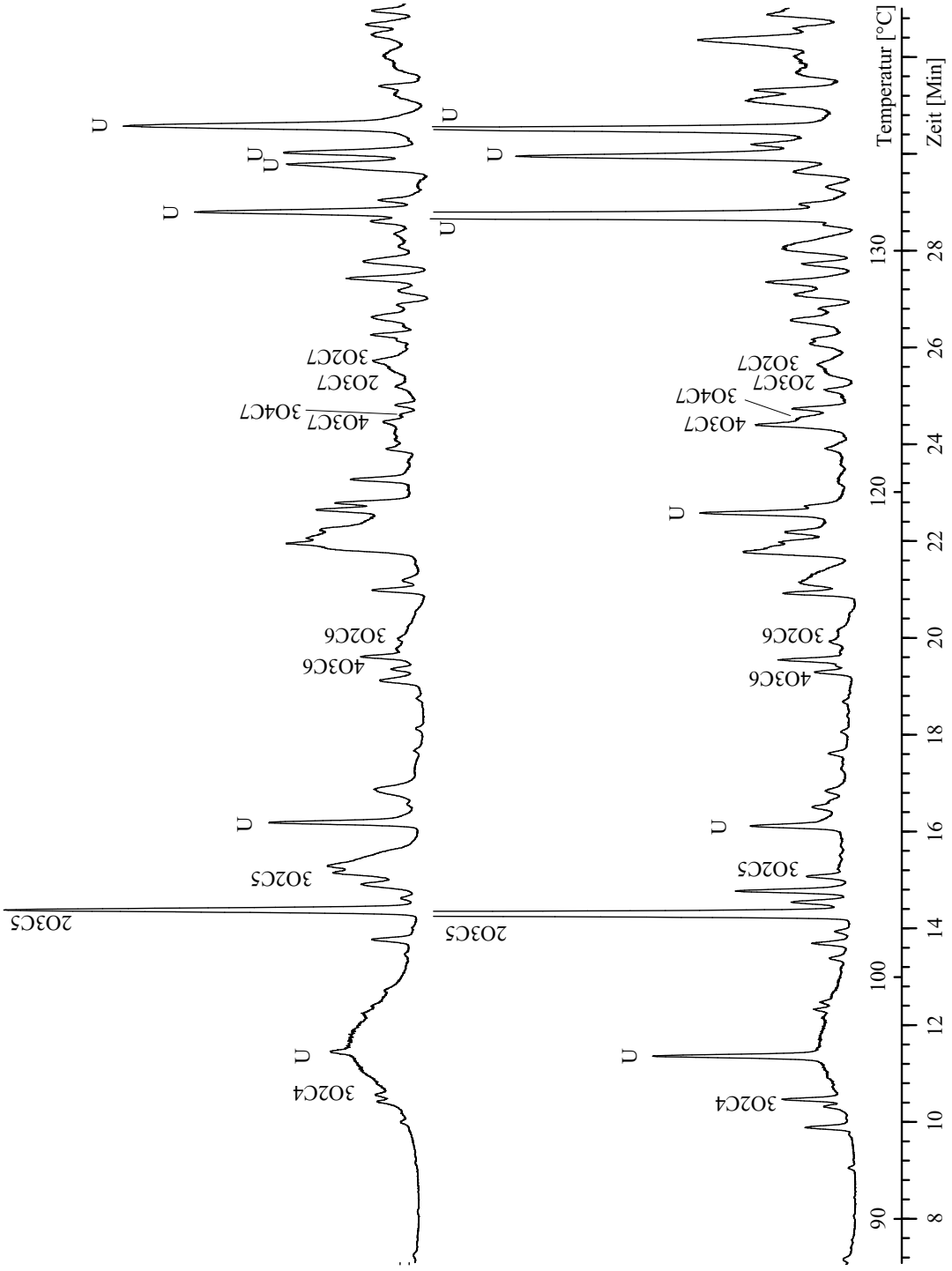


Abbildung 6.8.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramm der Ketoalkylnitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen MS3 (SIM 46 m/z).

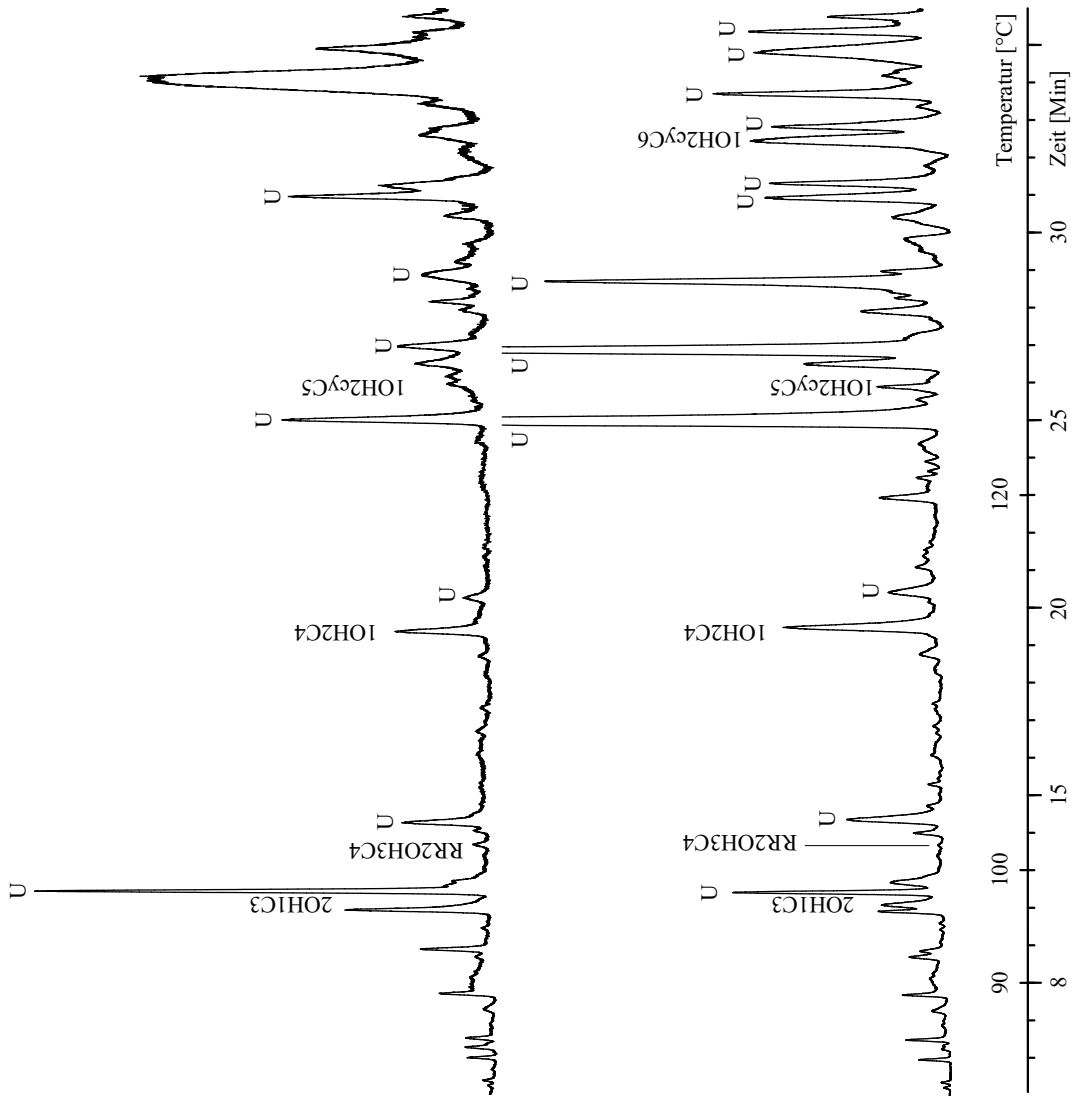


Abbildung 6.9.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramm der Hydroxyalkylnitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen MS4 (SIM 46 m/z).

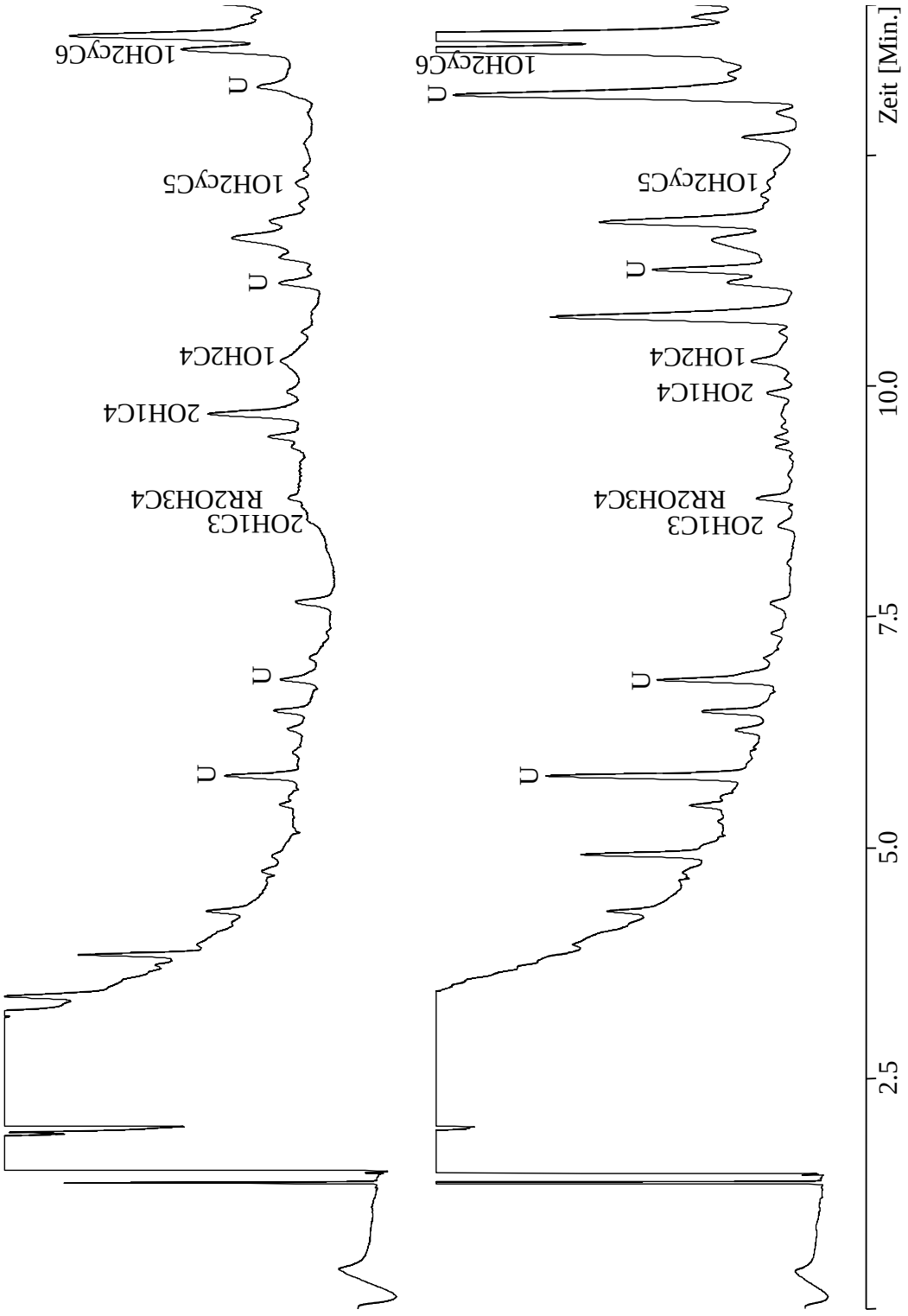


Abbildung 6.10.: HRGC-ECD Chromatogramm der Hydroxyalkylnitratfraktion der Regenprobe RW0301 oben und Schneeschmelzwasserprobe SW0301 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD4.

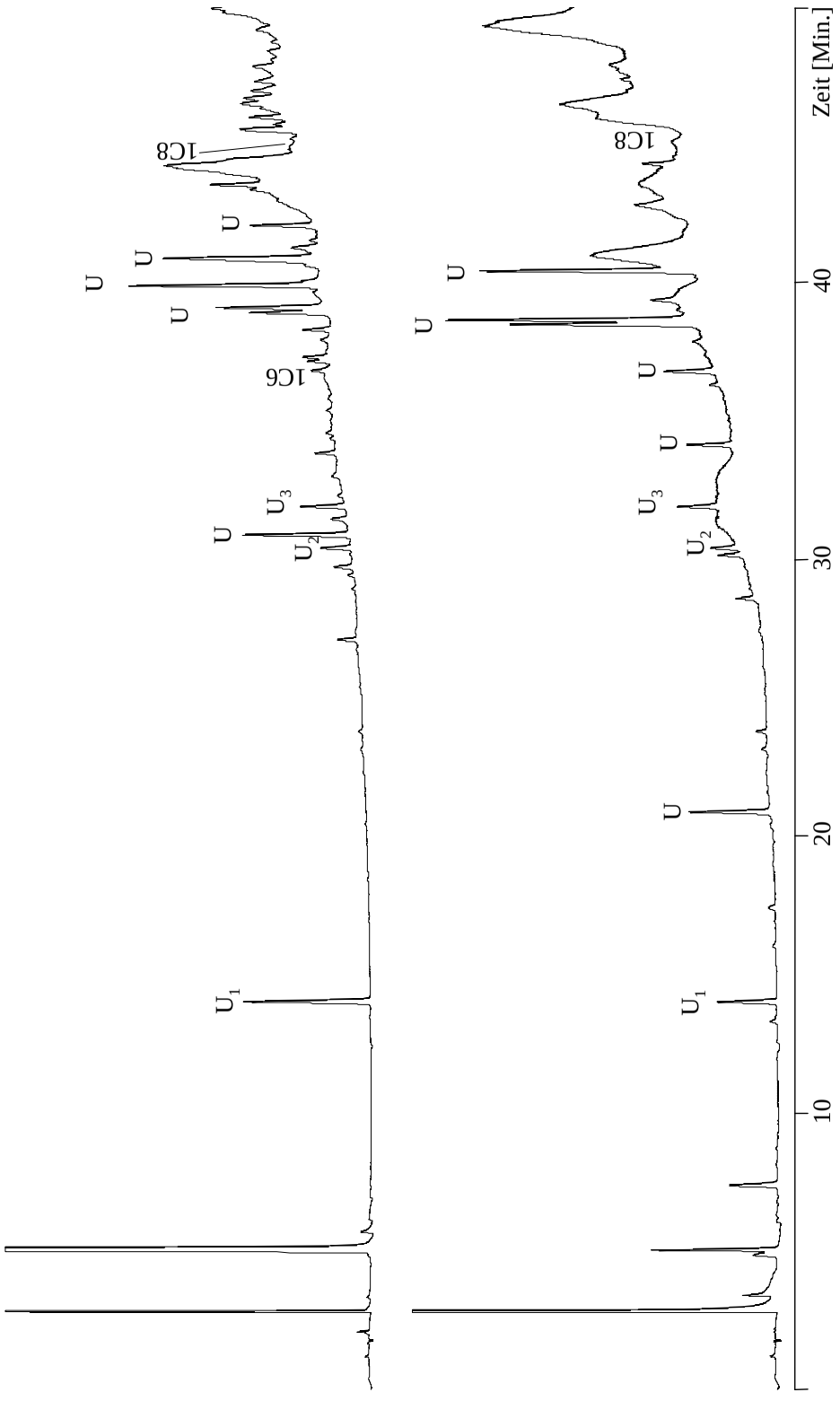


Abbildung 6.11.: HRGC-ECD Chromatogramme der Alkylmononitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD1.

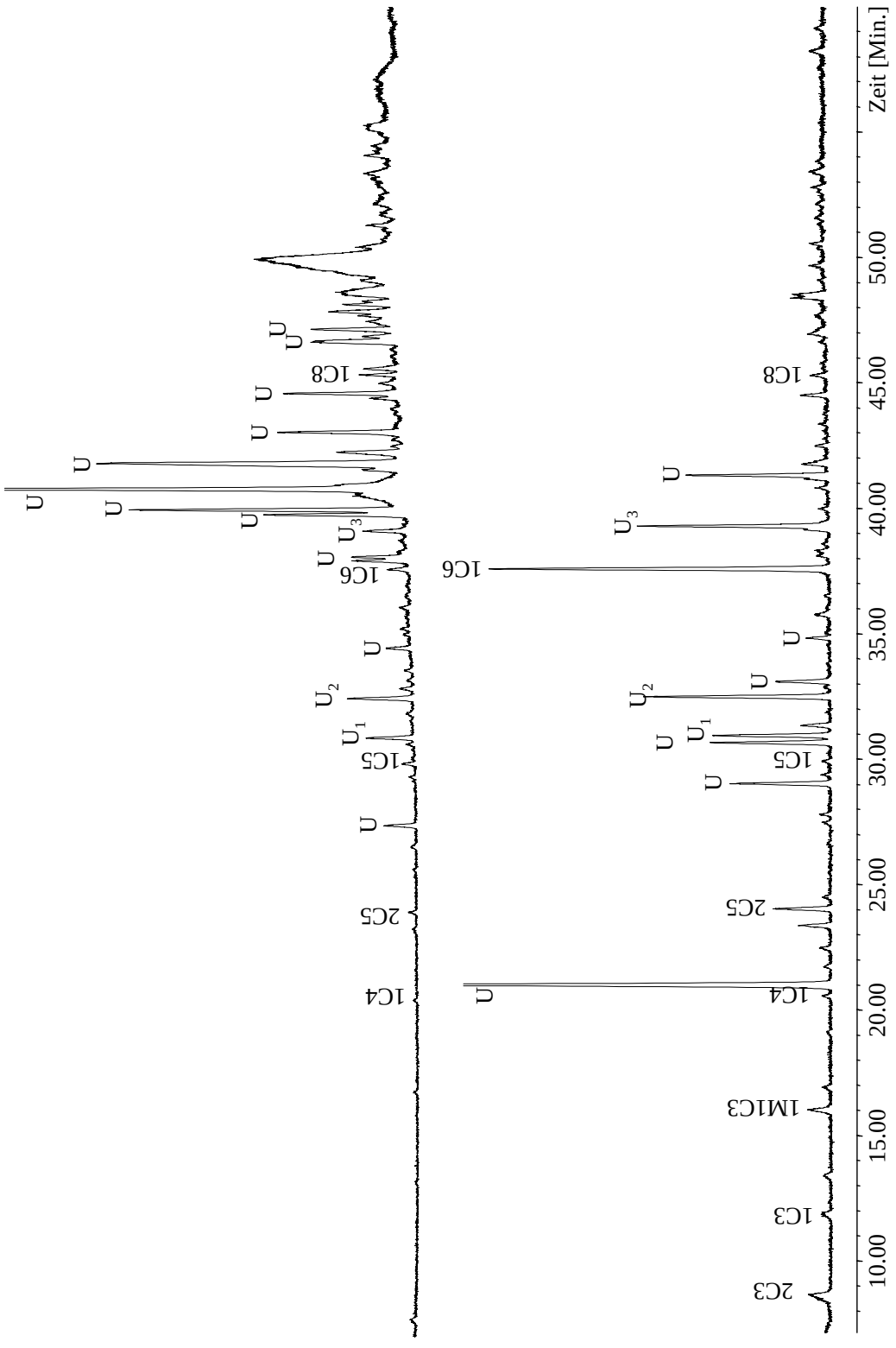


Abbildung 6.12.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramme der Alkylmononitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen MS1 (SIM 46 m/z).

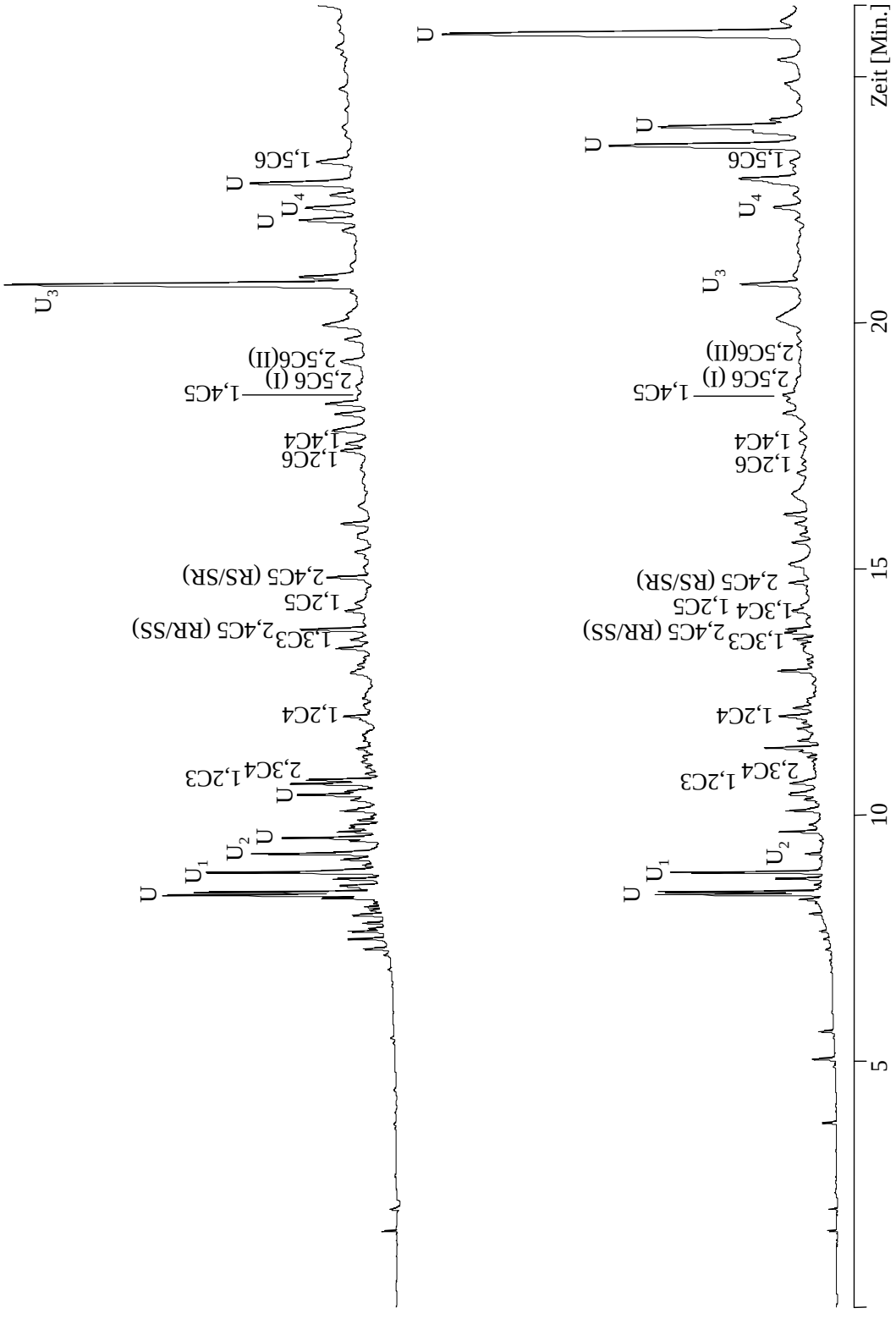


Abbildung 6.13.: HRGC-ECD Chromatogramme der Alkyldinitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD2.

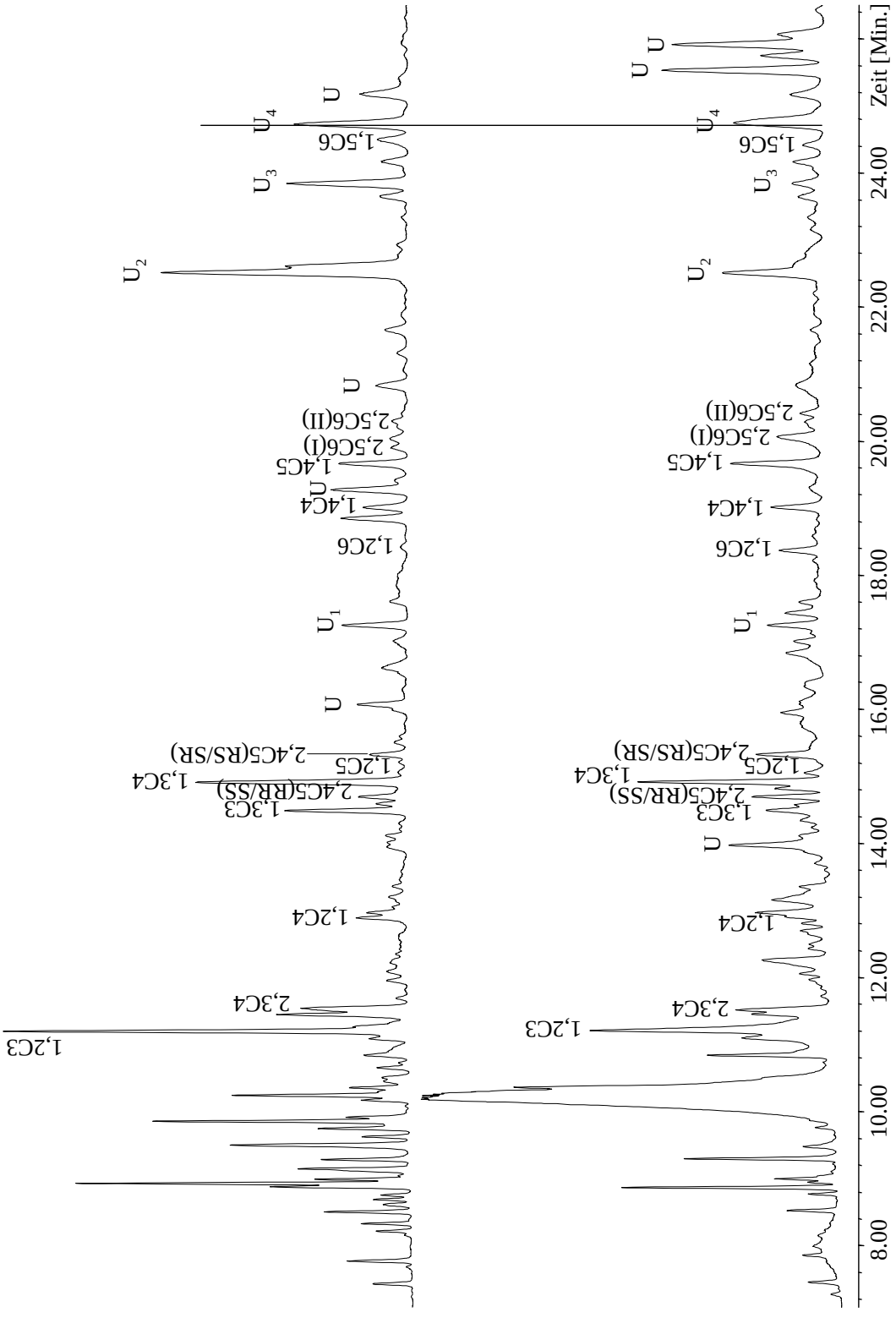


Abbildung 6.14.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramme der Alkyldinitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen MS2 (SIM 62 m/z).

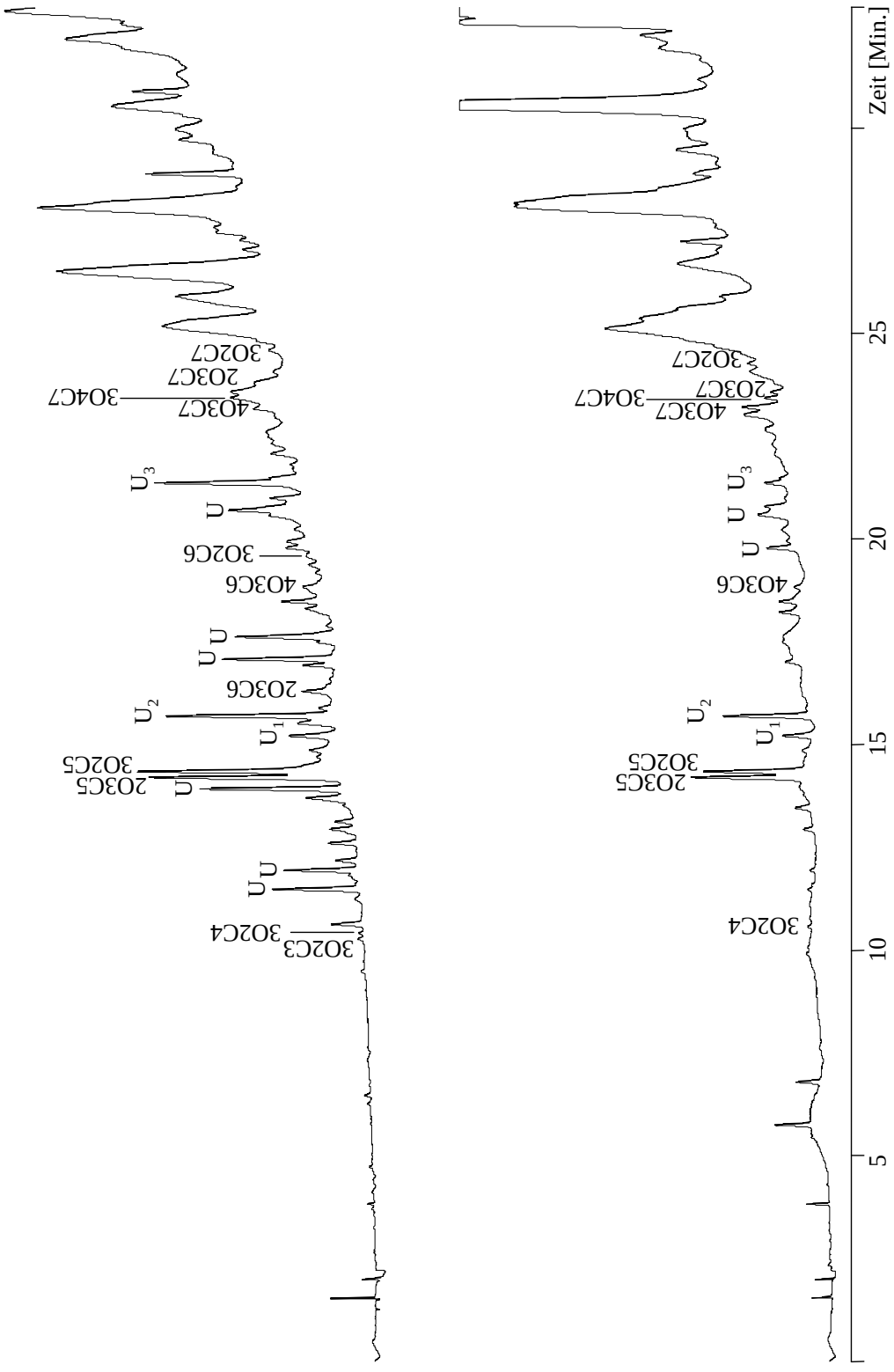
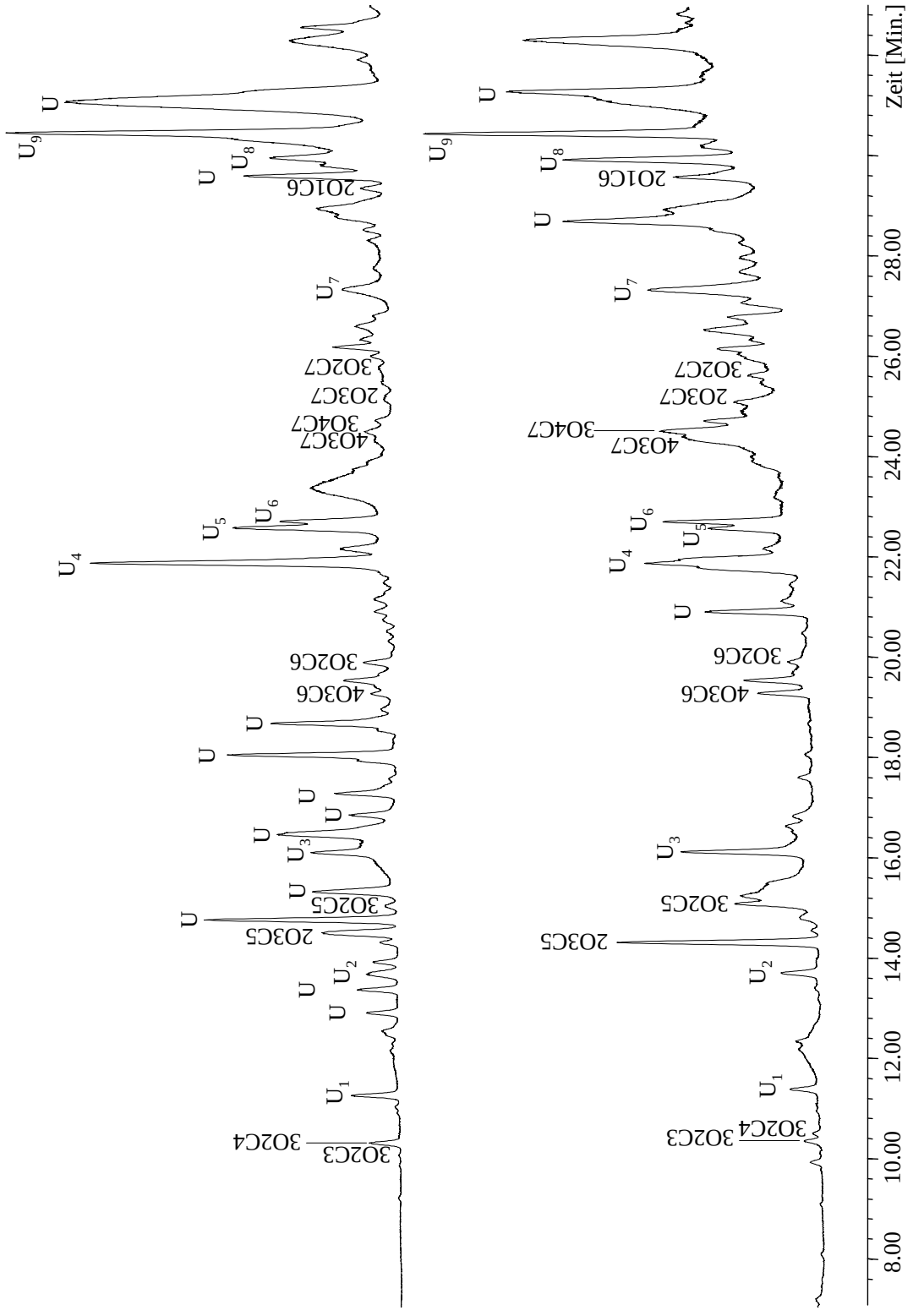


Abbildung 6.15.: HRGC-ECD Chromatogramme der Ketoalkylnitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD3.


302C3
302C4
U1
U
U
U2
U
203C5
302C5
U3
U
U
U
U
403C6
302C6
U
U4
U5
U6
403C7
304C7
203C7
302C7
U7
201C6
U8
U9
U
U
U
U

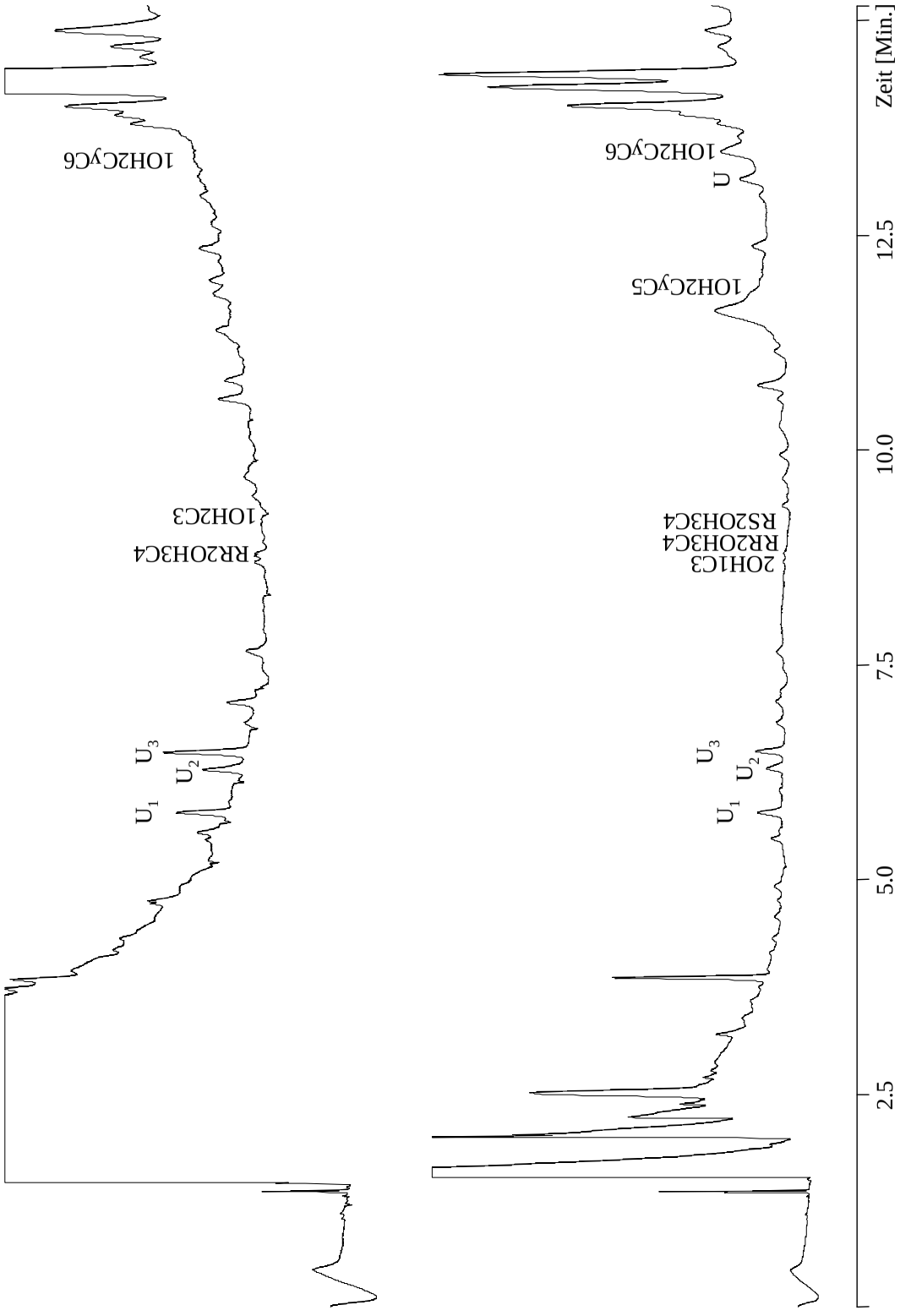


Abbildung 6.17.: HRGC-ECD Chromatogramme der Hydroxyalkylnitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedinungen ECD4.

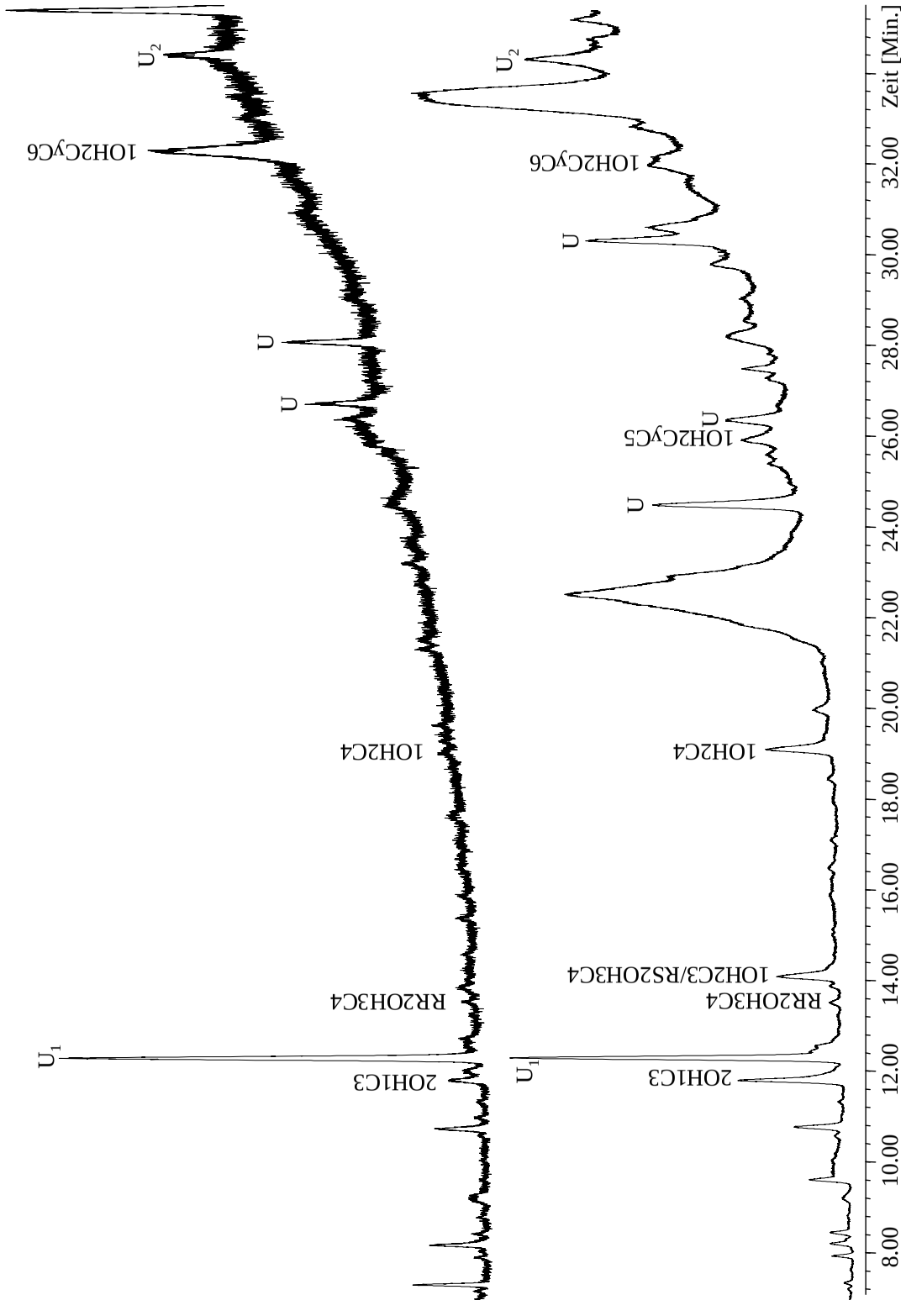


Abbildung 6.18.: HRGC-(NCI)MSD Chromatogramme der Hydroxyalkylnitratfraktion der Regenproben RW0801 oben und RW0401 unten. CP SIL 19 – Trennbedingungen MS4 (SIM 46 m/z).

6.2.2.2. Organonitratgehalte in Niederschlägen und deren Vorläuferverbindungen in der Atmosphäre

Wie bereits erläutert wurde ist das Vorkommen von Organonitraten in Niederschlägen von mehreren Parametern abhängig. Als erste Voraussetzung müssen die entsprechenden Vorläufermoleküle in der Atmosphäre vorhanden sein, damit die Bildung der Organonitrate erfolgen kann. Im Falle der Alkylmononitrate sind dies Alkane. Alkyldi-, Ketoalkyl- und Hydroxyalkylnitrate werden primär aus Alkenen gebildet. Um einen Eindruck über die Größenordnungen und Verhältnisse der Gehalte der Voläufermoleküle in der Atmosphäre zu erhalten, werden in diesem Abschnitt die Luftkonzentrationen der erwähnten Verbindungen mit den Gehalten der Organonitrate in Niedeschlägen verglichen. Die Gehalte der Alkane bzw. Alkene wurden im Stadtgebiet von Los Angeles im Sommer 1993 von Fraser et. al ermittelt Fraser u. a. (1997) und stellen die Mittelwerte aus allen Messungen dar.

Alkane		Alkylmononitrate		
	Luft [μg m^{-3}]		Regen [ng/l]	Schnee [ng/l]
Propan	26,74	C3	0,0	0,4
n-Butan	16,45	C4	0,1	1,0
n-Pentan	18,75	C5	0,6	4,3
n-Oktan	1,95	1-C8	2,0	3,4

Tabelle 6.4.: Vergleich der mittleren Konzentrationen der Alkylmononitrate in Niederschlägen zu den Gehalten der entsprechenden Vorläufermoleküle in der Atmosphäre. Die Gehalte der Alkane stammen aus Fraser u. a. (1997).

Tabelle 6.4 zeigt die Gehalte von Propan, n-Butan, n-Pentan und n-Oktan im Vergleich zu den daraus gebildeten Summenwerten der in dieser Arbeit bestimmten Monoalkylnitraten. Während die Gehalte der n-Alkane mit zunehmender Kettenlänge abnehmen, zeigen die Gehalte der Alkylmononitrate mit zunehmender Kettenlänge tendenziell höhere Werte. Wie bei der Entwicklung der Analysenmethoden festgestellt wurde, werden bei den eingesetzten Verfahren kurzkettige Alkylmononitrate diskriminiert, so das deren tatsächliche Gehalte höher als die bestimmten Werte sein dürfen.
Da die Organonitrate über mehrere Reaktionen gebildet werden, müssen neben den Ausgangskonzentrationen auch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt werden. Aus Atkinson und Aschmann (1994) ist beispielsweise bekannt, das längerkettige Alkane höhere OH-Geschwindigkeitskonstanten aufweisen, als kürzerkettige Homologe. Dadurch wird die Bildung längerkettiger Alkylmononitrate begünstigt, wodurch die aufgezeigten Zusammenhänge erklärt werden können.
Die mittleren Gehalte im Schneeschmelzwasser zeigen ein Ansteigen ausgehend von den Propylnitraten bis zu den Pentylnitraten, die in der Summe die höchsten Werte aufweisen. Die Gehalte der Butylnitrate sind dagegen etwas geringer, als die Werte der Pentylnitrate. Dieser Verlauf korreliert mit den atmosphärischen Konzentrationen der

Alkane.

Alkene			Alkyldinitrate		Ketoalkylnitrate		Hydroxyalkylnitrate	
	Luft		Regen	Schnee	Regen	Schnee	Regen	Schnee
	[μg m^{-3}]		[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]	[ng/l]
Propen	6,3	C3	2,0	0,9			0,3	2,5
C4	0,8	C4	4,6	1,8	1,2	5,7	0,6	4,2
C5	0,9	C5	3,0	2,1	11,7	74,1	0,6	3,0
C6	0,2	C6	1,2	2,6	25,7	57,7	2,6	9,3
		C7			14,1	25,7		

Tabelle 6.5.: Vergleich der mittleren Konzentrationen der bifunktionellen Organonitrate in Niederschlägen zu den Gehalten der entsprechenden Vorläufermoleküle in der Atmosphäre. Die Gehalte der Alkene stammen aus Fraser u. a. (1997).

Tabelle 6.5 gibt die bestimmten Summengehalte der bifunktionellen Organonitrate in Niederschlägen zu deren Vorläufermolekülen in der Atmosphäre wieder. Wie bereits bei den Alkanen, zeigt sich auch im Falle der Alkene tendenziell geringere Gehalte mit zunehmender Kettenlänge, wogegen die Gehalte der Alkyldinitrate im Regen von den Propyldinitraten zu den Pentylnitraten ansteigen. Die Hexyldinitrate zeigen die geringsten Summengehalte im Regen. Im Schneeschmelzwasser steigen die ermittelten Konzentrationen der Alkyldinitrate mit zunehmender Kettenlänge von den Propyldinitraten zu den Hexyldinitraten an.
Bei den Ketoalkylnitraten nehmen die Regenwassergehalte von den Ketobutylnitraten zu den Ketohexylnitraten zu, wobei der Summengehalt der Ketoheptylnitrate mit 14,1 ng/l etwas geringer ist, als bei den Ketohexylnitrate. In den Schneeschmelzwässern zeigen dagegen die Ketopentylnitrate die höchsten Gehalte.
Die Gehalte der Hydroxyalkylnitrate nehmen im Regenwasser, wie die Gehalte der Ketoalkylnitrate, mit der Kettenlänge zu. Diese Tendenz ist auch im Schneeschmelzwasser zu beobachten, wobei die Werte für die Hydroxypentylnitrate von dieser Tendenz leicht abweichen.
Ein direkter Vergleich der Vorläufermoleküle aus Jeffries mit den Summengehalten der Organonitrate in Niederschlägen kann einen Eindruck über die in der Atmosphäre vorliegenden Verhältnisse vermitteln, jedoch muss berücksichtigt werden, dass es sich auch bei den Gehalten der Kohlenwasserstoffe um Summengehalte aus Mittelwerten handelt, die für die einzelnen Verbindungen stark voneinander abweichen. So umfasst beispielsweise der Konzentrationsbereich für n-Pentan Werte von 5,40-95,00 μg/m^3. Durch die Mittelung der Werte können diese Schwankungen zu einem gewissen Maß herausgerechnet werden, bei ungleichmäßiger Streuung der einzelnen Messwerte können die tatsächlichen Verhältnisse jedoch verzerrt werden.
Durch die Vielzahl der auf die Gehalte der Organonitrate in Niederschlägen einflussnehmenden Faktoren und die darin enthaltenen unbestimmten Größen gestaltet sich ein quantitativer Vergleich als sehr kompliziert.

6.2.3. Quantifizierung der Organonitrate

6.2.3.1. Vorgehensweise bei der Quanifizierung der Organonitrate

Alle Proben wurden in größeren Sequenzen gemessen, um Schwankungen in der Geräteperformanz zu unterdrücken. Dabei wurden jeweils am Anfang und am Ende dieser Sequenzen die Referenzlösungen gemessen, während die Probenlösungen in der Mitte der Sequenz untersucht wurden.
Die Quantifizierung der Proben erfolgte durch eine computergestützte Auswertung der erhaltenen Messdaten aus der HRGC-(NCI)MS. Dabei wurden die Retentionszeiten der Referenzverbindungen sowie die Konzentrationen der Referenzlösungen in eine Methode aufgenommen. Anhand der Retentionszeiten wurde eine Identifizierung der Analyten vorgenommen, wobei die verwendete Chemstation Software eine manuelle Überprüfung der Daten ermöglichte. Jede auf diese Weise identifizierte Verbindung, wurde über die enstprechende Ionenspur manuell integriert und auf die korrekte Retentionszeit überprüft.
Mit den aus diesem Verfahren ermittelten Peakflächen wurden durch die Responsewerte aus der Kalibrierung und dem Injektionsvolumen die Organonitratkonzentrationen der Probenextrakte berechnet. Aus den Daten der drei Kalibrierlösungen wurden Regressionsgeraden für die Einzelverbindungen ermittelt, mit denen diese dann quantifiziert wurden. Über das Extraktvolumen und das Probevolumen wurden dann die Probenkonzentrationen berechnet.

Ketonitrat	Fläche	Steigung	Korrelation	Extraktkonz. [pg/μl]	Gesamtmasse Extrakt [ng]	Probenkonz. [ng/l]
4O3C6	92266,498	1166,4	0,9959	79	27	10
3O2C5	145857,917	3808,3	0,9946	38	13	5
2O3C5	397817,505	2606,3	0,9924	153	53	20
3O2C4	13519,711	2320,7	0,9911	6	2	1
3O2C3	29333,779	6084,4	0,9992	5	2	1
3O2C7	53665,184	1602,1	0,9981	34	12	4
2O3C7	133022,734	1743,9	0,9983	76	26	10
3O4C7	156403,354	1356,7	0,9982	115	40	15
4O3C7	169794,256	2755,9	0,9979	62	21	8
3O2C6	45296,096	3509,1	0,9963	13	4	2

Tabelle 6.6.: Werte zur Kalibrierung der Ketoalkylnitrate aus der Regenwasserprobe RW0401(Probevolumen 2,7 l, Extraktvolumen 347 μl)

Tabelle 6.6 gibt exemplarisch die zur Quantifizierung der Ketoalkylnitrate in der Regenwasserprobe RW0401 gemessenen und berechneten Werte wieder. Die zweite Spalte gibt die Peakfläche des Organonitrats wieder, Spalte drei die Steigung der Kalibriergeraden, Spalte vier den Korrelationskoeffizienten der Kalibriergerade. Wie man dieser Tabelle entnehmen kann, wurden bei der Kalibrierung sehr gute Korrelationen erhalten, die alle über 0,99 liegen. Dies trifft auch auf die anderen Kalibriergeraden der Alkylmononitrate, Alkyldinitrate und Hydroxyalkylnitrate zu. Das Verhältnis aus der Steigung der

Kalibriergeraden und der Peakfläche ergibt die Konzentration des Extraktes in pg/μl. Multipliziert man diese Werte mit dem Extraktvolumen (347 μlfür RW0401), so ergeben sich die in Spalte 6 aufgeführten Gesamtmassen des entsprechenden Organonitrates im Extrakt. Diese wurden dann durch das Probevolumen (2,7 l für RW0401) geteilt, woraus sich die Probengehalte ergeben, die in der letzten Spalte aufgeführt sind. Unter Berücksichtigung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aus Abschnitt 4.1.2 wurden die Werte ermittelt, die in den Tabellen 6.9-6.8 dargestellt sind.
Die Auswertung der Messdaten über die Chemstation-Software ermöglicht ein komfortables Standardverfahren, das gleichzeitig, durch die durchgeführte manuelle Kontrolle, eine hohe Sicherheit bezüglich der Zuordnung und der richtigen Integration bietet.
Da dieses Standardverfahren auf alle untersuchten Proben angewendet wurde, können Rechenfehler, wie sie bei den traditionellen Verfahren beim Übertrag der von einem Integrator ermittelten Peakflächen in ein Tabellenkalkulationsprogramm auftreten können, ausgeschlossen werden.

6.2.4. Tabellarische Übersicht der Organonitratgehalte in den untersuchten Niederschlagsproben

Die bestimmten Gehalte aller 11 untersuchten Niederschlagsproben dieser Arbeit werden in den Tabellen 6.9-6.8 aufgeführt.

6.2.4.1. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Regenwasserproben RW0401-RW0603

Organonitrat	RW0401	RW0501	RW0601	RW0602	RW0603
1C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2C3	n.q	<NG	<NG	<NG	<NG
1M1C3	n.q	<NG	<NG	<NG	<NG
1C4	<NG	<NG	<NG	0,3	<NG
2M4C4	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1C5	<NG	<NG	<NG	0,4	<NG
2C5	0,2	n.q	0,1	0,2	n.q
3C5	n.q	<NG	n.q	0,3	<NG
1C6	5,1	<NG	n.q	0,1	<NG
1C8	n.q	<NG	0,6	10,3	0,8
1,2C3	1,9	<NG	0,2	2,5	0,1
1,3C3	1,0	<NG	0,2	1,4	0,1
1,2C4	0,5	<NG	0,1	0,8	n.q.
1,3C4	5,5	<NG	0,3	4,4	0,1
1,4C4	1,8	n.q.	0,1	1,2	0,1
2,3C4	1,3	<NG	0,1	0,4	0,1
1,4C5	4,1	0,2	0,2	1,8	0,1
1,2C5	0,3	n.q.	n.q.	0,2	0,1

Organonitrat	**RW0401**	**RW0501**	**RW0601**	**RW0602**	**RW0603**
2,4C5(RR/SS)	1,5	0,1	0,1	0,7	0,1
2,4C5(RS/SR)	1,6	0,1	0,1	0,6	0,3
1,2C6	1,8	<NG	<NG	0,1	<NG
1,5C6	1,2	n.q	n.q.	0,3	0,1
2,5C6(I)	1,5	<NG	<NG	0,4	<NG
2,5C6(II)	1,0	<NG	<NG	0,2	<NG
3O2C3	n.q	<NG	<NG	<NG	<NG
3O2C4	0,7	<NG	<NG	<NG	<NG
2O3C5	19,6	<NG	0,5	2,8	0,8
3O2C5	4,9	<NG	n.q	2,1	1,7
2O3C6	25,0	n.q	6,3	24,4	6,0
3O2C6	1,7	<NG	n.q	1,0	0,5
4O3C6	10,2	<NG	1,3	3,1	<NG
2O3C7	9,8	<NG	n.q	1,0	<NG
3O2C7	4,3	<NG	1,3	1,1	0,9
3O4C7	14,8	<NG	n.q	1,7	2,0
4O3C7	7,9	<NG	n.q	n.q	1,2
2OH1C3	2,2	n.q.	0,2	n.q.	0,1
1OH2C4	2,3	0,6	<NG	<NG	<NG
2OH1C4	<NG	0,7	<NG	<NG	<NG
RS2OH3C4	2,0	n.q.	0,1	<NG	<NG
RR2OH3C4	0,3	<NG	n.q.	n.q.	<NG
1OH2CyC5	2,3	3,7	n.q.	<NG	n.q.
1OH2CyC6	7,1	15,3	0,5	1,71	0,5

Tabelle 6.7.: Organonitratgehalte der Regenwasserproben RW0401-RW0603. Gehalte in [ng/l].

[0]koeluiert mit 1OH2C3

6.2.4.2. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Proben RW0604-RW0802

Organonitrat	RW0604	RW0605	RW0606	RW0801	RW0802
1C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1M1C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1C4	<NG	0,1	<NG	<NG	<NG
2M4C4	<NG	n.q	<NG	<NG	<NG
1C5	<NG	0,2	<NG	<NG	<NG
2C5	n.q	0,2	0,1	<NG	0,1
3C5	<NG	0,2	<NG	<NG	0,2
1C6	2,2	1,6	<NG	n.q	0,7
1C8	0,7	6,8	<NG	0,5	1,8
1,2C3	0,1	0,4	0,4	6,7	0,9
1,3C3	0,1	0,4	0,2	4,4	0,4
1,2C4	n.q.	0,1	0,1	2,0	0,2
1,3C4	0,1	1,2	0,7	15,1	1,1
1,4C4	0,1	0,3	0,2	4,1	0,4
2,3C4	0,1	0,3	0,1	2,6	0,3
1,4C5	0,1	1,2	0,6	6,5	1,1
1,2C5	n.q.	n.q.	n.q.	0,4	<NG
(RR/SS) 2,4C5	0,1	0,8	0,3	2,2	0,6
(RS/SR) 2,4C5	<NG	0,8	0,3	2,2	0,6
1,2C6	<NG	n.q.	<NG	(392)	<NG
1,5C6	<NG	0,3	0,3	0,7	0,3
2,5C6(I)	<NG	n.q.	<NG	1,6	0,1
2,5C6(II)	<NG	n.q.	<NG	0,4	n.q.
3O2C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
3O2C4	<NG	0,6	<NG	9,6	0,6
2O3C5	1,0	11,4	0,4	28,7	4,4
3O2C5	<NG	12,7	<NG	3,2	1,6
2O3C6	9,1	46,7	2,8	76,6	3,8
3O2C6	n.q	3,6	n.q	6,9	1,4
4O3C6	n.q	n.q	n.q	14,9	6,0
2O3C7	<NG	18,6	<NG	6,2	28,6
3O2C7	n.q	1,7	<NG	13,9	6,7
3O4C7	0,9	2,2	0,8	8,8	1,9
4O3C7	n.q	0,7	1,5	2,0	0,9
2OH1C3	n.q.	n.q.	n.q.	<NG	0,1
1OH2C4	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2OH1C4	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG

Organonitrat	**RW0604**	**RW0605**	**RW0606**	**RW0801**	**RW0802**
RS2OH3C4	<NG	n.q.	<NG	<NG	n.q.
RR2OH3C4	<NG	n.q.	<NG	<NG	<NG
1OH2CyC5	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1OH2CyC6	0,5	0,7	0,6	0,9	0,6

Tabelle 6.8.: Organonitratgehalte der Regenwasserproben RW0604-RW0802. Gehalte in [ng/l].

[0]koeluiert mit 1OH2C3

6.2.4.3. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Schnee- und Regenwasserproben SW0101-RW0301

Organonitrat	SW0101	SW0102	SW0201	SW0301	RW0301
1C3	<NG	<NG	0,8	0,1	0,2
2C3	0,1	n.q	0,7	0,1	0,3
1M1C3	0,1	0,3	0,9	0,5	0,9
1C4	<NG	n.q	2,1	<NG	0,3
2M4C4	<NG	<NG	(371)	<NG	<NG
1C5	9,5	2,5	1,7	0,3	2,7
2C5	0,3	0,3	0,5	0,4	1,1
3C5	0,2	0,2	0,4	0,3	0,8
(**1C6**	211,8	284,4	1374,0	219,3	234,3)
1C8	<NG	n.q	7,8	5,8	<NG
1,2C3	0,7	0,2	0,8	0,6	0,4
1,3C3	0,2	0,2	0,6	0,4	0,4
1,2C4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
1,3C4	1,0	0,6	1,2	0,7	2,4
1,4C4	0,5	0,4	1,6	0,3	1,7
2,3C4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,4
1,4C5	0,7	0,8	2,2	1,3	2,5
1,2C5	<NG	n.q.	n.q.	<NG	0,1
2,4C5(RR/SS)	0,2	0,5	0,3	0,4	0,4
2,4C5(RS/SR)	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4
1,2C6	0,4	0,4	3,7	0,4	0,6
1,5C6	0,4	0,4	1,2	0,5	0,5
2,5C6(I)	0,5	0,3	0,6	0,4	0,5
2,5C6(II)	0,2	0,1	0,5	0,5	0,4
3O2C3	n.q	n.q	<NG	n.q	<NG
3O2C4	6,4	1,4	15,3	4,5	11,5
2O3C5	172,9	188,3	7,5	843,8	286,9
3O2C5	2,8	3,1	5,2	1,8	4,4
2O3C6	29,4	13,2	141,7	10,9	28,0
3O2C6	4,4	1,8	0,5	0,7	0,6
4O3C6	11,8	4,2	6,0	6,1	2,9
2O3C7	3,2	1,1	2,2	4,5	1,7
3O2C7	9,1	9,8	9,3	12,2	8,7
3O4C7	6,2	4,3	13,1	8,4	1,7
4O3C7	3,3	n.q	6,9	9,4	1797
2OH1C3	0,7	0,2	1,2	2,2	0,2
1OH2C4	0,2	<NG	n.q.	9,7	n.q.
2OH1C4	<NG	<NG	(378)	<NG	<NG

Organonitrat	SW0101	SW0102	SW0201	SW0301	RW0301
RS2OH3C4	0,2	<NG	0,2	4,7	0,2
RR2OH3C4	0,1	n.q.	0,3	1,1	0,1
1OH2CyC5	1,4	n.q.	0,4	10,3	0,4
1OH2CyC6	1,1	n.q.	0,5	(35,5)	<NG

Tabelle 6.9.: Organonitratgehalte der Schnee- und Regenwasserproben SW0101-RW0301. Gehalte in [ng/l].

6.3. Diskussion der Regenwasserproben

Im Falle der untersuchten bifunktionellen Organonitrate sind in allen Fällen Alkene die bedeutensten Vorläufermoleküle in der Atmosphäre, aus denen die Alkyldinitrate, Ketoalkylnitrate und Hydroxyalkylnitrate gebildet werden. Die Gehalte der einzelnen Regenwasserproben sollten daher um einen Mittelwert aller Regenwasserproben in gleicher Weise verteilt sein.
Abbildungen 6.19-6.21 zeigt die bestimmten Gehalte der einzelnen Organonitrate der Regenwasserproben RW0401, RW0604, RW0605, RW0606, RW0801 und RW0802 und das arithmetische Mittel aller Proben.
Wie man diesen Abbildung entnehmen kann, sind die Einzelgehalte der Regenwasserprobe RW0401 in allen untersuchten Organonitratgruppen über dem Mittelwert. Im Falle der Hydroxyalkylnitrate liegen die Einzelwerte dieser Probe am deutlichsten über dem Mittel. Da diese Probe bei einer mittleren Lufttemperatur von -0,2 ℃ genommen wurde, ist anzunehmen, dass der K_{GW}-Wert der Organonitrate deutlich in Richtung der Wasserphase verschoben wurde. Dies korreliert mit Berechnungen für die polychlorierten Biphenyle aus (Schreitmüller, 1994).
Die Regenwasserproben RW0604 und RW0605 wurden am während des gleichen Regenergeignisses genommen, wobei die Proben RW0605 in Langenau, während der ersten Stunde Gewitterregens genommen wurde und Probe RW0604 am darauffolgenden Morgen an der Universität Ulm. Es zeigt sich, dass bei allen betrachteten bifunktionellen Organonitraten die Konzentrationen in der Probe RW0605 höher sind, als bei der Regenwasserprobe vom darauffolgenden Morgen. Dadurch wird deutlich, dass die Organonitrate bei einsetzendem Regen schnell aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Auf diese zeitliche Abhängigkeit soll später noch genauer eingegangen werden.
Die Regenwasserprobe RW0606 wurde am darauffolgenden Tag während einer Stunde Sammelzeit genommen und weist von den betrachteten Juniproben die geringsten Konzentrationen auf. Da durch die heftigen Regenfälle der Vortage die Organonitrate effektiv aus der Atmospäre ausgewaschen wurden und die Ketoalkyl- und die Alkyldinitrate bevorzugt Nachts durch NO_3-Radikale gebildet werden, liegen bestimmten Gehalte unter dem Mittelwert und auch unter den Gehalten der Regenwasserproben RW0604 und RW0605.
Bei allen betrachteten Proben sind die Gehalte der Stereoisomere 2,4C5(RR/SS) und

[0]koeluiert mit 1OH2C3

2,4C5(RS/SR) jeweils gleich hoch. Da Stereoisomere mit der gleichen Wahrscheinlichkeit gebildet werden, und auch über eine ähnliche Henry-Konstante bzw. einen ähnlichen K_{GW}-Wert verfügen, sind die bestimmten Gehalte in sich schlüssig.
Die aufgetragenen Gehalte verlaufen bei den Organodinitraten bis auf die Probe RW0801 im Wesentlichen parallel. Der Verlauf der Gehalte dieser Probe in der Auftragung, weist gegenüber den anderen Proben deutlich höhere Schwankungen auf und liegt deutlich über den berechneten Mittelwerten. Diese Regenwasserprobe wurde nach 2 Wochen heißem Sommerwetter ohne zwischenzeitliche Niederschläge genommen, worin die Ursache des abweichenden Musters liegen könnte. Durch die Sonneneinstrahlung konnten während der Schönwetterperiode tagsüber Alkylmononitrate gebildet werden, die eine Lebensdauer bis zu einigen Wochen in der Atmosphäre haben. Die während dieses Zeitraums gebildeten Alkylmononitrate bilden während der Nacht Dinitraten und dadurch kommt es zu einem Muster, das sich von den Probenmuster der Winter und Frühjahrsproben unterscheidet.
Bei den Ketoalkylnitraten ist, im Gegensatz zu den Alkyldinitraten, kein einheitliches Muster der verschiedenen Proben zu erkennen. Jedoch weisen hier die 2O3-Homologen der Pentyl- bis Heptylketonitrate die höchsten Gehalte auf.

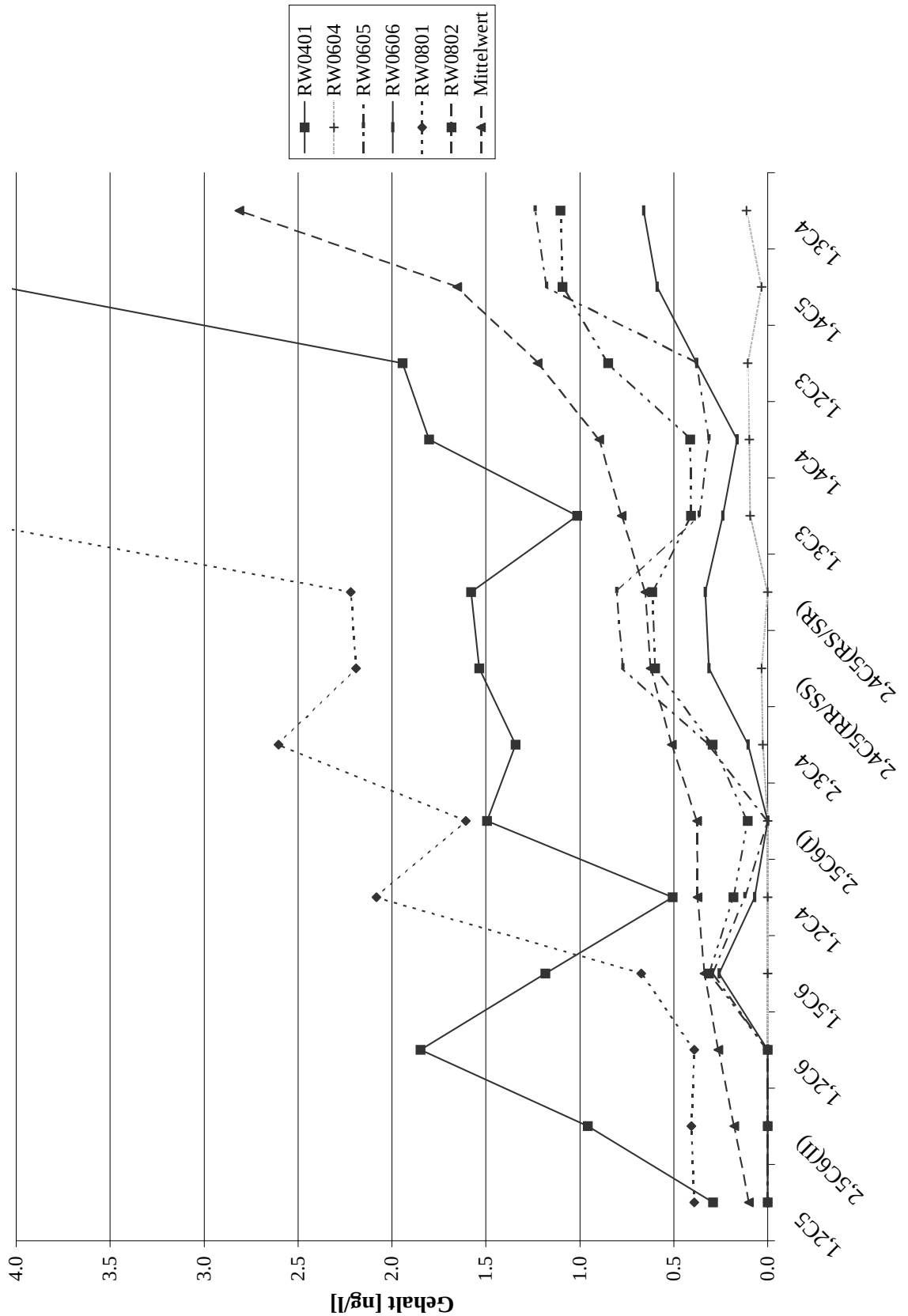


Abbildung 6.19.: Einzelgehalte ausgewählter Regenproben und Gesamtmittelwert der Alkyldinitrate in ng/l.

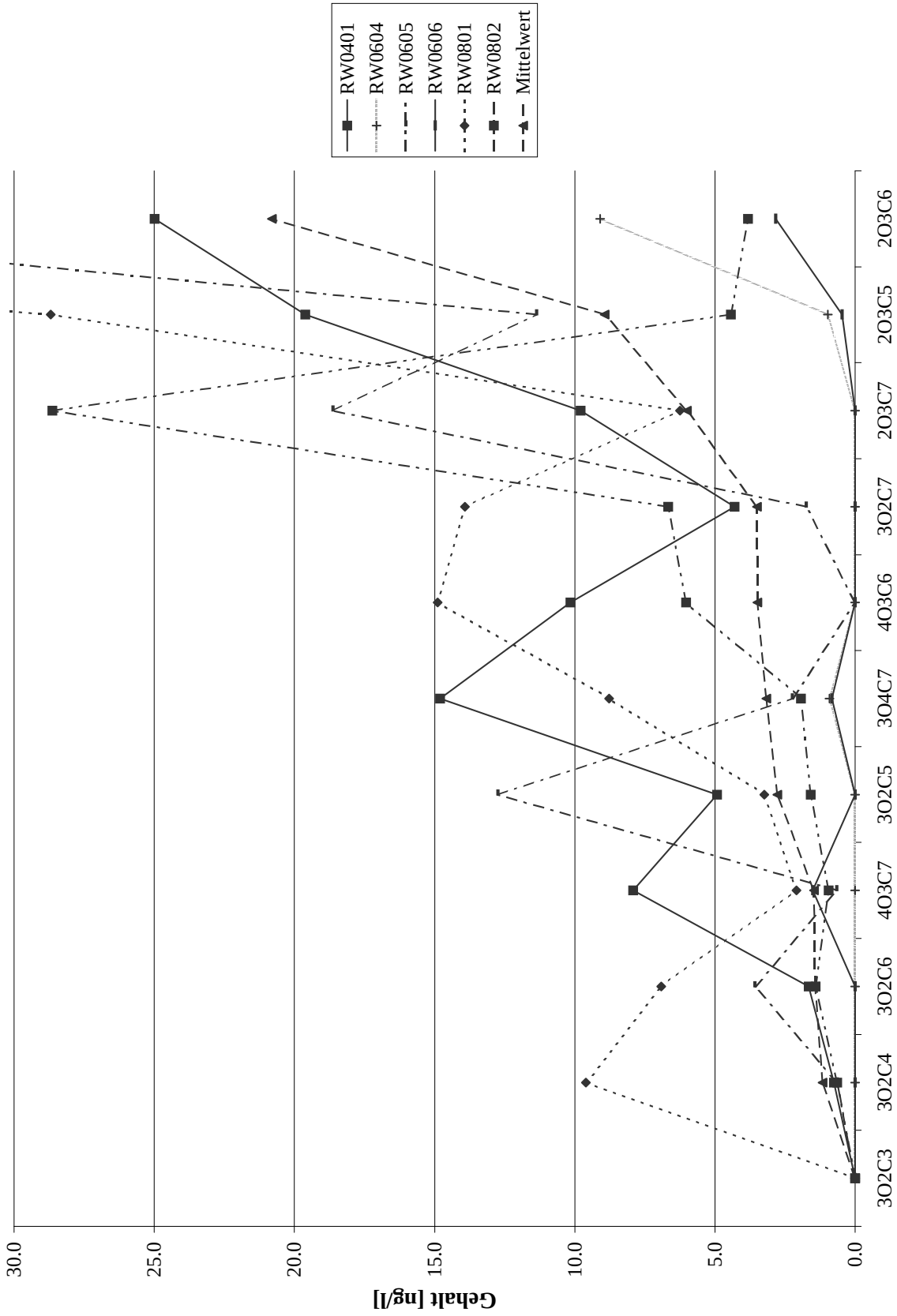


Abbildung 6.20.: Einzelgehalte ausgewählter Regenproben und Gesamtmittelwert der Ketoalkylnitrate in ng/l.

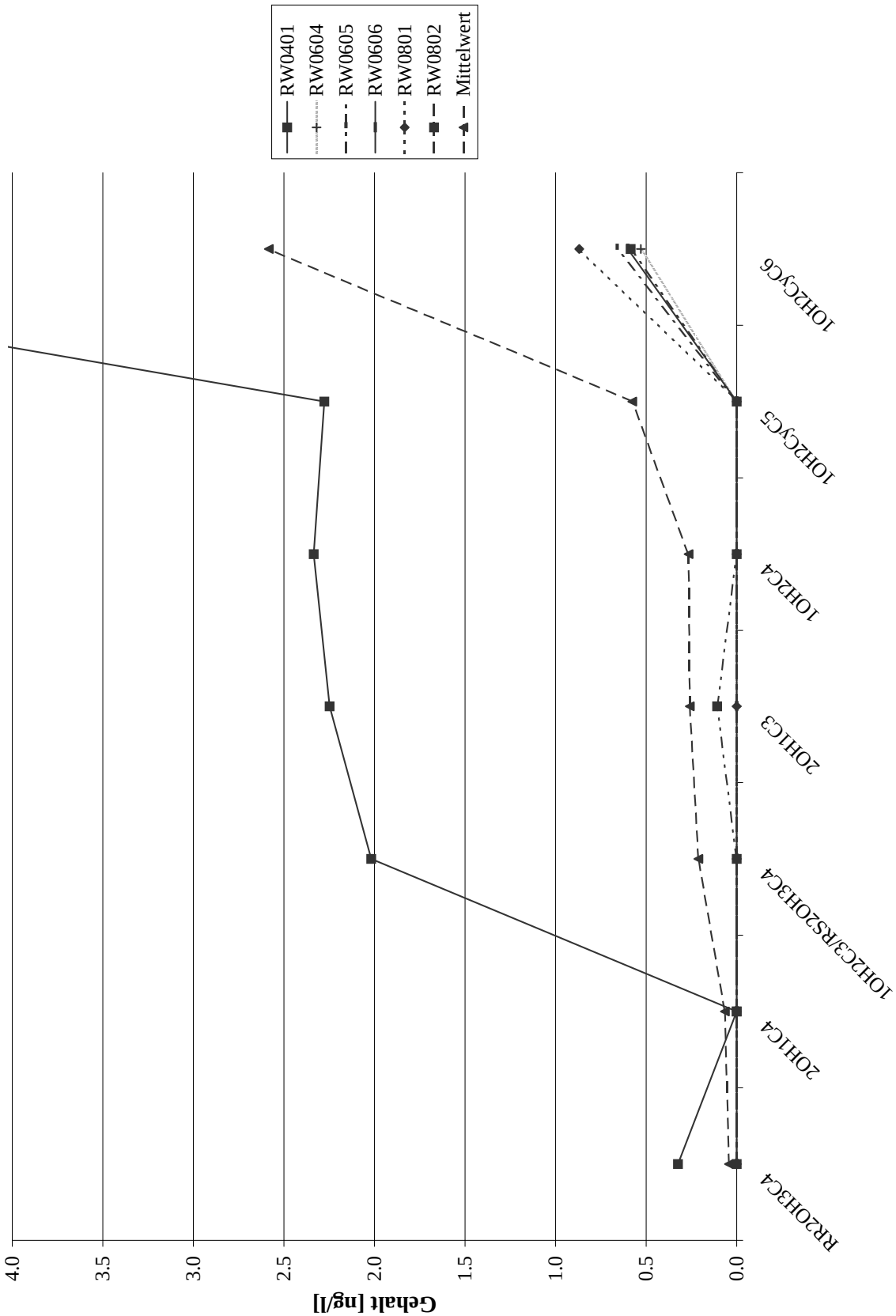


Abbildung 6.21.: Einzelgehalte ausgewählter Regenproben und Gesamtmittelwert der Hydroxyalkylnitrate in ng/l.

6.4. Zeitlicher Verlauf der Organonitratgehalte während eines Regenereignisses

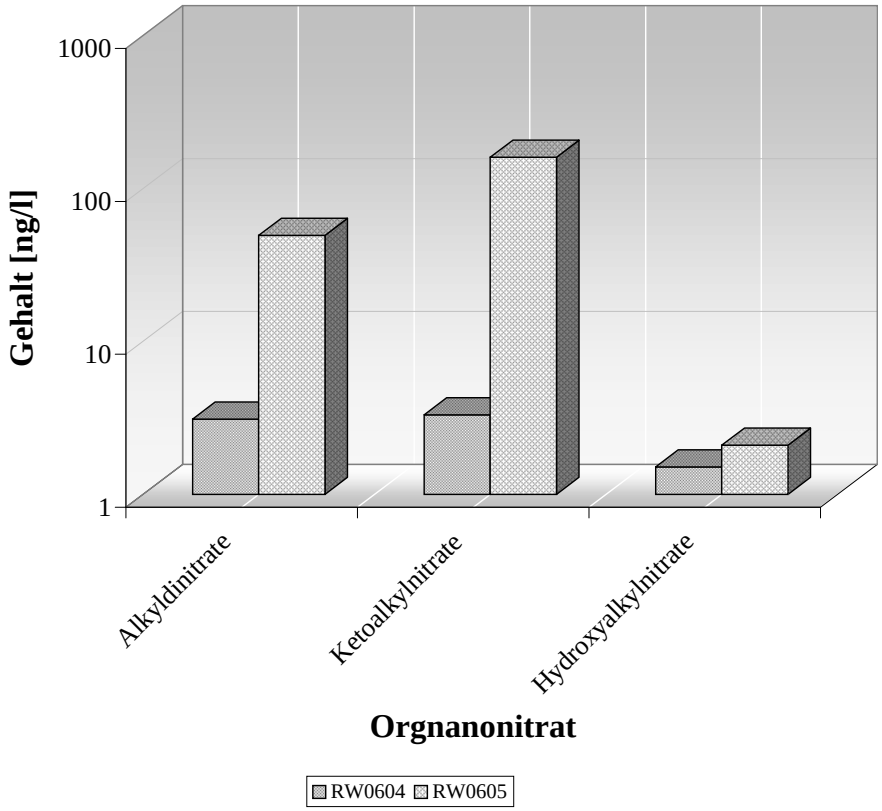


Abbildung 6.22.: Vergleich der Organonitratkonzentrationen im Verlauf eines Regenereignisses

Bei den Proben RW0604 und RW0605 konnte nach einer Schönwetterphase von einer Woche der erste Gewitterregen beprobt werden. Die Probe RW0605 wurde während der ersten halben Stunde einsetzenden Gewitterregens in Langenau genommen, während die Probe RW0604 vom darauffolgenden Morgen, ca. 12 h später, stammt und an der Universität Ulm genommen wurde. Es ist zu erwarten, dass die Konzentration der Organonitrate während der ersten Phase einsetzenden Regens stark abnimmt. Die dabei ausgewaschenen Organonitrate können, durch die fehlende Sonneneinstrahlung und die damit verbundene geringere Aktivität der OH-Radikale nicht nachgebildet werden. In der Nacht übernehmen die Rolle der OH-Radikale, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, die NO_3-Radikale. Durch dessen hohe Washoutkonstante wird es bei Regen in der Nacht schnell quantitativ ausgewaschen, sodas auch über diesen Bildungsweg keine Organonitrate mehr gebildet werden.
Diese Überlegungen werden durch die Summenwerte der Organonitrate, die in Abbildung 6.22 dargestellt sind unterstützt.

In der Probe RW0605 wurde für Alkyldinitrate, Ketoalkylnitrate und Hydroxyalkylnitrate höhere Summengehalte bestimmt als bei der Probe RW0604, die am nächsten Morgen genommen wurde. Daraus ergibt sich, dass bei allen betrachteten Substanzgruppen eine sehr effektive Auswaschung während der ersten Gewitterphase auftritt. Die Organonitrate liegen als Spurenstoffe in der Atmosphäre in sehr geringen Konzentrationen vor. Für eine zeitaufgelöste Betrachtung des wash out Effektes werden Probevolumina von 3–4 l benötigt. Diese sind jedoch nicht durch eine längere Sammeldauer zu erreichen, sondern müssen vielmehr durch eine großflächige Probenahme, etwa über den Regenablauf eines Hausdaches, realisiert werden.

6.5. Vorkommen von Organonitraten in Schneeproben

6.5.1. Alkylmononitrate

Alkylmononitrat	SW0201	SW0301	Hauff A	Hauff B	Hauff C
1C3	0,8	0,1	< 6.0	< 6.0	89.0
2C3	0,7	0,1	4.0	3.0	63.0
1M1C3	0,9	0,5	< 4.0	< 4.0	25.0
1C4	2,1	<NG			
2M4C4	0,4	<NG	n.a.	n.a.	n.a.
1C5	1,7	0,3	< 7.0	< 7.0	35.0
2C5	0,5	0,4	< 4.0	< 4.0	7.0
3C5	0,4	0,3	n.a.	n.a.	n.a.
1C8	7,8	5,8	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 6.10.: Gehalte der Alkylmononitrate im Schneeschmelzwasser aus Probe SW0201 und SW0301. Vergleich mit von Hauff ermittelten Werten aus (Hauff, 1994). Gehalte in [ng/l].

Tabelle 6.10 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die untersuchten Alkylmononitrate in den Proben SW0201 und SW0301 im Vergleich zu den Werten aus (Hauff, 1994). Dessen Werte sind in den rechten drei Spalten aufgeführt. Die Proben SW0201 und SW0301 wurden, wie die von Hauff, am Morgen nach einem Nachtschneeereignis genommen. Vor der Probenahme setzte in allen Fällen ein leichter Nieselregen ein, dadurch ist eine Vergleichbarkeit der Proben gegeben.
Die Proben von Hauff wurden durch SDE mit anschließender Headspaceanalyse (HRGC-ECD) bestimmt, wobei 1M1C3 und 1C4 nur als Summe bestimmt wurden.
Durch die hohe Nachweisgrenze, die aus dem nachweisschwächeren Headspaceverfahren, sowie dem geringeren Response der Organonitrate im ECD im Vergleich zu (NCI)MS Detektion resultieren, konnte Hauff in den meisten Proben nur 2C3 bestimmen. Beim Vergleich seiner Werte, mit denen aus dieser Arbeit, fällt auf, dass alle Gehalte wesentlich höher liegen. Hauffs Probe C aus Breitingen, ein Dorf in ländlicher Umgebung etwa

20 km nördlich von Ulm, zeigt deutlich überhöhte Werte der Alkylmononitrate, die nicht erklärt werden können.
Die Werte der Proben Hauff A und Hauff B zeigen, zumindest bei 2C3 übereinstimmende Werte, wobei die Gehalte der anderen analysierten Alkylmononitrate alle unter der Nachweisgrenze liegen. Diese Übereinistimmung stützt die in Abschnitt 6.1.3.2 getroffene Aussage, dass der Probenahmeort der Niederschläge innerhalb der näheren Umgebung von Ulm keine Rolle spielt. Die Nachweisgrenze des 2C3 scheint im Verfahren von Hauff unter denen der anderen Alkylmononitrate zu liegen, da die angegebenen Nachweisgrenzen alle höher liegen, als die quantifizierten Gehalte des 2C3.
Unter Berücksichtigung der Angaben von Hauff sind die für die Proben SW0201 und SW0301 gemessenen Alkylmononitratkonzentrationen plausibel. Es zeichnet sich in beiden Proben höhere Gehalte der endständigen Alkylmononitrate im Vergleich zu den anderen Isomeren ab. Die Henry-Konstante dieser Verbindungen ist, durch die höhere Polarität und der damit verbundenen erhöhten Wasserlöslichkeit, kleiner, als die der Isomere. Dadurch unterliegen die 1-Alkylmononitrate einer stärkeren Auswaschung als deren Isomere.
Der Vergleich der Proben SW0201 und SW0301 zeigt für alle bestimmten Verbindungen höhere Gehalte bei der Februarprobe. Die höheren Gehalte resultieren aus der längeren Sonnenscheindauer der Märzprobe, wie aus Tabelle 6.1 entnommen werden kann. In Abschnitt 2.1 wurde erläutert, dass die Bildung der Organonitrate durch die OH-Radikale initiiert wird. Durch eine längere Sonnenscheindauer nimmt die Aktivität der OH-Radikale zu und führt zu einer höheren Konzentration der Organonitrate. Zwar findet bei Anwesenheit von OH-Radikalen auch ein Abbau statt, jedoch beträgt die Lebensdauer der Organonitrate in Bezug auf deren OH-Radikalabbau einige Tage bis Monate (Atkinson u. a., 1982b; Atkinson, 1990; Nielsen u. a., 1991; Zhu u. a., 1991), sodas auch mit einer Zunahme Alkylmononitratkonzentration durch längere Sonnenscheindauer zu rechnen ist.

6.5.2. Alkyldinitrate

Die Gehalte der Alkyldinitrate (Abbildung 6.11) korrelieren mit den unterschiedlichen Sonnenscheindauern. So liegen die ermittelten Werte die meisten Alkyldinitrate bei der Februarprobe über denen der Märzprobe.
Bei den Butyldinitraten stehen die Gehalte im Zusammenhang mit deren Henry-Konstante. So sind die Gehalte des α,ω-Homologen 1,2C4 deutlich geringer, als die Gehalte von 1,3C4 bzw. 1,4C4. 1,2C4 hat von diesen drei Alkyldinitraten die größte Henry-Konstante mit 4,85 Pa m^3 mol^{-1}. 2,3C4, dessen Gehalt ebenfalls im Bereich des 1,2C4 liegt, weist ebenfalls ein höhere Henry-Konstante von 8,21 Pa m^3 mol^{-1} auf.
Die Gehalte der 2,4C5 bis 1,5C6 Nitrate zeigen eine gewisse Konstanz. Die Stereoisomere des 2,4C5, sowie 1,5C6 und die beiden Isomere des 2,5C6 haben Henry-Konstanten im Bereich von 5 Pa m^3 mol^{-1}. Das spricht für die Plausibilität von deren Gehalten. Dagegen ist der Gehalt von 1,2C6 in der Februarprobe deutlich zu hoch. 1,2C6 hat mit 10,41 Pa m^3 mol^{-1} eine um etwa Faktor 2 höhere Henry-Konstante und müsste deshalb, bei gleicher Konzentration in der Luft, einen etwa halb so hohen Gehalt aufweisen.

Alkyldinitrat	SW0201	SW0301
1,2C3	8,0	5,9
1,3C3	6,2	3,7
1,2C4	0,9	1,4
1,3C4	11,8	7,0
1,4C4	15,6	3,0
2,3C4	0,6	2,3
1,4C5	22,5	13,1
1,2C5	n.q.	<NG
(RR/SS) 2,4C5	2,8	4,4
(RS/SR) 2,4C5	3,8	4,9
1,2C6	36,8	4,4
1,5C6	12,1	5,3
2,5C6(I)	5,5	4,0
2,5C6(II)	5,8	2,6

Tabelle 6.11.: Gehalte der Alkyldinitrate im Schneeschmelzwasser aus Probe SW0201 und SW0301. Gehalte in [ng/l].

6.5.3. Ketoalkylnitrate

Bei den Ketoalkylnitraten fallen die sehr hohen Werte für 2O3C5 bei der Probe SW0301 bzw. 2O3C6 bei der Probe 0201 auf. Bei 3O2C6 dagegen ist der Gehalt in beiden Proben im Vergleich zu den anderen Ketoalkylnitraten um einen Faktor 10 geringer. Die Ursache dafür kann durch dessen Henry-Konstante nicht erklärt werden, da diese im Bereich der Werte der anderen Ketoalkylnitrate liegt.
Wie bei den Alkyldinitraten zeigt sich auch hier eine gewisse Konstanz der Werte der höheren Alkylketonitrate, bedingt durch die ähnlichen Henry-Konstanten, die jedoch für die Ketoalkylnitrate nur ab den Butylketonitraten vorliegen.
Die Gehalte liegen um eine Größenordnung über denen der Alkylmononitrate. Wie im Abschnitt 5.2 gezeigt wurde liegen allderdings die Wiederfindungsraten der Alkylmononitrate beim SPE Verfahren deutlich niedriger als bei den Ketoalkylnitraten.

6.5.4. Hydroxyalkylnitrate

Bei den Hydroxyalkylnitraten liegen die Werte aus Probe SW0301 bei allen untersuchten Hydroxyalkylnitraten höher als bei der Januarprobe.
Die deutlich höheren Werte der cyclischen Hydroxyalkylnitrate im Falle der Märzprobe resultieren aus den kleineren Henry-Konstanten. Da der Literaturwert für 1OH2cyC5 um einen Faktor 10 niedriger ist, als für die kurzkettigen Hydroxyalkylnitrate, kann davon ausgegangen werden, dass auch die Henry-Konstante des 1OH2cyC5 einen Wert in diesem Bereich aufweist.

Ketoalkylnitrat	SW0201	SW0301
3O2C4	15,3	4,5
2O3C5	7,5	84,4
3O2C5	5,2	1,8
2O3C6	141,7	10,9
3O2C6	0,5	0,7
4O3C6	6,0	6,1
2O3C7	2,2	4,5
3O2C7	9,4	12,2
3O4C7	13,1	8,4
4O3C7	6,9	9,4

Tabelle 6.12.: Gehalte der Ketoalkylnitrate im Schneeschmelzwasser aus Probe SW0201 und SW0301. Gehalte in [ng/l].

Hydroxyalkylnitrat	SW0201	SW0301
2OH1C3	11,8	22,3
1OH2C4	n.q.	97,4
2OH1C4	3,8	<NG
1OH2C3/RS2OH3C4	1,6	47,2
RR2OH3C4	2,8	10,7
1OH2cyC5	3,5	103,3
1OH2cyC6	5,5	355,2

Tabelle 6.13.: Schneeschmelzwassergehalte der Hydroxyalkylnitrate aus Probe SW0201 und SW0301. Gehalte in [ng/l].

Die von Kastler ermittelten Konzentrationen der Hydroxyalkylnitrate in der Ulmer Luft liegen etwa im Bereich der Konzentrationen der Alkyldinitrate. Unter Berücksichtigung der geringeren Henry-Konstante der Hydroxyalkylnitrate sollten die Werte in Niederschlägen deutlich höher sein, als die der Alkyldinitrate. Da die Hydroxyalkylnitrate jedoch durch beide eingesetzten Analyseverfahren nur schlecht erfasst werden konnten, sind die ermittelten Werte zu gering.

6.6. Vergleich von Schnee und Regenproben

Für den Vergleich der Summengehalte wurden die Mittelwerte der Organonitratgruppen aus den durchgeführten Schnee und Regenproben berechnet und in Abbildung 6.23 miteinander verglichen. Bei den Alkylmononitraten mussten die Werte von 1C6 wegen zu hoher Gehalte in den Schneeschmelzwasserproben verwofen werden. Fischer hat bei der Analyse Ulmer Luftproben ebenfalls erhöhte Gehalte dieses Alkylmononitrates festgestellt (Fischer, 1999). Um zu überprüfen, ob diese Beobachtungen in einem Zusammenhang stehen, wurden die Verhältnisse der Gehalte von 1C6 zu 1C5 gebildet. Während bei Fischer die Gehalte lediglich um einen Faktor 10 voneinander abweichen, so wurde bei den Regen und Schneeproben ein Verhältnis von 500 berechnet. Ein Zusammenhang ist daher unwahrscheinlich.

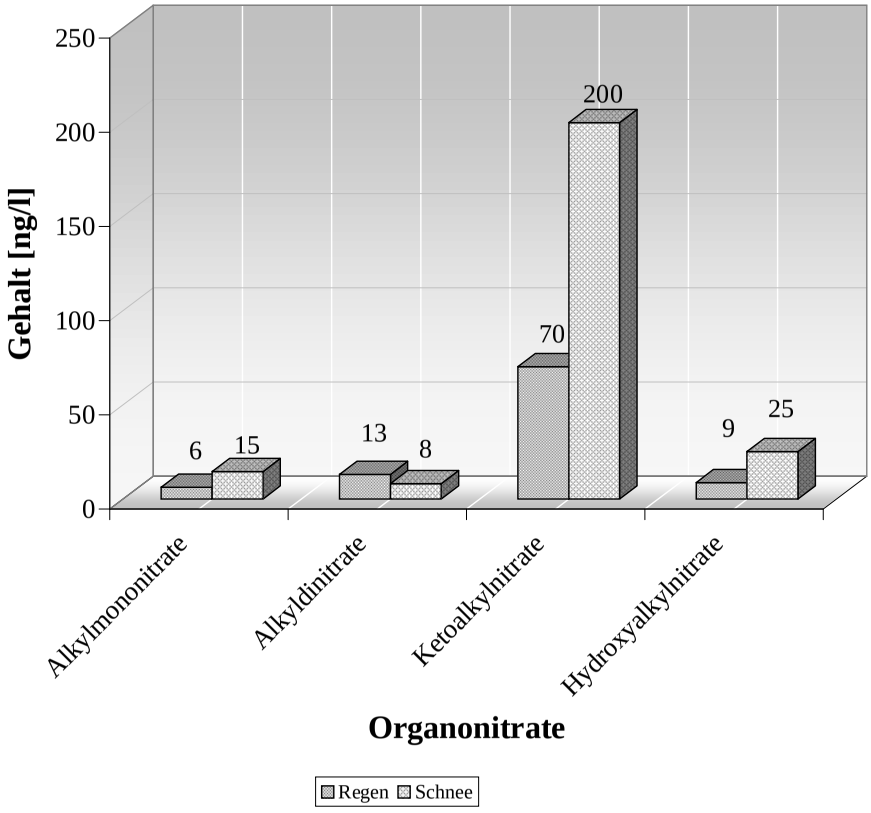


Abbildung 6.23.: Summengehalte der Mittelwerte der Organonitrategruppen in Schnee und Regenproben

Bei den Alkylmononitraten, Ketoalkylnitraten und Hydroxyalkylnitraten sind die Gehalte der Schneeproben deutlich höher, als die ermittelten Werte der Regenproben. Da es sich bei Schneefall um eine trockene Deposition handelt, sollte, nach den Ausführungen in Abschnitt 2.2, angenommen werden, dass die Gehalte in Schneeschmelzwasser geringer sind, als die Gehalte im Regen. Wie bereits erläutert, handelt es sich bei Schnee um Eiskristalle, die auf Ihrem Weg durch die Atmosphäre durch den Bergeron-Findeisen

Prozess wachsen. Die unterkühlten Wassertröpfchen, in denen die Organonitrate durch den wash out Effekt gelöst vorliegen, bilden mit den Eiskristallen des Schnees ein Wasserdampfdestillationsystem. Auf diese Weise gelangen die Organonitrate in den Eiskristall und werden dann dort durch den Bergeron-Findeisen Prozess eingefroren. Durch die Einbindung in ein Kristallsystem und der damit verbundenen Einschränkung der Konvektion, werden die Organonitrate fixiert.
Die wieder Erwarten höhere Konzentration der untersuchten Organonitrate in den Schneeproben zeigt, dass es sich bei den Vorgängen in der Atmosphäre um äußerst Komplexe Prozesse mit vielen Facetten handelt. Um diese Prozesse in der Gänze zu verstehen bedarf es einer intensiven und umfassenden Forschung auf diesem Gebiet.

6.7. Vergleich der Luft- und Niederschlagswässergehalte der Organonitrate

Um qualitative und quantitative Aussagen über den wash out Effekt der einzelnen Organonitratgruppen treffen zu können, wurden Literaturwerte der Luftkonzentrationen der Organonnitrate aus (Fischer, 1999) für die Alkylmononitrate bzw. aus (Kastler, 1999) herangezogen. Die Werte aus diesen Arbeiten, angegeben in ppt(v), wurden, in ng/m^3 nach den in (Fischer, 1999) beschriebenen Umrechnungsfaktoren, umgerechnet.
Durch die Berechnung relativer Konzentrationen werden die Werte zwischen den verschiedenen Kompartimenten vergleichbar. Als Referenzverbindung wurde jeweils das Organonitrat mit der kürzesten Kettenlänge gewählt.

6.7.1. Alkylmononitrate

Alkylmononitrat	Luft (ppt(v))	Luft (ng/m^3)	Regen	Schnee
1C3	1,00	1,00	1,00	1,00
2C3	1,11	1,11	1,90	0,59
1C4	0,35	0,40	1,41	4,59
1C5	0,59	0,74	6,41	8,24
2C5	0,55	0,70	1,75	0,85
3C5	0,56	0,71	2,14	0,64
1C6	0,56	0,79	244,29	1294,37

Tabelle 6.14.: Vergleich der relativen Alkylmononitratkonzentrationen in Luft, Regenwasser und Schneeschmelzwasser bezogen auf 1C3. Die Luftkonzentrationen stammen aus (Fischer, 1999) und wurden nach den dort angegebenen Umrechnungsfaktoren in ng/m^3 umgerechnet

Die relativen Alkylmononitratkonzentrationen in Tabelle 6.14 stammen aus (Fischer, 1999) und wurden auf 1C3 bezogen. Die zweite Spalte gibt dabei die relativen Konzentrationen, berechnet aus den ppt(v) Werten, an. Bei den Werten in der dritten Spalte

wurden die ppt(v) Konzentrationen in die Dimension ng/m^3 umgerechnet und daraus die relativen Konzentrationen ermittelt.
Bei den Lufkonzentrationen fällt im Falle der Propylnitrate auf, das 2C3 im Verhältnis zu 1C3 in höheren Konzentrationen vorliegt. Die Bildung dieser Nitrate erfolgt, wie in Abschnitt 2.1 erläutert wurde, über radikalische Zwischenstufen. Da sekundäre Radikale eine höhere Stabilität und somit auch eine erhöhte Lebensdauer haben, ist die Bildung von sekundären Nitraten bevorzugt.
Bei im Regen ist die relative Konzentration des 2C3 größer im Schnee jedoch kleiner als eins. Für dieses Verhalten können unterschiedliche Austragsmechanismen, z.B. der bereits erwähnte Bergeron-Findeisen-Effekt, verantwortlich sein. Unterstützt wird diese Beobachtung durch die Werte der sekundären Alkylmononitrate 2C5 und 3C5, die ebenfalls eine kleinere Konzentration im Schnee, als 1C3 aufweisen.
1C4 weist bei den Luftwerten die kleinste relative Konzentration auf. Sowohl im Regen als auch im Schnee sind die Werte deutlich höher. Diese Verbindung wird demnach in Niederschlagswässern angereichert.
Die Alkylmononitrate 1C5, 2C5, 3C5 und 1C6 zeigen in der Luft eine gewisse Konstanz, während sowohl im Regen, als auch im Schnee die Werte für 1C5, bedingt durch dessen geringere Henry-Konstante bzw. höhere Wasserlöslichkeit, deutlich höher sind.
Wie bereits oben schon erwähnt wurde, sind die bestimmten Konzentrationen für 1C6 in den Regen und Schneeproben zu hoch. Dies wird auch durch die Werte der relativen Konzentrationen in den Niederschlägen deutlich.

6.7.2. Alkyldinitrate

Alkyldinitrat	Luft (ppt(v))	Luft (ng/m^3)	Regen	Schnee
1,2C3	1,00	1,00	1,00	1,00
1,3C3	0,13	0,13	0,63	0,58
1,2C4	0,41	0,44	0,38	0,17
1,3C4	0,82	0,88	2,29	1,38
2,3C4	0,67	0,72	0,42	0,27
(RR/SS) 2,4C5	0,49	0,57	0,46	0,49
(RS/SR) 2,4C5	0,28	0,32	0,53	0,59
2,5C6(I)	0,08	0,10	0,61	0,61
2,5C6(II)	0,09	0,12	0,36	0,52

Tabelle 6.15.: Vergleich der relativen Alkyldinitratkonzentrationen in Luft, Regen- und Schneeschmelzwasser bezogen auf 1,2C3. Die Luftkonzentrationen stammen aus (Kastler, 1999) und wurden nach den in (Fischer, 1999) angegebenen Umrechnungsfaktoren in ng/m^3 umgerechnet

Die relativen Alkyldinitratkonzentrationen in Tabelle 6.15 stammen aus (Kastler, 1999) und wurden auf 1,2C3 bezogen. Die zweite Spalte gibt dabei die relativen Konzentrationen, berechnet aus den ppt(v) Werten, an. Bei den Werten in der dritten Spalte

wurden die ppt(v) Konzentrationen in die Dimension ng/m^3 umgerechnet und daraus die relativen Konzentrationen ermittelt.
Die Werte der Alkyldinitrate zeigen generell einen ähnlichen Verlauf über die einzelnen Verbindungen, wie dies auch die relativen Luftkonzentrationen vorgeben.
Die Differenzen zwischen den Niederschlagskonzentrationen und den Luftwerten nehmen dabei mit zunehmender Kettenlänge ab. Dies ist das Resultat der in diesem Zusammenhang abnehmenden Wasserlöslichkeiten bzw. zunehmenden Henry-Konstanten.
Die relativen Niederschlagskonzentrationen von Alkyldinitraten, wie 1,3C3, 1,2C4 und 1,3C4, die eine endständige Nitratgruppe aufweisen, sind in Schneeschmelzwasser geringer als im Regenwasser. Dadurch reichern sie sich im Regenwasser mehr an, als in Schnee. 1,3C4 hat die höchsten Konzentrationen im Regen und in Schnee, in Korrelation zu dessen Werten aus der Luft.
Die relativen Konzentrationen nehmen ab dem 2,4C5 in Luft wie im Niederschlag ab. Der Unterschied zwischen den Konzentrationen in Luft und in den Niederschlägen ist geringer, als bei den zuvor diskutierten Alkylmononitraten. Da diese jedoch durch die eingesetzten Verfahren nur schlecht erfasst werden konnten, ist ein solcher Vergleich von nur beschränkter Aussagekraft.

6.7.3. Hydroxyalkylnitrate

Hydroxyalkylnitrat	Luft (ppt(v))	Luft (ng/m^3)	Regen	Schnee
2OH1C3	1,00	1,00	1,00	1,00
1OH2C4	0,86	0,96	2,56	3,61
2OH1C4	0,64	0,72	1,26	0,27
1OH2C3/RS2OH3C4	1,72	1,92	1,36	1,22
RR2OH3C4	0,31	0,34	0,40	0,36

Tabelle 6.16.: Vergleich der relativen Hydroxyalkylnitratkonzentrationen in Luft, Regenwasser und Schneeschmelzwasser bezogen auf 2OH1C3. Die Luftkonzentrationen stammen aus (Kastler, 1999) und wurden nach den in (Fischer, 1999) angegebenen Umrechnungsfaktoren in ng/m^3 umgerechnet

Die relativen Hydroxyalkylnitratkonzentrationen in Tabelle 6.15 stammen aus (Kastler, 1999) und wurden auf 2OH1C3 bezogen. Die zweite Spalte gibt dabei, wie in den vorherigen Diskussionen, die relativen Konzentrationen, berechnet aus den ppt(v) Werten, an. Bei den Werten in der dritten Spalte wurden die ppt(v) Konzentrationen in die Dimension ng/m^3 umgerechnet und daraus die relativen Konzentrationen ermittelt.
Dem Verbindungspaar 1OH2C3/RS2OH3C4 sind die höchsten relativen Konzentrationen in Luft zuzuordnen. Bei dessen Berechnung wurden die beiden Einzelwerte addiert. Da die beiden Verbindungen bei der gaschromatographischen Quantifizierung der Niederschlagsproben koeluierten, sind deren relativen Konzentrationen nur beschränkt aussagekräftig. Da nur 8 Hydroxyalkylnitrate untersucht werden konnten und es zu diesen

wiederum nur vier Literaturwerte aus Luftproben gibt, werden sie an dieser Stelle trotzdem aufgeführt.
Sowohl in Luft, wie auch in den Niederschlägen hat das Stereoisomer RR2OH3C4 die geringste relative Konzentration. Während in den Luftproben die relative Konzentration des 2OH1C4 etwa nur 75 % der Konzentration des 1OH2C4 ausmacht ist das Verhältnis der beiden Konzentrationen in Regen etwa 50 %. Die höchste Anreicherung erfährt das 1OH2C4. Im Vergleich zur Luft wird diese Verbindung im Verhältnis zu 2OH1C3 im Regen etwa um einen Faktor 2,5, im Schnee etwa um einen Faktor 3,6 angereichert.

6.8. Berechnung der Washoutraten

In Abschnitt 2.2.3.3 wurde beschrieben, dass das wash out Verhältnis, als quantitative Größe, durch den Quotienten der Luftkonzentration einer Verbindung, zu deren Konzentration im Niederschlag, berechnet werden kann. Da diese Größe nur in Abhängigkeit des Ortes, der Zeit und der Temperatur bestimmt werden kann, sind entsprechend umfassende Umweltdaten erforderlich.
Weiterhin ergibt sich dabei noch die Schwierigkeit, dass Konzentrationen in unterschiedlichen Angaben gemacht werden können, sodas die berechneten wash out Verhältnisse je nach der Dimension der verwendeten Konzentrationen stark voneinander abweichen können.
Um diese Abhängigkeiten zu umgehen, wird nachfolgend ein *relatives wash out Verhältnis* w_{rr} aus den relativen Konzentrationen nach Gleichung 6.1 berechnet.

$$w_{rr} = \frac{\left(\frac{C_i}{C_{RS}}\right)_{Regen}}{\left(\frac{C_j}{C_{RS}}\right)_{Luft}} \tag{6.1}$$

$C_{i,j}$ sind dabei die Konzentrationen der Einzelverbindungn in den jeweiligen Phasen und C_{RS} ist die Konzentration der jeweiligen Referenzverbindung. Die relativen wash out Verhältnisse sind dadurch unabhängig von der Probenahmedauer, da bei einer längeren Probenahme die Analyten im Niederschlagswasser in gleichem Verhältnis verdünnt werden. Die Abhängigkeit vom Ort kann, da alle zur Berechnung verwendeten Werte in Ulm oder zumindest in der näheren Umgebung bestimmt wurden, vernachlässigt werden.
Die Werte erfassen einen Zeitraum von einem halben Jahr. Dadurch können bei deren Mittelung auch jahreszeitlich bedingte Schwankungen vernachlässigt werden.
Tabelle 6.17 gibt eine Aufstellung der in dieser Arbeit bestimmten relativen wash out Verhältnisse. Zur Überprüfung der Unabhängigkeit von der Konzentrationsdimension wurden relative wash out Verhältnisse mit den vorliegenden Werten in ppt(v) und ng/m^3 berechnet.
Alle relativen wash out Verhältnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und sind somit unabhängig von den eingesetzten Konzentrationen. Damit ist es möglich die Werte verschiedener Bestimmungsverfahren miteinander zu vergleichen und man erhält eine unabhängige Größe.

Verbindung	w_{rr} Regen		w_{rr} Schnee	
	ppt(v)	ng/m^3	ppt(v)	ng/m^3
Alkylmononitrate				
1C3	1,0	1,0	1,0	1,0
2C3	1,7	1,7	0,5	0,5
1C4	4,0	3,5	11,4	13,0
1C5	11,0	8,6	11,1	14,0
2C5	3,2	2,5	1,2	1,5
3C5	3,8	3,0	0,9	1,2
Alkyldinitrate				
1,2C3	1,0	1,0	1,0	1,0
1,3C3	4,9	4,9	4,5	4,5
1,2C4	0,9	0,9	0,4	0,4
1,3C4	2,8	2,6	1,6	1,7
2,3C4	0,6	0,6	0,4	0,4
(RR/SS) 2,4C5	1,0	0,8	0,9	1,0
(RS/SR) 2,4C5	1,0	1,7	1,8	2,1
2,5C6(I)	7,4	5,9	5,9	7,3
2,5C6(II)	3,9	3,1	4,5	5,7
Hydroxyalkylnitrate				
2OH1C3	1,0	1,0	1,0	1,0
1OH2C4	3,0	2,7	3,8	4,2
2OH1C4	2,0	1,8	0,4	0,4
RR2OH3C4	1,3	1,2	1,1	1,2

Tabelle 6.17.: Berechnete relative wash out Verhältnisse für einige Organonitrate

Teil II.

Identifikation der Hauptkomponenten bromierter Flammschutzmittel

7. Flammschutzmittel – Bedeutung und Verwendung

Die Ausrüstung von brennbaren Werk- und Kunststoffen mit Flammschutzmitteln ist im Rahmen des vorbeugenden Brandschutzes ein übliches Verfahren, um das Risiko der Entstehung eines Brandes zu vermindern. Flammschutzmittel können die Entflammbarkeit von Kunststoffen herabsetzen. Sie wirken in der Brandentstehungsphase, in der sie das Übergreifen einer inneren (z.B. Kurzschluß) oder äußeren Zündquelle auf das flammgeschützte Material und damit das Entstehen eines Brandes verhindern bzw. verzögern und die Flammausbreitung erschweren sollen. Dementsprechend ist z.B. Selbstverlöschung nach Wegfall der Zündquelle, eine in vielen Anwendungsbereichen geforderte Materialeigenschaft flammhemmend ausgerüsteter Werkstoffe.
Mit dem rasch zunehmenden Einsatz von Kunststoffen, die in der Regel gut brennbar sind, hat auch der Verbrauch von Flammschutzmitteln stark zugenommen. Wie alle Additive, sind Flammschutzmittel grundsätzlich als umweltrelevant zu betrachten. Sie, bzw. deren Umsetzungs- und Abbauprodukte, können während der Herstellung, der Einarbeitung und während des gesamten Lebenszyklus der flammhemmend ausgerüsteten Produkte, ggf. aus diesen freigesetzt werden und damit in die Umwelt gelangen. In welchem Maße sie dies tun und inwieweit dies mit Umweltbelastungen verbunden ist, hängt in erster Linie von den stofflichen Eigenschaften der Flammschutzmittel und von den Substraten ab, bei denen sie eingesetzt werden.
Umweltfunde von humantoxikologisch und ökotoxikologisch bedenklichen oder gefährlichen Flammschutzmitteln und ihren Abbauprodukten in den verschiedensten Umweltkompartimenten (z.B. Sediment, Wasser, Innenraumluft oder Biota), haben in der Vergangenheit Anlass zu einer öffentlichen Diskussion und zu stoffverbrauchsmindernden Regulierungen gegeben. Eine Reihe von Flammschutzmitteln sind aus diesen Gründen verboten worden, bei anderen bestehen freiwillige Einsatzverzichtserklärungen. Gegenwärtig werden eine Reihe von Flammschutzmitteln im Rahmen der EU-Altstoffverordnung überprüft, z.T. liegen Vorschläge zu weitergehenden Stoff- und Einsatzverboten im Rahmen der europäischen Chemikalienpolitik und -Regulierung vor.
Dabei ist zu berücksichtigen, dass alle Flammschutzmittel bzw. ihre Wirkstoffe und Abbauprodukte spätestens mit der Entsorgungsphase umweltrelevant werden können, weil sie dann je nach Entsorgungsweg und -verfahren entweder aus dem Polymer freigesetzt (Verbrennung) oder mit dem jeweiligen Werkstoff in die Umwelt eingetragen werden (Deponat). Ob sie dabei Schadwirkungen entfalten, hängt von den Stoff- und Produkteigenschaften, sowie den Entsorgungsverfahren ab.

Im Fall des Recyclings ist dieser Aspekt ebenfalls von grundsätzlicher Bedeutung. Werkstoffliche Verwertung ist z.B. mit mechanischer bzw. thermischer Materialbearbeitung verbunden, bei der Flammschutzmittel als Teil des Werk- und Kunststoffes freigesetzt werden können und/oder mit anderen Komponenten reagieren. Folgerichtig müssen Flammschutzmittel auch im Zusammenhang mit der Kreislauffähigkeit und Entsorgungsfreundlichkeit von Produkten betrachtet werden.
Die toxikologisch-ökotoxikologischen Bedenken bei Flammschutzmitteln richten sich nicht nur gegen persistente, bioakkumulierende, toxische bzw. ökotoxische Substanzen, sondern z.B. auch gegen solche mit allergisierenden Eigenschaften, wenn sie von ihrem Verwendungsspektrum her auch bei bestimmungsgemäßem Gebrauch der flammhemmend ausgerüsteten Produkte innenraumrelevant sind. Generell ist dabei zu berücksichtigen, wie und auf welchen Wegen das Flammschutzmittel bzw. seine Abbauprodukte umweltverfügbar sind. Nach Einarbeitung in den jeweiligen Werkstoff – additiv als nur physikalisch eingebundener Zusatz oder reaktiv als chemisch gebundener Bestandteil der Matrix – tritt das Flammschutzmittel zusammen mit dem jeweiligen Werkststoff bzw. Endprodukt auf. Seine Umweltverfügbarkeit hängt dabei von der Art der Bindung an die Matrix, den Stoffeigenschaften und den Anwendungsbedingungen des Produkts, dem kombinierten Verhalten von Matrix und Flammschutzmittel z.B. bei thermischer Belastung u.ä. Faktoren ab, ist also nicht umstandslos aus den Eigenschaften des *reinen Stoffes* bzw. Handelsprodukts ableitbar.
Stärkere Aufmerksamkeit erfahren gegenwärtig mit der Harmonisierung von Branschutznormen und -tests im Rahmen der EU die Brandfolgeprodukte. Darunter sind hier Toxizität und Dichte der Rauchgase zu verstehen, die im Brandfall (z.B. Gebrauchsphase der flammgeschützten Produkte oder bei der Entsorgung - Müllverbrennung, Deponiebrände) entstehen und die, wie vergleichende Tests zeigen, durch die Flammschutzmittel in unterschiedlichem Maße beeinflußt werden. Neben dem Aspekt Personenschutz (Rauchgastoxizität und -acidität sowie besonders die Rauchgasdichte wegen der Sichtbehinderung im Fluchtfall) spielt hierbei auch der Sachschutz eine Rolle (Korrosivität von Rauchgasen, Entsorgungskosten im Zusammenhang mit toxischen Abbauprodukten). Die Bedeutung des Brandfalls (unkontrollierter Brand) ist jedoch im konkreten Fall zu prüfen, weil sie stark von den Anwendungs- und Einsatzbedingungen der jeweiligen Produkte (z.B. in geschlossenen Räumen oder im Freien) abhängig ist.
Der zunehmende Gebrauch von Flammschutzmitteln ergibt sich nicht nur aus dem wachsenden Kunststoffeinsatz, sondern ist auch im Zusammenhang mit der Entwicklung der Brandschutznormen und den damit geforderten Standards flammhemmender Ausrüstung von Werk- und Kunststoffen zu sehen. Die Normgebung ist Ergebnis gesellschaftlicher Satzungen und Präferenzen – wie dies gleichermaßen für Umweltstandards gilt – und unterliegt damit unterschiedlichen Sichtweisen, Risikowahrnehmungen, gesellschaftlichen Bedürfnissen und Interessen.

7.1. Reaktive und additive Flammschutzmittel

Um in der geschilderten Weise flammhemmend wirken zu können, müssen die Flammschutzmittel in die Matrix (Polymer) eingearbeitet bzw. dem Substrat (z.B. Textilfasern) als Beschichtung zugefügt werden. Das Flammschutzmittel kann in das Polymer selbst eingebaut (chemisch gebunden) werden, oder Flammschutzmittel und Polymer werden gemischt.
Im ersten Fall spricht man von *reaktiven*, im zweiten von *additiven* Flammschutzmitteln. In beiden Fällen müssen Matrix und Flammschutzmittel aufeinander abgestimmt bzw. miteinander kompatibel sein.
Der Hauptvorteil der reaktiven Systeme besteht in ihrer chemischen Bindung, durch die das Flammschutzmittel fest in das Substrat eingebunden ist und im Prinzip nicht aus diesem migrieren kann. Die Auswirkungen auf die Polymereigenschaften sind eher gering. Reaktive Flammschutzmittel (FSM) haben keine weichmachenden Effekte und beeinflussen die thermische Stabilität des Polymers nicht.
Reaktive FSM sind i.d.R. teurer als additive Komponenten. Sie werden hauptsächlich in Duroplasten (Polyesterharze, Epoxidharze, Polyurethane oder Polycarbonat) eingesetzt, für die es aber auch additive Flammschutzmittel gibt. In Thermoplasten finden demgegenüber hauptsächlich additive Flammschutzmittel Verwendung, die bei der Herstellung des Polymers oder nachträglich eingebracht werden können. Bei Thermoplasten sind bei der Flammschutzmittelauswahl die Verarbeitungstemperaturen zu berücksichtigen. Da additive Flammschutzmittel nicht chemisch gebunden vorliegen, können sie in der Gebrauchs- und Nachgebrauchsphase leichter als reaktiv gebundene FSM aus der Matrix freigesetzt werden. Hierin liegt unter Umweltgesichtspunkten zweifellos ein systematischer Nachteil der additiven Flammschutzmittel vor, sofern sie über ein toxikologisch relevantes Potential verfügen.
Durch die notwendige Kompatibilität von Matrix und Flammschutzmittel unter Gesichtspunkten wie Ein- und Verarbeitbarkeit, Auswirkungen auf thermische und mechanische Stabilität des Polymers, sowie dessen gewünschte Materialeigenschaften, sind der Substitution von Flammschutzmitteln von vornherein Grenzen gesetzt.

7.2. Wirkungsmechanismen der Flammschutzmittel

Abhängig von deren chemischen und physikalischen Eigenschaften können Flammschutzmittel in der festen, flüssigen und/oder der Gasphase wirken. Im Nachfolgenden sind die prinzipiellen Wirkungsmechanismen solcher Additive beschrieben, wobei diese häufig nicht einzeln, sondern in Kombination untereinander auftreten. Flammschutzmittel sind während eines Brandes Teil eines komplizierten Systems aus dem zu schützenden Material (Substrat), den Umgebungsparametern und schließlich dem Flammschutzmittel selbst.
Generell kann der Wirkungsmechanismus in chemische und physikalische Wechselwirkungen eingeteilt werden.

7.2.1. Physikalische Wechselwirkungen

Kühlende Wirkung
: Durch endotherme Reaktion des Additives wird dem Feuer bei der Verbrennung Energie entzogen, sodass die Temperatur, innerhalb gewisser Grenzen, unter der Entzündungstemperatur des Substrates bleibt.

Bildung einer Schutzschicht
: Die brennbare Oberfläche des Substrates wird von der Gasphase durch eine feste oder auch gasförmige Schutzschicht, die durch das Additiv während des Brandes gebildet wird, isoliert. Dadurch wird die Oberfläche des Substrates gekühlt, die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und die Hitzeübertragung vermindert.

Verdünnungseffekte
: Durch diesen wird das Substrat bzw. die Sauerstoffkonzentration im Brandfalle, durch nichtbrennbare gasförmige Zersetzungprodukte des Flammschutzmittels, so verdünnt, dass keine Entzündung stattfindet.

7.2.2. Chemische Wechselwirkungen

Bei den chemischen Wechselwirkungen setzen die Additive Radikale frei, die die Radikalreaktionen in der Gasphase unterbrechen. Dieser Wirkungsmechanismus tritt vor allem bei halogenierten Flammschutzmitteln auf. Die Effizienz der Schutzwirkung nimmt dabei in der Reihe $F < Cl < Br < I$ ab.
Fluorierte und jodierte Flammschutzmittel spielen in der Praxis keine Rolle, da die fluorierten eine starke C-F-Bindung aufweisen und daher kaum eine Schutzwirkung haben. Jodierte Flammschutzmittel dagegen weisen durch die schwache C-I-Bindung eine sehr gute Radikalausbeute auf, sind jedoch nicht langzeitstabil und daher, wie die flourierten, wenig praktikabel.
Unter den verbleibenden Alternativen bieten bromierte Verbindungen durch die, im Vergleich zur C-Cl-Bindung, schwächere C-Br-Bindung einen besseren Flammschutz, als vergleichbare chlorierte Analoge (Huber und Ballschmiter, 2001). Außerdem wird das aktive Agens HBr innerhalb eines engeren Temperaturbereiches gebildet, sodass es bei den relevanten Temperaturen in höherer Konzentration als HCl zur Verfügung steht (Steingiser, 1972). Dennoch werden chlorierte Flammschutzmittel in Textilien eingesetzt, währen 56 % der bromierten Flammschutzmittel hauptsächlich in Gehäusen für elektronische Geräte eingesetzt werden (EBFRIP 2000, 2000). Weitere 31 % der bromierte Flammschutzmittel (BFM) werden im Baugewerbe eingesetzt und 7 % in Textilien. 6 % finden Andwendung in anderen Einsatzbereichen.

7.3. Bromierte Flammschutzmittel

Die Vielzahl der verschiedenen verwendeten Flammschutzmittel läßt sich in folgende Gruppen einteilen:

- halogenierte Flammschutzmittel
- Phosphor enthaltende Flammschutzmittel
- Stickstoff enthaltende Flammschutzmittel
- anorganische Flammschutzmittel

Hier soll nur auf die halogenierten im Allgemeinen und dabei speziell auf die bromierten Flammschutzmittel eingegangen werden. Beschreibungen der anderen Flammschutzmittel finden sich unter anderem bei (Huber und Ballschmiter, 2001).

7.3.1. Wirkungsweise der halogenierten Flammschutzmittel

Wie schon in Abschnitt 7.2.2 erwähnt, wirken die halogenierten Flammschutzmittel dadurch, dass sie die Radikalreaktionen in einer Flamme unterbrechen. Im einzelnen laufen in einer Flamme folgende Teilreaktionen ab:

$$H^{\cdot} + O_2 \longrightarrow HO^{\cdot} + O^{\cdot} \tag{7.1}$$

$$O^{\cdot} + H_2 \longrightarrow OH^{\cdot} + H^{\cdot} \tag{7.2}$$

$$R - X \longrightarrow R^{\cdot} + X^{\cdot} \tag{7.3}$$

Reaktion 7.1 und 7.2 sind Kettenverzweigungen. An dieser Stelle können Radikale aus den Flammschutzmitteln eingreifen, die nach der Reaktion 7.3 gebildet werden.

$$X^{\cdot} + RH \longrightarrow R^{\cdot} + HX \tag{7.4}$$

Durch die Reaktion 7.4 wird der entsprechende Halogenwasserstoff gebildet, der für die eigentliche brandhemmende Wirkung verantwortlich ist.

$$HX + H^{\cdot} \longrightarrow H_2 + X^{\cdot} \tag{7.5}$$

$$HX + HO^{\cdot} \longrightarrow H_2O + X^{\cdot} \tag{7.6}$$

Bei den Reaktionen 7.5 und 7.6 werden die $H\cdot$ und $HO\cdot$ Radikale mit hoher Energie in die energetisch günstigeren Halogenradikale umgesetzt, die ihrerseits wieder nach Gleichung 7.7 zum Halogenwasserstoff zurückreagieren und somit eine katalytische Aktivität aufweisen.

$$X^{\cdot} + R - H \longrightarrow R^{\cdot} + HX \tag{7.7}$$

Die Bildung von nichtbrennbarem Halogenwasserstoff hat außerdem noch einen *verdünnenden Effekt* auf das System.

Die brandhemmende Wirkung der halogenierten Flammschutzmittel wird wesentlich erhöht, wenn dem Substrat noch ergänzend Antimonoxyd zugesetzt wird. Das Sb_2O_3 bildet über mehrere endotherme Zwischenreaktionen $SbCl_3$, was zu einem zusätzlichen kühlenden Effekt führt. Außerdem wirkt das $SbCl_3$ seinerseits wieder als Halogenradikalquelle und kann so wieder in die Radikalreaktionen eingreifen (Reaktion 7.1-7.7) (BSEF).

7.3.2. Marktvolumina und wirtschaftliche Bedeutung der bromierten Flammschutzmittel

Durch den Einsatz von Plastikwerkstoffen wurden während des 20. Jahrhunderts vermehrt traditionellen Werkstoffe, wie Metall und Holz bei der Herstellung von Möbeln und anderen Alltagsgegenständen, verdrängt. Mit der Verwendung dieser neuen Werkstoffe und der damit verbundenen Vorteile, wie Gewichts- und Preisersparnis, traten auch einige ernstzunehmende Nachteile auf. Kunststoffe sind leichter und schneller brennbar, als die bis dahin verwendeten Materialien. Mit der steigenden Verwendung von Plastikwerkstoffen stieg auch der Bedarf an BFM um 8 % pro Jahr (Renner, 2000).

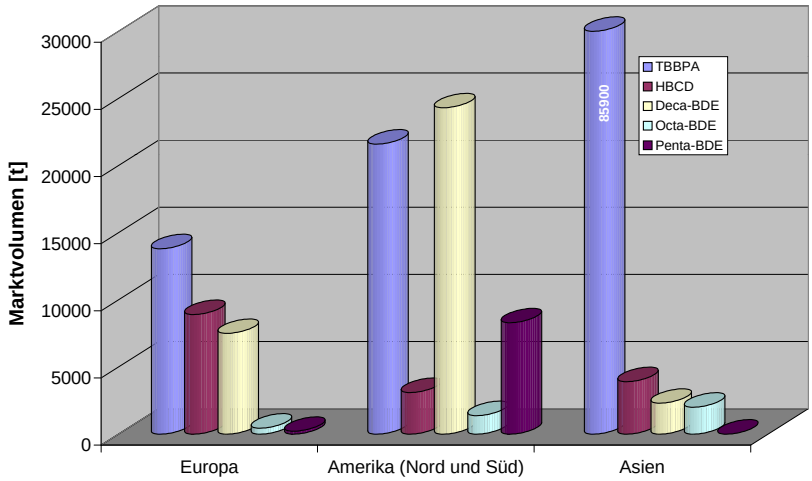


Abbildung 7.1.: Marktvolumina verschiedener bromierter Flammschutzmittel nach Kontinenten für 1999 (BSEF). TBBPA: Tetrabrombisphenol A – HBCD: Hexabromcyclododecan – Deca-BDE: Decabromdiphenylether – Octa-BDE: Octabromdiphenylether – Penta-BDE: Pentabromdiphenylether.

Wegen der hohen Effizienz der BFM ist ihr Ersatz, beispielsweise durch anorganische Flammschutzmittel, nur durch einen prozentual höheren Zusatz des alternativen Flammschutzmittels möglich, was unter Umständen auch einen Einfluß auf die Materialeigenschaften des Substrates hat. Die heute am meisten eingesetzten bromierten Flammschutzmittel sind Tetrabrombisphenol A (TBBPA), Hexabromcyclododecan (HBCD),

	TBBPA	HBCD	Deca-BDE	Octa-BDE	Penta-BDE
Europa	13800	8900	7500	450	210
Amerika (Nord und Süd)	21600	3100	24300	1375	8290
Asien	85900	3900	2300	2000	–

Tabelle 7.1.: Marktvolumina in [t] verschiedener bromierter Flammschutzmittel nach Kontinenten für 1999 (BSEF). TBBPA: Tetrabrombisphenol A – HBCD: Hexabromcyclododecan – Deca-BDE: Decabromdiphenylether – Octa-BDE: Octabromdiphenylether – Penta-BDE: Pentabromdiphenylether. TBBPA: Tetrabrombisphenol A – HBCD: Hexabromcyclododecan – Deca-BDE: Decabromdiphenylether – Octa-BDE: Octabromdiphenylether – Penta-BDE: Pentabromdiphenylether.

Deca-Bromdiphenylether (BDE), Octa-BDE und Penta-BDE. Während 1992 das weltweite Marktvolumen für BFM allgemein 40.000 t betrug (Renner, 2000), wurde für das Jahr 1999 allein für die am häufigsten eingesetzten BFM ein Volumen von über 200.000 t veranschlagt (Merck, 2000). Ausgehend von diesen Zahlen muss die jährliche Steigerungsrate von (Renner, 2000) sogar um 2 % auf insgesamt 10 % erhöht werden.
Asien weist einen Jahresverbrauch von über 114.000 t an BFM auf, mehr als Europa, Nord- und Südamerika zusammen. Weltweit ist das am meisten eingesetzte Flammschutzmittel TBBPA mit einem Volumen von 121.000 t, gefolgt von Deca-BDE mit 54.000 t. Octa-BDE, Penta-BDE und HBCD weisen insgesamt ein Marktvolumen von ca. 28.000 t auf, wobei etwa die Hälfte (15.900 t) auf HBCD entfällt.
Allein die Jahresproduktion 2000 von bromierten Flammschutzmitteln wird von Pfiefer (Pfiefer, 1997) auf knapp 1 Million Tonnen geschätz. Zum Vergleich dazu beträgt die Gesamtproduktion der PCB von den Zwanzigerjahren bis zu deren Produktionsstopp, ebenfalls etwa 1 Million Tonnen. Dieser Vergleich zeigt, dass die Kontrolle und die Aufklärung des Verbleibs der Stoffgruppe der BFM eine wichtige Aufgabe der Umweltchemie darstellt.
Seit Polybromierte Diphenylether (PBDE), als eine der ersten Gruppen der bromierten Flammschutzmittel, 1981 zum ersten mal in der Umwelt, genauer in Hechten aus Westschweden (Renner, 2000), nachgewiesen wurden, konnte vor allem diese Stoffgruppe in verschiedenen Umweltkompartimenten mit steigender Tendenz bestimmt werden (Boer u. a., 2000). Insgesamt besteht ein wachsendes Interesse an der Analytik der BFM, allerdings gibt es noch immer einen Mangel vor allem an toxikologischen Daten, um das Gefahrenpotential dieser *Persistent Organic Pollutants* (POPs) einzuschätzen.
Noch immer ungeklärt ist der Verbleib des Deca-BDE, der zwar in großen Mengen produziert wird, bis jetzt jedoch nur vereinzelt nachgewiesen werden konnte (Allchin u. a., 2001; Boer u. a., 2000). Für Hexabromcyclododecan gibt es nur wenige Untersuchungen über ein mögliches Vorkommen in der Umwelt (siehe dazu auch Abschnitt 13.7).
Um den Verbleib dieser Verbindungen nachvollziehen zu können, ist die analytische Charakterisierung der verwendeten BFM von großer Bedeutung (Huber und Ballschmiter, 2002a,b).

8. Eingesetzte Untersuchungsmethoden zur Identifikation der Einzelkomponenten der BFM

Zwar stellen die technischen Produkte von BFM Gemische mit nur wenigen Einzelkomponenten dar (Hutzinger und Sundstrom, 1976; Sundström und Hutzinger, 1976; Huber, 1997), um diese jedoch zweifelsfrei identifizieren zu können, müssen mehrere, voneinander unabhängige Analysenmethoden verwendet werden. Zur Analyse der hier untersuchten technischen Gemische wurden die ^{1}H-NMR , ^{13}C-NMR , IR-Spektroskopie, HRGC-MS und die direkte Massenspektrometrie eingesetzt. Aus früheren Arbeiten (Huber, 1997) war schon bekannt, dass die Namen der verschiedenen Bromcal-Flammschutzmittel Hinweise auf die darin enthaltenen Verbindungen liefern können:

- Der Name Bromcal gibt an, dass es sich um ein bromiertes (Brom-) Produkt der Chemischen Fabrik Kalk (-cal) handelt
- Die erste Ziffer nach dem Namen Bromcal gibt den prozentualen Bromgehalt des Gemisches an.
- Die Ziffer nach dem Bindestrich gibt den Bromierungsgrad der Hauptkomponente an
- Die Buchstaben nach den Bromgehalten schließlich sind eine Abkürzung für die Substanzklasse, aus der das Produkt besteht

Auf die verwendeten Geräte und die genauen experimentellen Bedingungen soll in den nachfolgenden Kapiteln genauer eingegangen werden.

8.1. High-Resolution GC-MS

Um auch von Nebenkomponenten, die eventuell in sehr geringem Anteil vorkommen können, aussagefähige Massenspektren zu erhalten, wurde von den technischen Gemischen Lösungen mit einer Konzentration von 1 $\frac{\mu g}{\mu l}$ hergestellt, als Lösemittel diente Toluol. Die

im folgenden abgebildeten Chromatogramme wurden durch Injektion von einem μl der Lösungen erhalten.
Als GC-MS System diente ein HP MSD 5973. Die detaillierten Trennbedingungen und die verwendeten Kapillaren gibt Tabelle 8.1 wieder.

Kapillare	HP Ultra 2	MN Optima 1701
Abmessungen	19 m 0,32 mm (ID) 0,17 μm (FD)	30 m 0,32 mm (ID) 0,1 μm (FD)
Temperatur-programm	80 ℃(1,6 ') 9,3 ℃/' 300℃(50 ')	60 ℃(3 ') 6℃/' 300 ℃(50 ')
Injektor	Cold - on column (80 ℃)	Cold - on column (80 ℃)
Fluß	2,4 ml/min.	1,6 ml/min
MSD Temperatur	330℃	330℃

Tabelle 8.1.: Trennbedingungen für die HRGC(EI)-MSD Analyse der Bromcalgemische

8.2. Die Kernesonanzspektroskopien

Für die ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR Messungen wurden die technischen Produkte in d-Toluol gelöst. Bei einigen Produkten wurde eine außerordentlich schlechte Löslichkeit in verschiedensten organischen Lösemitteln festgestellt. Die Ergebnisse der Löseversuche, in Lösemitteln verschiedener Polarität, fasst Tabelle 8.2 zusammen. In diesen Versuchen wurden etwa 20 mg Substanz in etwa 2 ml Lösemittel gelöst, um für die Kernresonanzspektroskopie ausreichend konzentrierte Lösungen herzustellen.
Die besten Löseeigenschaften für alle Produkte wies Toluol auf. Jedoch konnten auch in Toluol für die Bromcal 73-6 CD und 86-6 B keine Lösungen ausreichender Konzentration für ^{13}C-NMR Spektren erhalten werden.

LSM	81-5 T	67-4 TH	66-8	86-6 B	73-6 C	64-3 AE	79-8 DE	58-4 BA
Acetonitril	- -	-	- -	-	-	-	- -	+
DMSO	- -	+	+	- -	+	+	-	+
Toluol	- -	+	+	- -	+	+	+	+
Aceton	- -	n.u.	n.u.	- -	n.u.	n.u.	n.u.	- -
Methanol	- -	n.u.	n.u.	- -	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Hexan	- -	n.u.	n.u.	- -	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.

Tabelle 8.2.: Qualitative Löslichkeiten der Bromcal Produkte in Lösemitteln unterschiedlicher Polarität.
(+ gut löslich – - schlecht löslich – - - sehr schlecht löslich – n.u. nicht untersucht)

Als Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) zur Kalibrierung der Resonanzskala verwendet.

Die Messungen wurden auf einem *Bruker 400 MHz* Spektrometer aufgenommen und die daraus erhaltenen Spektren mittels WINNMR ausgewertet.

8.3. Die Elementar-Analyse

Die Elementar-Analysen zu den verschiedenen Bromcal Produkten wurden auf einem *Elementar Vario EL* in einer Mehrfachbestimmung durchgeführt. Durch die aus der GC-MS enthaltenen Daten, ließ sich die prozentuale Zusammensetzung der Gemische berechnen. Diese Werte wurden dann mit den experimentell, durch die Elementar Analyse, ermittelten Werte verglichen und zeigten generell eine sehr gute Übereinstimmung.

8.4. Die Infarotspektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurden aus den technischen Produkten in KBr-Presslinge hergestellt und auf einem *Bruker FT-IR Spectrometer IFS 113v* vermessen.
Bei der Auswertung der Ergebnisse stellte sich heraus, dass aus den IR-Spektren nur wenig strukturrelevante Informationen zu ermitteln waren. Da die Spektren für *Fingerprints* jedoch sehr charakteristische Banden aufweisen, werden die daraus erhaltenen Ergebnisse trotzdem vorgestellt, um für zukünftige Identifizierungen Anhaltspunkte liefern zu können.

8.5. Direkte Massenspektrometrie

Da es sich bei den BFM generell um sehr schwerflüchtige Verbindungen handelt, wurden aus den Produkten, ohne vorherige Trennung, Massenspektren auf einem *Finnigan SSQ 7000* aufgezeichnet, um zu gewährleisten, dass alle Haupt- und Nebenkomponenten erfasst wurden.
Bei diesem Verfahren wurden die Flammschutzmittel in einem Temperaturbereich von 30 ℃ - 320 ℃ verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert. Da bei den verschiedenen Temperaturbereichen, je nach Siedepunkt der Einzelverbindungen, unterschiedliche Gesamtspektren erhalten wurden, sind die nachfolgend abgebildeten Spektren so ausgewählt worden, dass sie einen repräsentativen Schnitt aus allen abbilden.
Die Ionisierungsenergie betrug 70 eV, der Emissionstrom 200 μA und die Quellentemperatur 180 ℃. Am Sekundärelektronenvervielfacher lag eine Spannung von 2,0 kV, bei einer Scangeschwindigkeit von 1 s je Scan. Die Massenspektren wurden in einem Bereich von 41 - 1200 u aufgenommen, um vollständige Spektren auch von hochbromierten Verbindungen zu erhalten, die eine hohe Molekülmasse aufweisen.
Die bei der Diskussion der Massenspektren angegebenen m/z-Verhältnisse beziehen sich bei bromenthaltenden Ionen, sofern nicht anders angegeben, auf die vollständig ^{79}Br-substituierte Verbindung.

9. Bromcal 58-4 BA – Tetrabrombisphenol A

9.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 58-4 BA

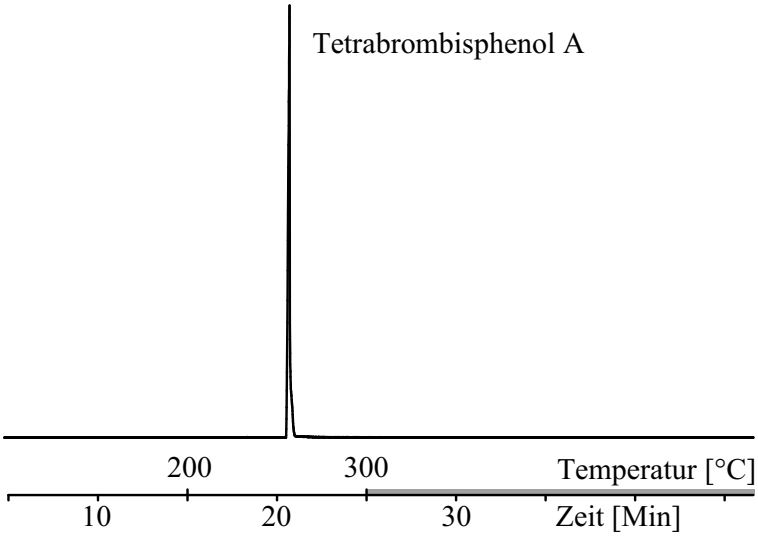


Abbildung 9.1.: HRGC-(EI)MS von Bromcal 58-4 BA (HP Ultra 2, 19 m, Scan 50-800 amu)

Die HRGC-(EI)MS Analyse dieses Flammschutzmittels in Abbildung 9.1 zeigt, dass das Produkt aus nur einer Komponente besteht.
Das Massenspektrum (Abbildung 9.2) dieser Verbindung zeigt als Molekülmasse 540 m/z bezogen auf das Bromisotop 79. Das entspricht der Molekülmasse von Tetrabrombisphenol A. Durch die Abspaltung einer CH_3-Gruppe erhält man das intensivste Massenfragment bei 525 m/z. Die folgenden Fragmente (445 m/z und 365 m/z) werden durch den Velust von HBr verursacht. Durch die Abspaltung einer Dibromphenoxygruppe wird aus dem Molekülion das Fragment bei 291 m/z gebildet.
Im Bereich unter 291 m/z treten weitere Fragmente mit weniger aussagekräftigen Masse zu Ladungsverhältnissen auf.
Eine Suche in der NIST Datenbank identifizierte die im Bromcal 58-4 BA enthaltene Komponente ebenfalls als TBBPA.

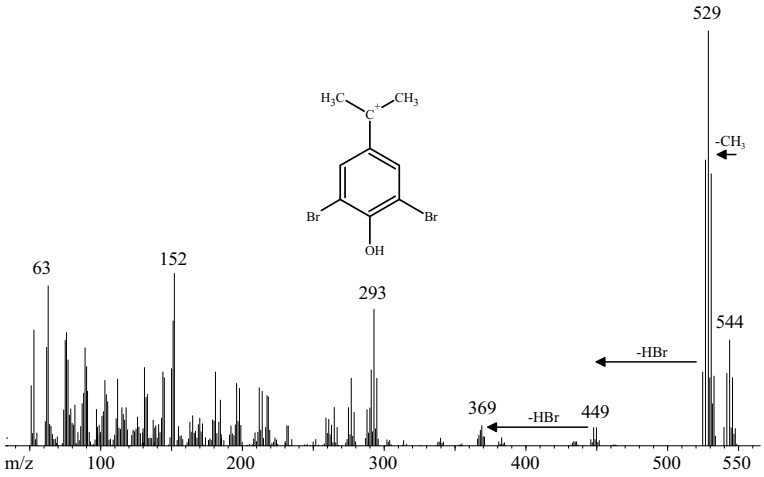


Abbildung 9.2.: Massenspektrum des Tetrabrombisphenol A (TBBA MW: 543,871 u)

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des TBBA sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Bromcal 58-4 BA		
	Targetion	Qualifierion
Tetrabromobisphenol A	512,735 m/z (100 %)	510,737 m/z (68 %)

Tabelle 9.1.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des TBBPA. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

9.2. ^{1}H-NMR des Bromcals 58-4 BA

Das Protonenresonanzspektrum (Abbildung 9.3) zeigt im Wesentlichen, wie zu erwarten, 3 Signale. Die genauen chemischen Verschiebungen sind dabei über den Resonanzsignalen angegeben. Die dazugehörigen Integrale, sind unter den entsprechenden Signalen angegeben.
Das Signal mit der geringsten chemischen Verschiebung bei 1,15 parts per million (ppm) kann den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden. Dementsprechend beträgt dessen Intensität 3. Das nächste Signal bei 5,32 ppm entspricht der Resonanz der Protonen an der OH-Gruppe und weist eine Intensität von 1 auf. Die aromatischen Protonen zeigen Resonanz bei 7,14 ppm mit einer Intensität von 2.
Da alle Protonen im TBBPA in dessen Struktur isoliert vorliegen, treten keine Kopplungen auf und dadurch auch keine Multipletts. Die restlichen kleineren Signale stammen vom Lösemittel d-Toluol.
Abbildung 9.4 zeigt die Struktur des TBBPA. Die chemischen Verschiebungen der verschiedenen Protonen sind an entsprechender Stelle notiert. Die Zuordnung der Signale aus dem ^{13}C-NMR (siehe dazu Kapitel 9.3) ist an den Kohlenstoffatomen notiert.

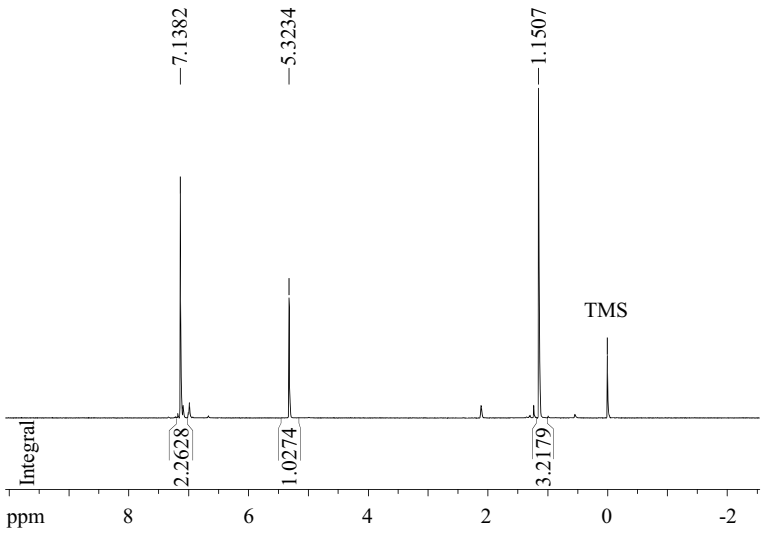


Abbildung 9.3.: ^{1}H-NMR Spektrum des Bromcal 58-4 BA

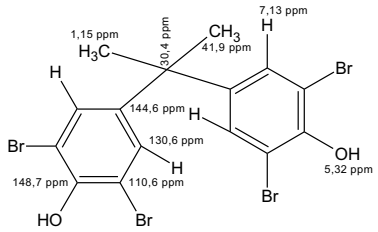


Abbildung 9.4.: Struktur des TBBA mit den entsprechenden Werten der Signale aus ^{13}C-NMR und ^{1}H-NMR

9.3. ^{13}C-NMR des Bromcals 58-4 BA

Abbildung 9.5 zeigt das Kohlenstoffresonanzspektrum des Bromcal 58-4 BA. Die Signale, die mit einem T beschriftet sind, stammen vom Lösemittel d-Toluol. Durch die Kopplung von Deuterium mit benachbarten ^{13}C-Kernen kommt es bei manchen Frequenzen zu Aufspaltungen .
Das Spektrum weist Signale von 6 verschiedenen ^{13}C-Kernen auf, entsprechend der Anzahl ^{13}C-Kerne mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung im TBBPA.
Um die Zuordnung der ^{13}C-Signale durchführen zu können, wurden die theoretischen Verschiebungen der Kohlenstoffresonanzen des TBBPA nach der Inkrementmethode vorgenommen. Bei der Inkrementmethode geht man davon aus, dass ein aromatischer Kohlenstoff in einem Benzol Ring eine chemische Verschiebung von 128,5 ppm aufweist. Zu diesem Basiswert werden Inkremente addiert, die sich aus der chemischen Umgebung des betrachteten Kohlenstoffes ergeben. Genauere Angaben zu dem Verfahren werden in (Meier und Zeeh, 1991) gegeben. Natürlich kann ein Inkrementsystem nur eine endlich genaue Berechnung der tatsächlich meßbaren chemischen Verschiebungen ermöglichen. Das System erwies sich allerdings als genau und war bei der Zuordnung der Signale sehr

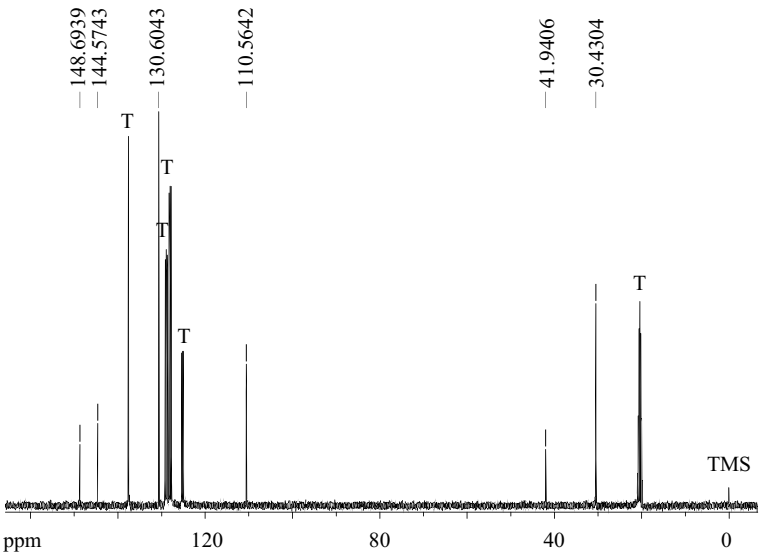


Abbildung 9.5.: ^{13}C-NMR Spektrum von Bromcal 58-4 BA

hilfreich.
Am Beispiel des Tetrabrombisphenol A soll die Inkrementmethode kurz erläutert werden:

> Das Kohlenstoffatom 7 (zur Nummerierung siehe Abbildung 9.6) hat als Grundwert, wie alle aromatischen C-Atome 128,5 ppm. Dazu addieren sich die Werte für die OH-Gruppe (26,9 ppm), zweimal der Wert für ein aromatisches, bromsubstituiertes C-Atom (Nummer 6 und 8) in Orthostellung ($2 \cdot 3,3$ ppm) und der Wert für das aliphatisch substituierte C-Atom (Nummer 4) in Parastellung. Für dieses C-Atom wurde als Vereinfachung der Wert für ein Methylsubstituiertes Kohlenstoffatom angenommen, da substituierte C-Atome in weiterer Entfernung vom betrachteten C-Atom kaum Einfluss haben werden. Als Summe aus dieser Berechnung ergibt sich für das C-Atom Nummer 7 ein Wert von 158,9 ppm, das dem Signal mit der größten Verschiebung bei 148,7 ppm entspricht.

Den Vergleich der Ergebnisse aus den einzelnen Inkrementberechnungen mit den gemessenen Werten aus dem ^{13}C-NMR -Spektrum zeigt Tabelle 9.2.
Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

9.4. Elementar-Analyse des Bromcal 58-4 BA

Der Mittelwert der Elementar-Analyse ergibt für Kohlenstoff 33,37 % bzw. 2,16 % für Wasserstoff. Die aus der Struktur des TBBPA berechneten Werte betragen 33,13 % für Kohlenstoff und 2,22 % für Wasserstoff. Mit 0,7 % ist die prozentuale Abweichung für Kohlenstoff bzw. 2,7 % für Wasserstoff sehr gering und stützt, die Ergebnisse aus den anderen Untersuchungen. Der Gewichtsanteil an Wasserstoff im TBBPA ist mit 2,22 %

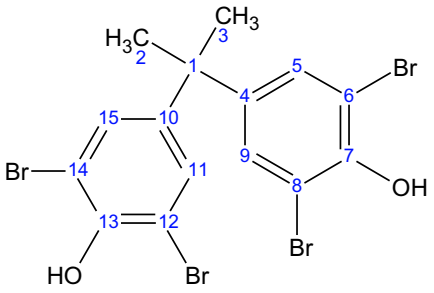


Abbildung 9.6.: Tetrabrombisphenol A - mit systematischer Nummerierung der C-Atome

C-Atomnummer	berechnet [ppm]	gemessen [ppm]
1	32,4	30,4
2, 3	38,4	41,9
6, 8, 12, 14	109,1	110,6
5, 9, 11, 15	132,2	130,6
4, 10	145,4	144,6
7, 13	158,9	148,7

Tabelle 9.2.: Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TBBPA

gering und unterliegt deshalb auch größeren Schwankungen bei der Bestimmung mittels Elementar-Analyse.
Darüberhinaus beträgt der prozentuale Anteil von Brom an der Molekülmasse des TBBPA 58,77 % entsprechend der Bezeichnung Bromcal **58**-4 BA, indem 58 den prozentualen Anteil Brom angibt, der in dem Produkt enthalten ist. Die Rückschlüsse aus den Untersuchungen korrelieren ebenfalls mit der restlichen Bezeichnung des technischen Gemisches. Die Ziffer 4 im Namen gibt an, dass das Hauptprodukt tetrabromiert ist, wie es im TBBPA der Fall ist. Das Buchstabenkürzel **BA** am Ende des Namens steht für **B**isphenol **A**.

9.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcals 58-4 BA

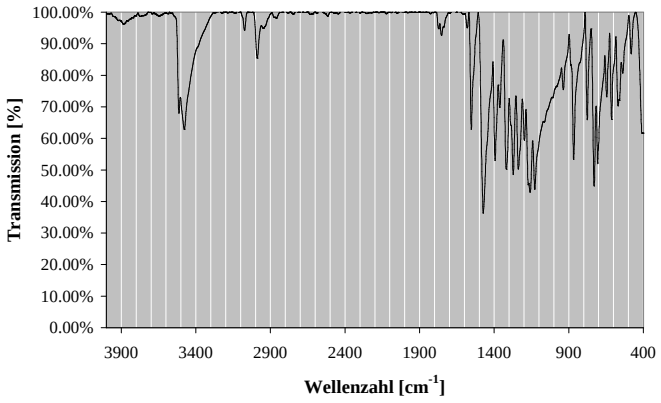


Abbildung 9.7.: IR Spektrum des Bromcal 58-4 BA

Abbildung 9.7 zeigt das IR Spektrum des Bromcal 58-4 BA. Im Bereich von 3400 cm^{-1} treten Schwingungen der OH-Gruppe auf. Die Absorption bei 3000 cm^{-1} stammen von der C-H-Schwingung der Wasserstoffatome an den aromatischen Systemen. Eine Vielzahl weiterer charakteristischer Banden im Bereich von 1700 cm^{-1} können zur Identifizierung des diskutierten Flammschutzmittels dienen.

9.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcals 58-4 BA

Wie aus den bisherigen Untersuchungen zu erwarten ist, zeigt das direkte Massenspektrum (Abbildung 9.8) ein dem GC-MS-Spektrum Abbildung 9.2 entsprechendes Bild. Bei 540 m/z tritt das Molekülion auf, aus dem, durch Abspaltung einer CH_3-Gruppe, das Ion bei 525 m/z gebildet wird. Durch weitere Abspaltung von Brom entstehen die Ionen bei 447 m/z und 367 m/z.
Durch Vergleich mit Massenspektren der National Institute of Standards and Technolgy (NIST) Bibliothek konnte Bromcal 58-4 BA ebenfalls als TBBPA identifiziert werden.

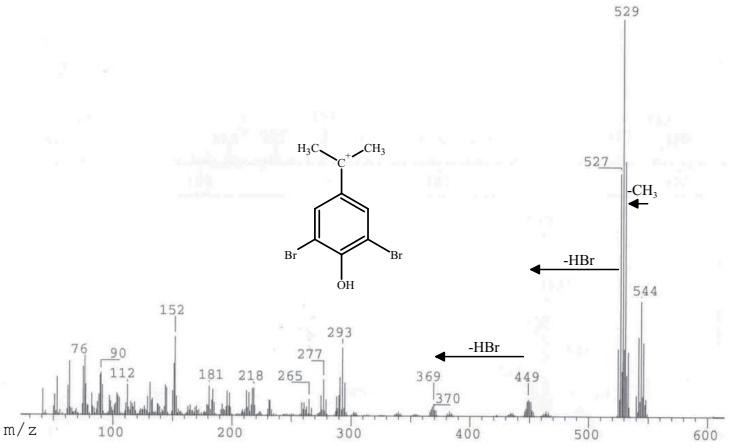


Abbildung 9.8.: Massenspektrum des Bromcal 58-4 BA aus der direkten Massenspektrometrie. Tetrabrombisphenol A (TBBA MW: 543,871 u)

9.7. Ökotoxikologische Daten des TBBA – Bromcal 58-4 BA

Wie in Kapitel 7.3.2 schon ausgeführt, ist das TBBA mit einem Marktvolumen von 121.000 t, das am meisten eingesetzte Flammschutzmittel. Es wird hauptsächlich in Epoxid- und Phenolharzkunststoffen reaktiv und, zu einem wesentlich kleineren Teil (ca. 15-20 %), auch additiv eingesetzt. Die genannten Kunststoffe dienen als Trägermaterial für Platinen und Gehäuse elektronischer Geräte (Toxnet TBBPA 2001). In schlagfesten technischen Kunststoffen wie Polycarbonat und Polystyrol findet TBBPA ebenfalls Einsatz als Flammschutzmittel. Die Füllmenge TBBPA beträgt je nach Einsatzgebiet 11-20 %. Die *Chemische Fabrik Kalk* hat TBBPA im Jahre 1976 unter Nummer DE25081888 zum Patent angemeldet.
Wegen der Aromatenüberbrückung durch einen Kohlenstoff, ist das Bildungspotential von bromierten Dibenzodioxinen bzw. -furanen beim TBBPA vermindert. Allerdings konnte bei der unvollständigen Verbrennung von TBBPA die Bildung von bromierten Dibenzoparadioxinen und -furanen im ppb-Bereich nachgewiesen werden (Thies u. a., 1998). Ob die humantoxisch wirksamen, bromierten Dibenzodioxine bzw. -furane der 2,3,7,8-Klasse bei dieser Verbrennung auch gebildet werden, wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert (Leisewitz u. a., 2001).
Das National Insitute for Occupational Safety and Health stellte in einer Studie 1983 (NIOSH, 1983) fest, dass Arbeiter, die mit TBBPA in Kontakt kamen einer erheblichen Belastung durch die Resorption durch Inhalation bzw. dermale Aufnahme dieser Verbindung, ausgesetzt sind. Außerdem weisen die von dieser Institution erhobenen Daten auch auf eine dermale und/oder inhalative Exposition der Bevölkerung durch diese Verbindung hin. Bereits Anfang der 70er Jahre konnte TBBPA in verschiedenen Haarproben aus Arkansas/USA durch DeCarlo in einer Konzentration von 2-5 $\frac{\mu g}{kg}$ bestimmt und in der Luft von Arkansas nachgewiesen werden (DeCarlo, 1973).

Eine mutagene Wirkung des TBBPA, durch Tests mit Salmonella typhimurium über einen Konzentrationsbereich von 0,10, 0,33, 1,00, 3,30, and 10,00 mg je Versuch, konnte nicht nachgewiesen werden (Mortelmans, 1986). Dagegen konnte in einem Assay an menschlichen Brustkrebszellen eine österogene Wirkung nachgewiesen werden (Koerner u. a., 1998). Bei einer anderen Studie, die an Ratten durchgeführt wurde, wurde eine Absenkung des Glutathionspiegels und eine Störung der Häm-Biosynthese beobachtet (Szymanska u. a., 1999). Damit ist TBBPA in der Lage, die körpereigene Bildung von wichtigen Stoffen wie Hämoglobin oder dem Cytochrom P450 zu hemmen.
Der durch die Struktur berechnete K_{OC} Wert beträgt 56000 (Meylan u. a., 1992). Swann teilt das TBBPA in die Gruppe der im Boden immobilen Verbindungen ein (Swann, 1983). Durch den hohen K_{OC}-Wert liegt TBBPA in der Umwelt vor allem partikeladsorbiert vor und wird hauptsächlich durch nasse und trockene Deposition aus der Atmosphäre ausgetragen (Toxnet TBBPA 2001).
Die Henry-Konstante des TBBPA wird von Melyan (Meylan und Howard, 1991) mit $7 \cdot 10^{-11}$ $\frac{atm \cdot m^2}{mol}$ berechnet. Austrag durch Verdunstung aus nassen Böden oder Wasseroberflächen, stellt dadurch einen zu vernachlässigende Austragsweg dar. Eine Verdunstung aus trockenen Böden ist durch den niedrigen Dampfdruck von $2,4 \cdot 10^{-9}$ Pa (Lyman, 1985) ebenfalls von geringer Bedeutung.
Der K_{OW}-Wert des TBBPA beträgt 5 (IUCLID) (WHO, 1995), was auf eine Anreicherung in der aquatischen Nahrungskette schließen läßt. Ein weiterer Faktor, der die Bioakkumulation begünstigt, ist die hohe Persitenz dieser Verbindung in Wasser, durch eine Halbwertszeit von 6,6 - 80,7 Tagen, je nach Jahreszeit (Leisewitz u. a., 2001).
Der mikrobielle Abbau des TBBPA erfolgt nur sehr langsam. Unter anaeroben Bedingungen konnten in Böden nach 64 Tagen immer noch zwischen 43 % und 90 % der Ausgangskonzentration nachgewiesen werden (EPA 1989, 1989). Beim aeroben Abbau in einem Sediment/Wasser System, konnten Halbwertszeiten von 48 bis zu 68 Tagen ermittelt werden (EPA 1989, 1989). In der Luft beträgt die Halbwertszeit des TBBPA 5 - 6 Tage (Bayer AG 1995, 1995).
Studien mit *Aphyosemion australe* (rot-orange) über einen Zeitraum von 8 Wochen ergaben Biokonzentrationsfaktor (BCF)-Werte von 30 bis 341 und 52 bis 485 (MITI 1992, 1992). Hardy (Hardy und Smith, 1999) konnte in Fischen BCF Werte von 1200 feststellen. Nach dem System von Franke (Franke, 1994) muss TBBPA mit diesen BCF Werten in die Risikogruppe mittel bis hoch eingeteilt werden. In Japan konnten in 2 von 19 Schellfischproben (*Melanogrammus aeglefinus*) methyliertes TBBPA in Konzentrationen von 0,8 bis 4,6 $\frac{\mu g}{kg}$ Frischgewicht bestimmt werden (IUCLID). Kemmlein konnte im Berliner Weissensee, einem Gewässer, das nur durch urbanen Eintrag belastet wird, TBBPA-Gehalte von 0,47 - 1,12 $\frac{\mu g}{kg}$ im Fettgewebe verschiedener Fische bestimmen (Kemmlein, 2000). In dieser Arbeit konnte ebenfalls eine TBBPA-Belastung in Humanmilchproben, in der Höhe von 0,29 - 0,94 $\frac{\mu g}{kg}$ Fett, gefunden werden.
Die Hintergrundbelastung des bromierten Flammschutzmittels in Flüssen, in die Abwässer eingeleitet werden, liegen in Deutschland um 20 $\frac{\mu g}{kg}$ bezogen auf die Sedimentmasse. In den USA und Japan (IUCLID) wurden ähnliche Werte berichtet .
Bis 2003 wird vom *National Environmental Research Insitute of Denmark* eine Studie

über das Vorkommen bromierter Flammschutzmittel durchgeführt, wobei unter anderem auch das Vorkommen von TBBPA in der Biota von Grönland untersucht wird (NERID 2001).

10. Bromcal 64-3 AE – Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)ether

10.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 64-3 AE

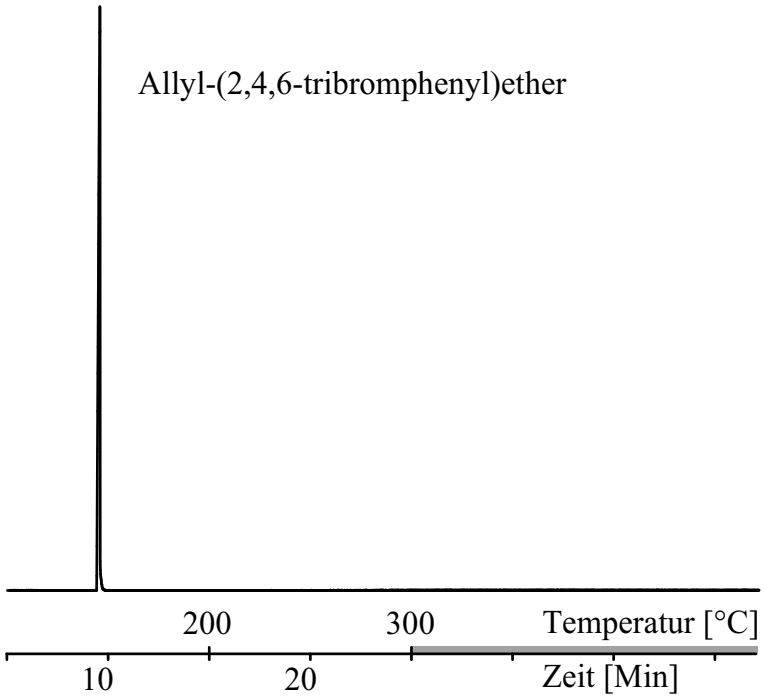


Abbildung 10.1.: HRGC-(EI)MS des Bromcal 67-4 AE (HP Ultra 2, 19 m, Scan 50-800 amu)

Die HRGC-(EI)MS Analyse des Bromcal 64-3 AE (Abbildung 10.1) zeigt, dass auch dieses Produkt nur aus einer Komponente besteht, die auf der verwendeten HP Ultra 2 Kapillare nach 9,76 Minuten eluiert.
Das Massenspektrum (Abbildung 10.2) identifiziert sie als Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)-ether) (ATBPE). Das Molekülion mit der Masse 368 u zeigt beim entsprechenden m/z Verhältnis, das charakteristische Pattern einer tribromierten Verbindung. Die Abspaltung der Allylgruppe ergibt das Fragment bei 327 m/z.

Die Abspaltung von Brom aus dem Molekülion führt zu den Ionen bei 289 m/z bzw. 210 m/z.

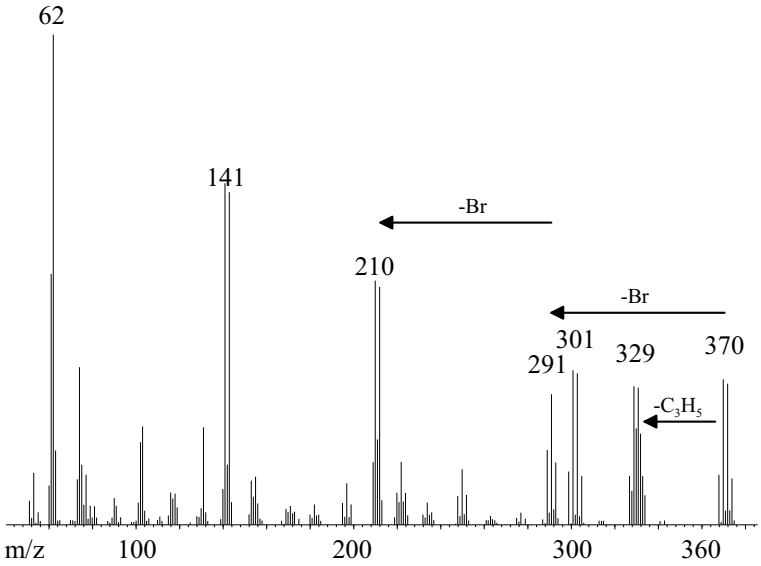


Abbildung 10.2.: Massenspektrum des Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)ether (ATBPE MW: 370,863 u)

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des 2-Allyloxy-1,3,5-tribromobenzol sind in Tabelle 10.1 aufgeführt.

Bromcal 64-3 AE	Targetion	Qualifierion
2-Allyloxy-1,3,5-tribromobenzol	369,803 m/z (100 %)	371,801 m/z (98 %)

Tabelle 10.1.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des ATBPE. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

10.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 64-3 AE

Das Protonenresonanzspektrum des Bromcal 64-3 AE in Abbildung 10.3 zeigt mehrere gekoppelte Resonanzfrequenzen. Bei 7,25 ppm wird durch die Protonen am aromatischen Ring ein Singulett verursacht, bedingt durch fehlende Kopplungspartner in benachbarter Stellung. Entsprechend der Anzahl von Wasserstoffatomen (Nummer 1 in Abbildung 10.4) im Phenylring beträgt das Integral dieses Signals 2. Die CH_2-Gruppe (Nummer 2) in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom weist eine chemische Verschiebung von 4,21 ppm auf. Bei höherer Auflösung des Spektrums erkennt man eine Dublettaufspaltung mit Wasserstoffatom 3. Das deutet auf eine eingeschränkte Drehbarkeit der C-C-Bindungen hin.

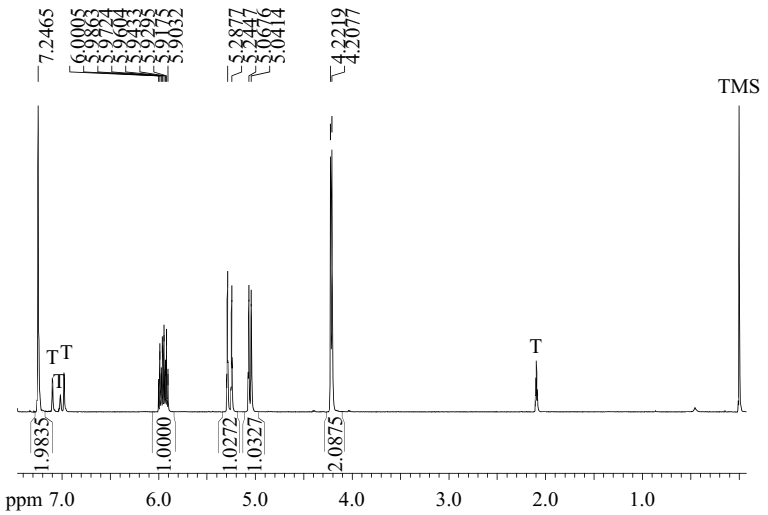


Abbildung 10.3.: ^{1}H-NMR -Spektrum des Bromcal 64-3 AE

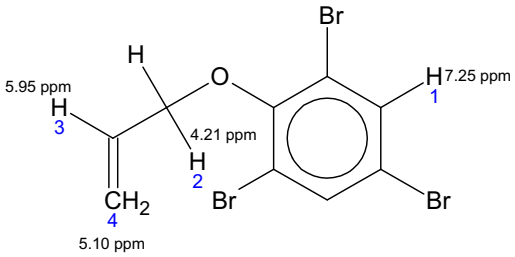


Abbildung 10.4.: Struktur des ATBPE mit den chemischen Verschiebungen der Protonen

Das Proton 3 zeigt Resonanz bei 5,95 ppm. Die Nachbarschaft zu den zwei CH_2-Gruppen spaltet dieses Signal zu einem Multiplett auf. Die endständige CH_2-Gruppe des Allylrestes (Nummer 2) kann durch das Signal bei 5,10 ppm identifiziert werden. Da durch die Doppelbindung die freie Drehbarkeit eingeschränkt ist, spaltet jedes dieser Protonen mit dem Wasserstoffatom 3 zu einem Dublett auf.

10.3. ^{13}C-NMR Spektrum des Bromcal 64-3 AE

Die 6 C-Atome mit verschiedener chemischer Umgebung ergeben das ^{13}C-NMR -Spektrum, das in Abbildung 10.5 abgebildet ist.
Die größte chemische Verschiebung weißt das C-Atom 1 (Abbildung 10.6) mit 153,1 ppm (167,6 ppm berechnet) auf. Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte für die aromatischen C-Atome (Nummer 4) 119,5 ppm (berechnet 119,8 ppm), (Nummer 3 und 5) 133,2 ppm (135,1 ppm) und (Nummer 2 und 6) 117,6 ppm (berechnet 113,1 ppm) entspricht den Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte der aliphatischen bzw. olefinischen der Seitenkette. Das C-Atom in Nachbarschaft des Sauerstoffs (Nummer 7) zeigt Resonanz bei 74,0 ppm (berechnet 74,1 ppm), C-Atom 8

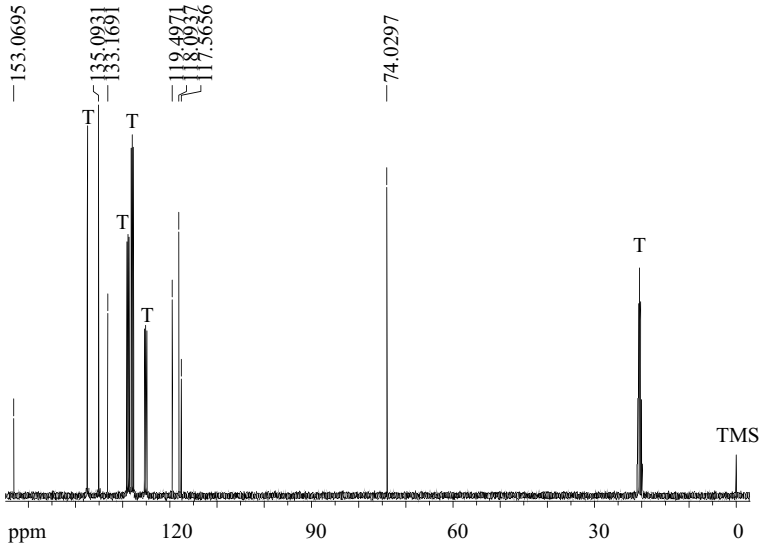


Abbildung 10.5.: ^{13}C-NMR -Spektrum des Bromcal 64-3 AE

bei 135,1 ppm (berechnet 137,5 ppm) und schließlich das endständige C-Atom bei 118,1 ppm (berechnet 115,1 ppm). Tabelle 10.2 gibt eine Übersicht über die berechneten und gemessenen Werte der Kohlenstoffresonanzspektroskopie.

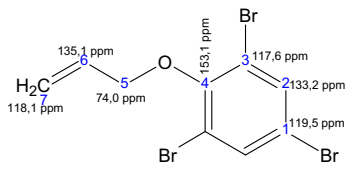


Abbildung 10.6.: ATBPE mit den gemessenen Werten des ^{13}C-NMR

C-Atomnummer	berechnet [ppm]	gemessen [ppm]
7	74,1	74,0
2,6	113,1	117,6
9	115,1	118,1
4	119,8	119,5
3,5	135,1	133,2
8	137,5	135,1
1	167,6	153,1

Tabelle 10.2.: Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des ATBPE

10.4. Elementar-Analyse des Bromcal 64-3 AE

Die Elementar-Analyse dieses BFM ergab für Kohlenstoff 29,03 % bzw. 2 % für Wasserstoff. Die sich aus der Strukturformel des TBBPA ergebenden Werte sind 29,15 % für Kohlenstoff und 1,90 % für Wasserstoff. Die relativen Abweichungen sind somit für Kohlenstoff 0,5 % und 5,0 % für Wasserstoff im gleichen Bereich, wie bei der vorher diskutierten Elementar-Analyse des Bromcal 58-4 BA.
Der Gewichtsanteil von Sauerstoff liegt in diesem Ether bei 4,3 %, der des Broms bei 64,4 %. Wie im Namen Bromcal **64**-3 AE angegeben, stimmt der durch die Struktur des ATBPE berechnete Gewichtsanteil für Brom mit dem deklarierten überein. Wie in der gaschromatographischen Analyse nachgewiesen, handelt es sich beim ATBPE um eine tribromierte Verbindung. Das alphabetische Kürzel am Ende der Bezeichnung des technischen Produktes gibt an, dass es sich um einen **A**llyl**e**ther handelt.

10.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcals 64-3 AE

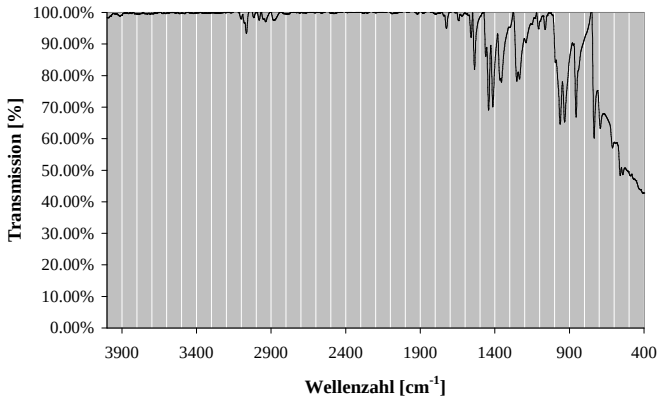


Abbildung 10.7.: IR Spektrum des Bromcal 64-3 AE

Das IR Spektrum dieses BFM in Abbildung 10.7 zeigt im Bereich ab 1900 cm^{-1} nur wenige schwache Absorptionsbanden bei 3000 Wellenzahlen, die durch Absorption der aromatischen C-H-Bindungen verursacht werden. Im unteren Bereich ($\nu < 1900$ cm^{-1}) treten eine Reihe mittelstarker Absorptionen auf, die zur Identifizierung des ATBPE dienen können.

10.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcals 64-3 AE

Wie im Falle des Bromcals 58-4 BA (Kapitel 9.6) ist das Massenspektrum aus der direkten Messung (Abbildung 10.8) identisch mit dem Massenspektrum, das aus der gaschromatographischen Untersuchung erhalten wurde (Abbildung 10.2).
Außer dem Molekülion bei 368 m/z, dem Ion, das durch Abspaltung der Allylgruppe auftritt (327 m/z) und den weiteren Fragmenten, die sich durch den Verlust von Brom, ergeben, sind keine Fragmente zu beobachten, die auf die Anwesenheit weiterer Verbindungen schließen lassen.

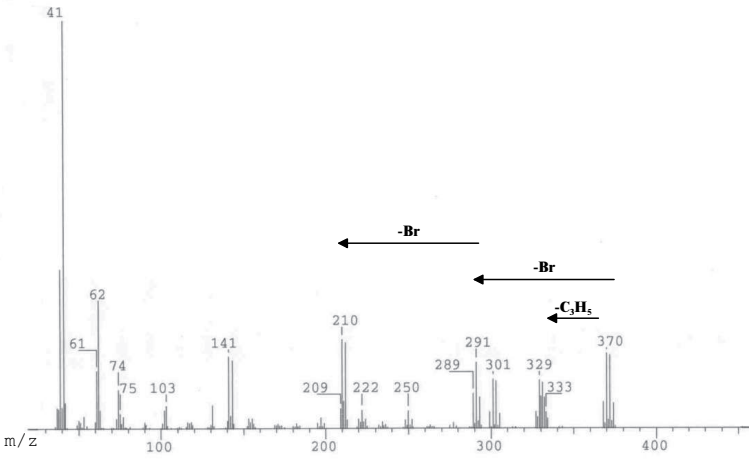


Abbildung 10.8.: Massenspektrum des Bromcal 64-3 AE aus der direkten Massenspektrometrie. Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)ether (ATBPE MW: 370,863 u)

10.7. Ökotoxikologische Daten des ATBPE – Bromcal 64-3 AE

Weder bei Recherchen im Internet, die unter anderem bei Toxnet[1] durchgeführt wurden, noch bei der Onlinerecherche in Beilstein sind Daten zum ökotoxikologischen Potential des ATBPE aufgeführt.
Dieser Mangel an Daten ist charakteristisch für die Informationslage im Bereich der BFM, vor allem bei bromierten Verbindungen, die ein geringeres Marktvolumen wie die Hauptvertreter dieser Produktklasse aufweisen. Auf diesem Gebiet gibt es noch wesentlichen Forschungsbedarf, um die Auswirkungen abschätzen zu können, die die Großproduktion dieser Stoffgruppe haben kann.

[1] http://toxnet.nlm.nih.gov

11. Bromcal 66-8 – Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether)

11.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 66-8

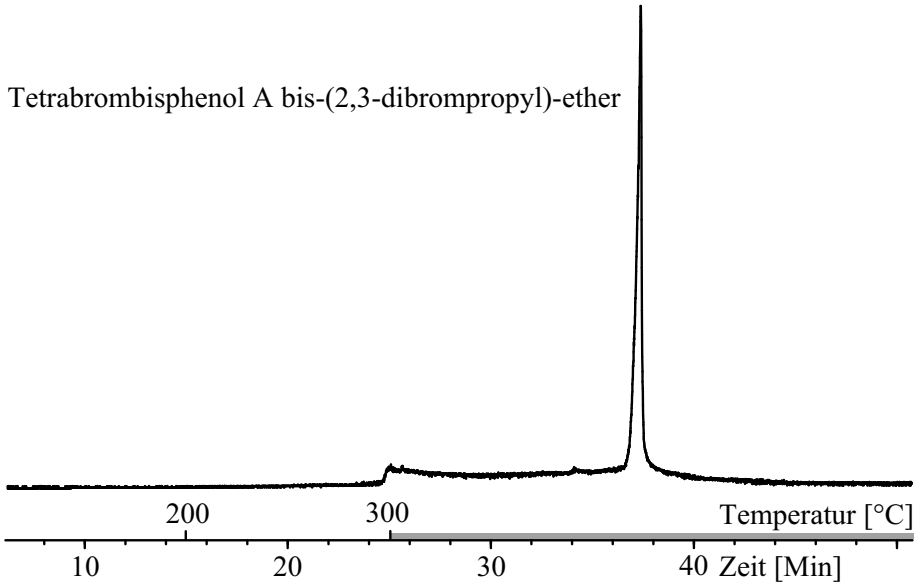


Abbildung 11.1.: HRGC-(EI) des Bromcal 66-8 (HP Ultra 2, 19 m, Scan 50-800 amu)

Die gaschromatographische Analyse des Bromcal 66-8, zeigte das auch dieses Flammschutzmittel aus nur einem Bestandteil besteht, der auf der HP Ultra 2 Kapillare bei einer Retentionszeit von 37,5 Minuten eluiert.

Durch das Massenspekturm aus der direkten Messung und den NMR-Untersuchungen konnte die Verbindung als Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) (TADPE) identifiziert werden. Die Molekülmasse dieser Verbindung beträgt 943,614 u. Das entsprechende Molekülion bei 936 m/z, kann durch den auf 800 m/z beschränkten Messbereich des verwendeten HP Massenspektrometers nicht gemessen werden. Im Massenspektrum aus der HRGC-MS(EI)-Analyse in Abbildung 11.2 erscheint das erste Fragment dieser Verbindung bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 540, welches dem Molekülion

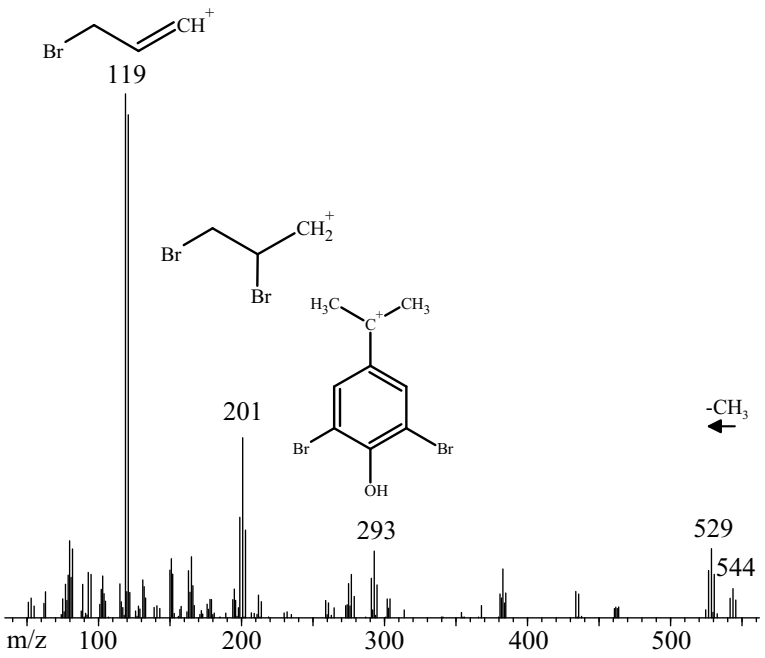


Abbildung 11.2.: Massenspektrum des Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) (TADPE MW: 943,614 u)

des Tetrabrombisphenol A entspricht. Die Abspaltung der beiden Dibrompropylgruppen konnte im Massenspektrum der GC-Analyse nicht gemessen werden.
Durch die Abspaltung einer CH_3-Gruppe erhält man das Fragment bei 525 m/z. Durch die Abstraktion von HBrerhält man, wie beim Tetrabrombisphenol A die Fragmente bei 445 m/z bzw. 365 m/z.
Im Unterschied zu dem Spektrum des TBBPA treten im Spektrum des TADPE noch Fragmente bei 199 m/z, welches durch die abgespaltenen Dibrompropylgruppen verursacht werden, und bei 119 m/z, welches einer Monobrompropylengruppe entspricht, auf. Das Fehlen des Fragmentes bei 738 m/z, welches im direkten Massenspektrum gemessen werden konnte, zeigt die Schwierigkeiten bei der Identifizierung unbekannter Substanzen allein durch die Massenspektren der HRGC-MS(EI)-Analyse. Bei einer nichtoptimierten Performanz des Systemes können sie leicht falsch oder gar nicht erkannt werden.
Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des Tetrabromobisphenol A bis-(2,3-dibromopropylether) sind in Tabelle 11.1 aufgeführt.

11.2. ^{1}H-NMR des Bromcals 66-8

Das ^{1}H-NMR -Spektrum des TADPE ähnelt dem des TBBPA. Bei 7,20 ppm zeigen die Protonen an den aromatischen Ringen Resonanz. Da es sich beim TADPE um eine symmetrische Verbindung handelt, steht das Integral dieses Singales von 2 für 4 Protonen. Mit einer Resonanzfrequenz bei 1,03 ppm (Intensität 3) erhält man ein Signal für die sechs Protonen der Methylgruppen am tertiären C-Atom.

Bromcal 66-8	Targetion	Qualifierion
Tetrabromobisphenol A bis-(2,3-dibromopropylether)	943,489 m/z (100 %) 742,611 m/z (100 %)	941,487 m/z (81 %) 740,613 m/z (76 %)

Tabelle 11.1.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des TADPE. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

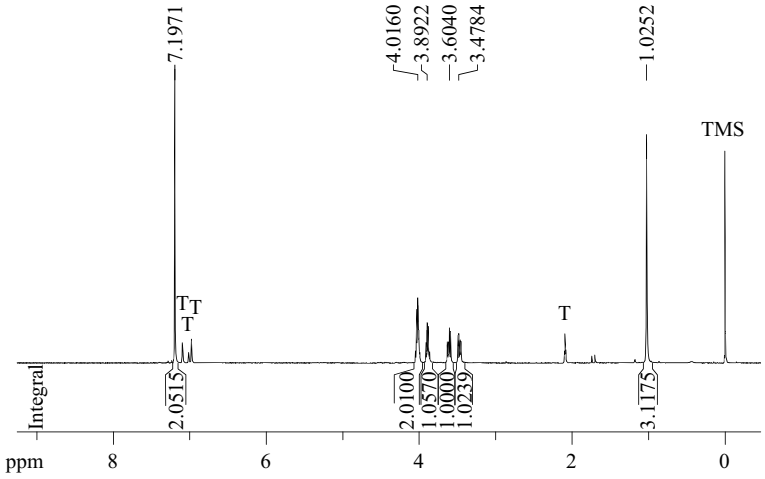


Abbildung 11.3.: ^{1}H-NMR Spektrum des Bromcal 66-8

Die Protonen der Propylgruppe ergeben die Signale zwischen 4,02 und 3,45 ppm. Zu erwarten wäre eine Aufspaltung in ein Triplett (Protonen 1 und 2), ein Dublett vom Triplett (Proton 3) und ein weiteres Dublett des Protons 4.

Da die erhaltenen Signale jedoch eine kompliziertere Struktur aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Größe der Bromatome die freie Drehbarkeit um die C-C-Sigmabindungen eingeschränkt ist und deshalb Protonen am selben C-Atom eine unterschiedliche chemische Umgebung besitzen. Dadurch sind auch Kopplungen unter diesen Protonen möglich. Allerdings müssen dann entsprechende Kopplungskonstanten wie beispielsweise zwischen H3 und H4 bei den Signalen beider Protonen erscheinen.

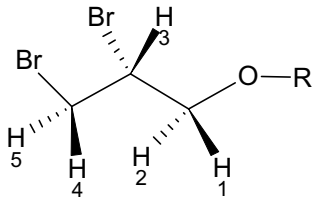


Abbildung 11.4.: Propylrest des TADPE mit nummerierten Protonen

Das Multiplett mit der höchsten chemischen Verschiebung dieser Gruppe bei 4,02 ppm (Intensität 2), ist eindeutig den Protonen 1 und 2, durch die Nachbarschaft des Sauerstoffs, zuzuordnen. Durch die schlechte Auflösung dieses Multipletts können die daraus berechneten Kopplungskonstanten für die weitergehende Strukturaufklärung nur bedingt herangezogen werden.

Das nächste Multiplett bei 3,89 ppm (Intensität 1) ist dem Proton 3 zuzuordnen, das

seinerseits zum einen mit den Protonen 1 und 2 in zwei Dubletts, zum anderen mit den Protonen 4 und 5 ebenfalls in zwei Dubletts aufspaltet. Es weist mit dem Signal der Protonen 1 und 2 einen *Dacheffekt* auf, aus dem sich die Nachbarschaft der CH_2O- und der CHBr-Gruppe schließen läßt. Außerdem entspricht eine berechnete Kopplungskonstante von 12,19 Hz der Kopplungkonstanten des Multipletts bei 4,02 ppm von 11,08 ppm, was ebenfalls die Nachbarschaft der beiden Gruppen beweist. Die Abweichung der beiden Konstanten liegt in der Meßgenauigkeit der ^{1}H-NMR -Messung.
Mit einer chemischen Verschiebung von 3,60 ppm (Intensität 1) tritt die erste Resonanz eines Protons der den Propylrest terminierenden CH_2Br-Gruppe auf. Es spaltet mit dem anderen Proton dieser Gruppe in ein Dublett und mit Proton 3 ebenfalls in ein Dublett auf. Das zweite Proton dieser Gruppe ergibt das Multiplett bei 3,48 ppm (Intensität 1). Beide Signale weisen eine Kopplungskonstante von 10,7 Hz auf, was neben dem vorhandenen Dacheffekt auf eine direkte Nachbarschaft schließen läßt. Weiterhin tritt eine Kopplungskonstante von 6,7 Hz auf, die im Multiplett bei 3,89 ppm mit 7,2 Hz berechnet werden kann. Dadurch wird die Nachbarschaft der CH_2Br und CHBrGruppe nachgewiesen.

11.3. ^{13}C-NMR des Bromcals 66-8

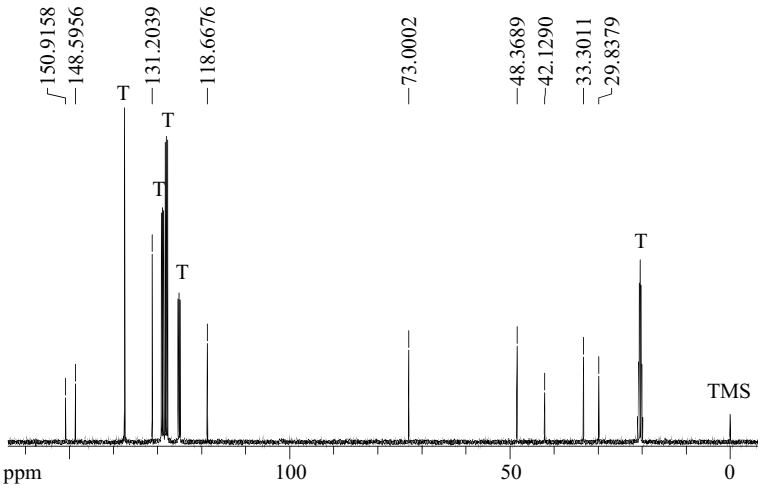


Abbildung 11.5.: ^{13}C-NMR Spektrum des Bromcal 66-8

Das ^{13}C-NMR -Spektrum des TADPE zeigt durch die Resonanzen bei 150,9 ppm, 148,6 ppm, 131,2 ppm, 118,7 ppm, 42,1 ppm und 29,8 ppm, ein, dem Spektrum des Tetrabrombisphenol A sehr ähnliches Muster. Auch die Verhältnisse der Signalintensitäten der Kohlenstoffatome, die auch beim TBBPA vorhanden sind, stimmen mit dem Spektrum in Abbildung 9.5 überein. Für die berechneten Werte dieser C-Atome wurden ebenfalls ähnliche Werte erhalten. Die Signale bei 73,0 ppm, 48,4 ppm und 33,3 ppm stammen von der Propylgruppe, wobei die Zuordnung so erfolgte, dass mit abnehmenden Abstand der betrachteten Atom von der Ethergruppe die chemische Verschiebung

ansteigt.
Eine detaillierte Aufstellung der gemessenen und nach der Inkrementmethode berechneten Werte der ^{13}C-NMR -Signale gibt Tabelle 11.2.

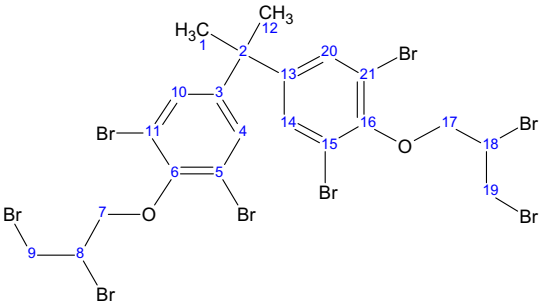


Abbildung 11.6.: TADPE mit systematischer Nummerierung der C-Atome

C-Atomnummer	berechnet [ppm]	gemessen [ppm]
1, 12	31,4	29,8
9, 19	37,7	33,3
2	38,7	42,1
8, 18	45,9	48,4
7, 17	77,8	73,0
5, 11, 15, 21	111,5	118,7
4, 10, 14, 20	131,3	131,2
3, 13	148,6	139,0
6,16	162,9	150,9

Tabelle 11.2.: Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TADPE

11.4. Elementar-Analyse des Bromcal 66-8

Durch die Elementar-Analyse dieses Produktes wurde ein Gehalt an 27,17 % Kohlenstoff und 2,18 % Wasserstoff ermittelt. Aus der Struktur des TADPE errechnet sich der Kohlenstoffgehalt zu 26,73 % und weicht damit nur um 0,44 % ab. Der Wasserstoffgehalt ergibt sich zu 2,14 % und stimmt damit ebenfalls mit dem Wert aus der Elementar-Analyse sehr gut überein. Der berechnete Bromgehalt von 67,74 % liegt im Bereich des Gehaltes, der sich aus dem Namen des technischen Produktes ergibt. Durch die direkte Massenspektrometrie können acht Bromatome im Molekül nachgewiesen werden.

11.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 66-8

Das IR-Spektrum des Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) zeigt große Ähnlichkeit zum IR-Spektrum des Tetrabrombisphenol A in Abbildung 9.7. Bei 3462,3 cm^{-1} ist eine schwächere Absorption zu erkennen. Diese kann bei diesem Produkt keine Absorption einer O H-Schwingung sein, sondern wird durch die aliphatischen Wasserstoffatome in Nachbarschaft zu Sauerstoff bzw. Brom hervorgerufen. Weitere Übereinstimmung gibt es bei den Absorptionsbanden bei 3080,5 cm^{-1}, 2968,9 cm^{-1}, 2924,5 cm^{-1} und 2869,7 cm^{-1}. Zwischen 2869,7 cm^{-1} und 1748,5 cm^{-1} erstreckt sich ein Bereich in dem die Verbindung keinerlei Absorptionen zeigt. Dieser Bereich tritt auch im IR-Spektrum

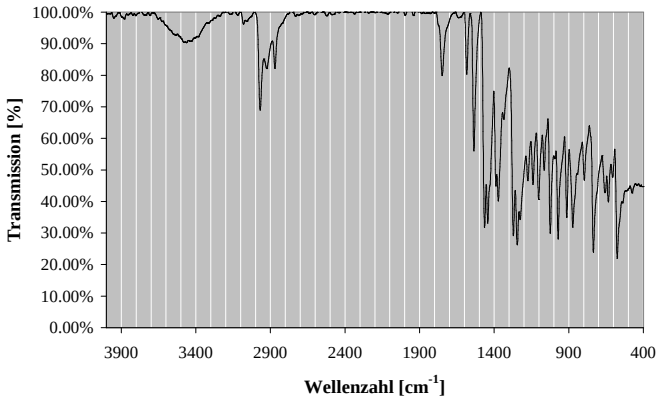


Abbildung 11.7.: IR Spektrum des Bromcal 66-8

des Bromcal 58-4 BA auf. Unterhalb dieses Bereiches können weitere übereinstimmende Banden bei 1748,5 cm^{-1}, 1583,9 cm^{-1}, 1535,8 cm^{-1} und 1464,4 cm^{-1} beobachtet werden.

11.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 66-8

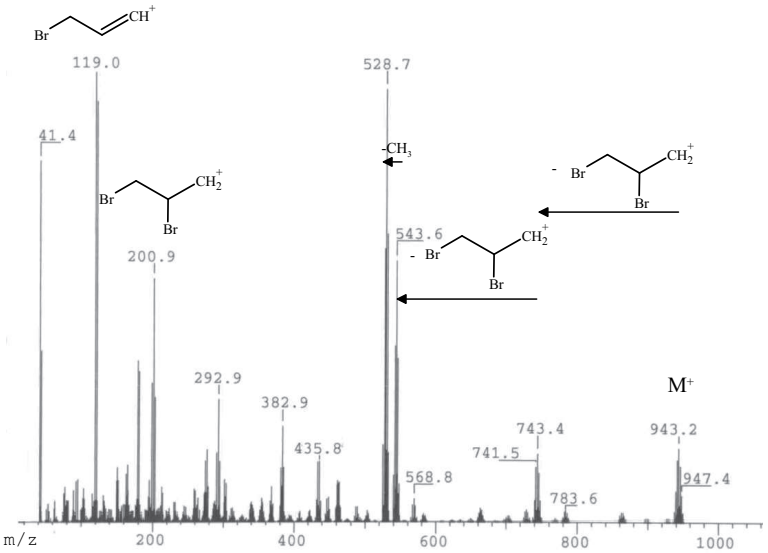


Abbildung 11.8.: Massenspektrum des Bromcal 66-8 aus der direkten Massenspektrometrie. Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) (TADPE MW: 943,614 u)

Im Massenspektrum des TADPE kann das Molekülion mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von 936 nachgewiesen werden. Durch die Abspaltung von Brergibt sich das

Fragment bei 857 m/z, aus dem durch weitere Bromabspaltung das Fragment 778 m/z hervorgeht.
Intensivere Fragmente, bei 738 m/z und 540 m/z, ergeben sich durch die Abspaltung der Propylgruppe, wobei ein Wasserstoff am Mutterion verbleibt.
Aus dem Fragment bei 540 m/z, welches dem Molekülion des TBBPA entspricht wird eine Methylgruppe abstahiert, wodurch das intensivste Fragment dieses Spektrums bei 525 m/z entsteht.
Die Fragmente der Propylgruppe erscheinen im Spektrum bei 199 m/z. Diese sind in der Lage Bromwasserstoff abzugeben. Daraus resultiert das Fragment bei 119 m/z.

11.7. Ökotoxikologische Daten des Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) – Bromcal 66-8

Weder durch Recherche in Beilstein, noch in der *Hazardous Substances Data Bank* bei Toxnet[1] konnten ökotoxikologische Daten zu dieser Verbindung gefunden werden.
In der im Rahmen dieser Arbeit gesichteten Literatur wird an keiner Stelle der Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) erwähnt. Es ist daher davon auszugehen, dass diese Verbindung eine eher untergeordnete Rolle spielt.

[1] `http://toxnet.nlm.nih.gov`

12. Bromcal 67-4 TH – bromierte Phtalsäureanhydride

12.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 67-4 TH

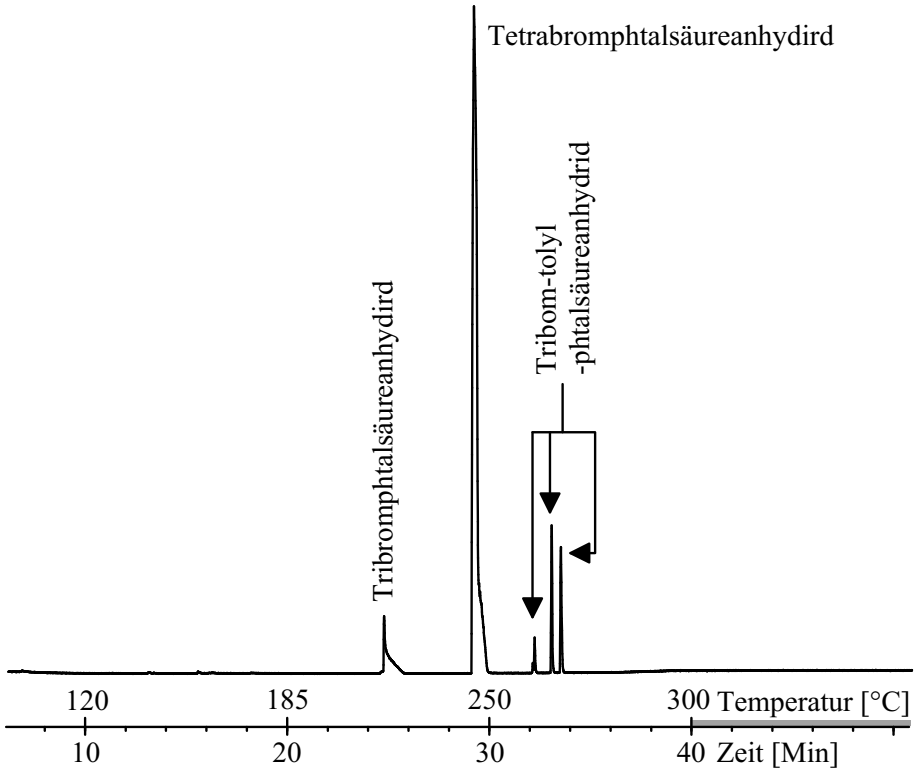


Abbildung 12.1.: HRGC-(EI) des Bromcal 67-4 TH (MN Optima 1701, 30 m, Scan 50-800 amu)

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Bromcal Produkten, zeigt das Chromatogramm des Bromcal 67-4 TH (Abbildung 12.1) eine komplexere Zusammensetzung aus 6 Einzelverbindungen.
Als erste eluiert ein Tri-Bromphtalsäureanhydrid (BPA) bei 24,6 Minuten. Das Massenspektrum dieser Verbindung zeigt das Molekülion bei 382 m/z, das durch Abspaltung von CO_2 das intensivste Ion in diesem Spektrum bei 338 m/z bildet. Von diesem wird

durch Abspaltung eines Bromatoms ein Fragment bei 259 m/z gebildet. Der Verlust von CO führt vom Fragment bei 338 m/z zu einem Fragment bei 310 m/z, welches durch die weitere Abspaltung der drei, in dem Molekül vorhandenen, Bromatome die Fragmente bei 231 m/z, 152 m/z und 73 m/z bildet. Prinzipiell sind 2 Isomere eines tri-BPA, ein 2,3,4-Tribromphtalsäureanhydrid und ein 1,3,4-Tribromphtalsäureanhydrid, denkbar.
Die zweite Verbindung, die auf der verwendeten MN Optima 1701 Kapillare bei 29,0 Minuten eluiert ist der Hauptbestandteil des Bromcal 67-4 TH, das Tetrabromphtalsäureanhydrid. Das Massenspektrum (Abbildung 12.2) dieser Verbindung ähnelt durch die strukturelle Verwandtschaft zum TribromBPA auch dessen Massenspektrum. Das Molekülion bei 460 m/z fragmentiert durch den Verlust von CO_2 bzw. Brom in die Fragmente bei 416 m/z bzw. 337 m/z. Auch in dem Tetrabromphtalsäureanhydrid (TBPA) wird eine Fragmentierungsreihe vom Ion [M^+-CO_2-CO], das ein Masse zu Ladungsverhältis von 388 m/z hat, durch die sukzessive Abspaltung aller im Molekül enthaltenen Bromatome gebildet. Diese Fragmente treten bei 309 m/z, 230 m/z, 151 m/z und schließlich bei 72 m/z auf.

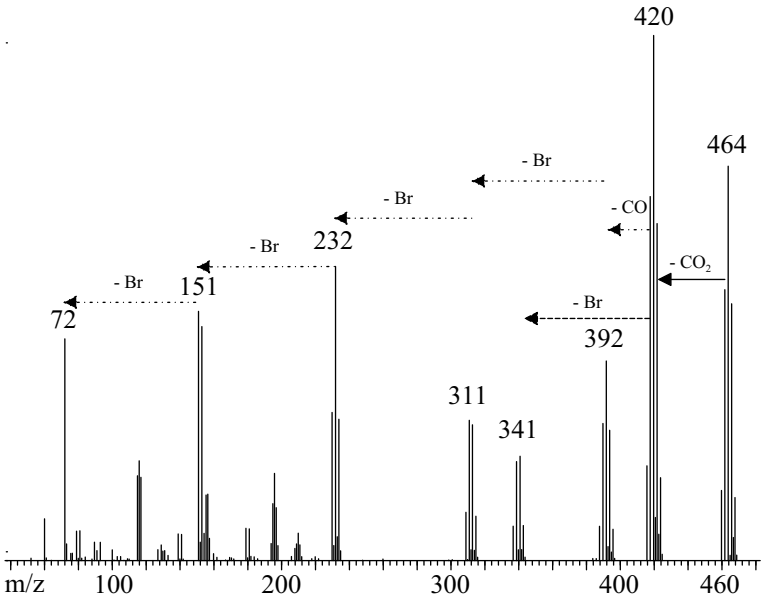


Abbildung 12.2.: Massenspektrum des Tetrabromphtalsäureanhydrid (TBPA MW: 463,700 u)

Nach der Hauptkomponente eluiert auf beiden Säulen noch eine Gruppe von 3 Verbindungen, die alle ein identisches Massenspektrum aufweisen. Es handelt sich dabei um Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydride. Im Massenspektrum (Abbildung 12.3) dieser Verbindungen ist das Molekülion (472 m/z) gleichzeitig das Ion mit der höchsten Intensität, das das typische Isotopenpattern einer tribromierten Verbindung hat. Wie die bereits vorgestellten bromierten Phtalsäureanhydride, weist auch das Spektrum dieser Verbindung zwei Fragmentierungsreihen auf.
Die erste ergibt sich durch den Verlust von CO_2 und der anschließenden Abspaltung von einem Bromatom, woraus sich die Fragmente bei 428 m/z bzw. 349 m/z resultieren.

Die zweite Fragmentierunsreihe geht vom [M^+-CO_2-CO] Ion (400 m/z) aus und ergibt durch aufeinanderfolgende Abspaltung von Brom die Fragmente 321 m/z, 242 m/z und 163 m/z.
Für die Molekülmasse wäre, neben einem bromierten *Tolyl*phtalsäureanhydrid, auch ein *Benzyl*phtalsäureanhydrid möglich. Da es für die letztgenannte Variante jedoch nur 2 verschiedene mögliche Isomere gibt, in der gaschromatigraphischen Analyse jedoch 3 verschiedene Isomere nachgewiesen werden konnten, muss es sich bei der nach dem TBPA eluierenden Gruppe, um die 3 möglichen Isomere, wenn man von einer Gleichartigkeit der Tolylsubstituenten ausgeht, der bromierten Tolylphtalsäureanhydride handeln. Der Tolylrest kann entweder in 1 oder in 2 Stellung am Phtalsäureanhydrid gebunden sein.

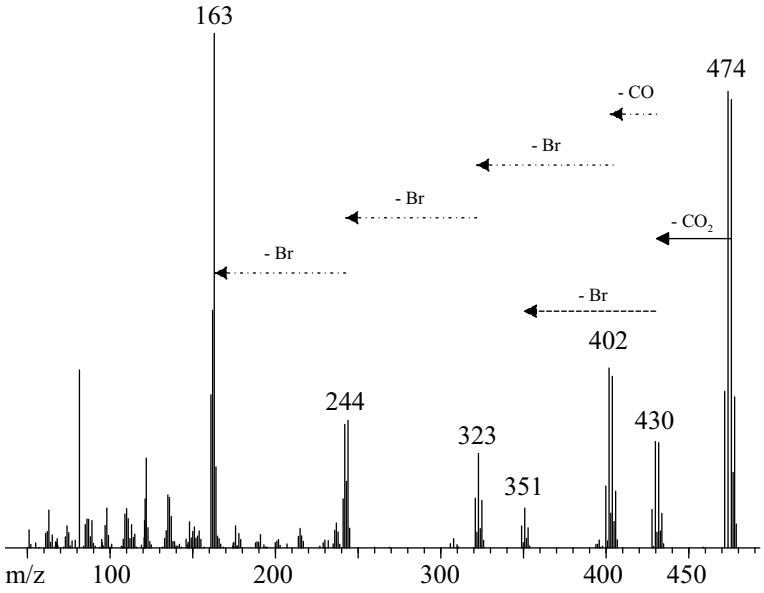


Abbildung 12.3.: Massenspektrum eines Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrid (MW: 474,926 u)

Aus den Peakflächen der einzelnen Verbindungen wurde eine prozentuale Zusammensetzung des Gemisches berechnet, mit deren Hilfe sich für spätere Analysen Standards erstellen lassen, um das eventuelle Auftreten dieser Verbindungen in den Analysen, in Zahlen fassen zu können. Durch die strukturelle Ähnlichkeit der Verbindungen lässt sich näherungsweise sagen, dass sie auch einen ähnlichen Response aufweisen. Setzt man die Peakflächen der Bestandteile des Bromcal 67-4 TH zueinander ins Verhältnis, so ergibt sich die in Tabelle 12.1 aufgeführte prozentuale Zusammensetzung aus den Einzelverbindungen. Die drei bromierten Tolylphtalsäureanhydride wurden von I-III entsprechend ihrer Elutionsreihenfolge nummeriert.

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der Verbindungen, die im Bromcal 67-4 TH enthalten sind, sind in Tabelle 12.2 aufgeführt.

Verbindung	Gewichtsprozente
Tribromphtalsäureanhydrid	6,7%
Tetrabromphtalsäureanhydrid	83,3%
Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrid I	1,1%
Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrid II	4,4%
Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrid III	4,5%

Tabelle 12.1.: Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 67-4 TH durch die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse (HRGC-(EI)MS-Scan)

Bromcal 67-4 TH	Targetion	Qualifierion
Tribromphtalsäureanhydrid	339,756 m/z (100 %)	341,754 m/z (98 %)
Tetrabromphtalsäureanhydrid	419,664 m/z (100 %)	417,666 m/z (68 %)
Tribromtolyl-phtalsäureanhydrid	473,793 m/z (100 %)	475,791 m/z (99 %)

Tabelle 12.2.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der Verbindungen des Bromcal 67-4 TH. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

12.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 67-4 TH

Durch den geringen Anteil an Wasserstoff, ist das ^{1}H-NMR -Spektrum des Bromcals 67-4 TH von geringer Aussagekraft. In Abbildung 12.4 sind nur zwei Singulettsignale bei 7,39 und 7,31 ppm zu erkennen. Bei diesen Signalen handelt es sich offensichtlich um die Protonen der Methylgruppe der bromierten Tolylphtalsäureanhydride bzw. um das Proton des Tribromphtalsäureanhydrides. Da aus der gaschromatographischen Untersuchung bekannt ist, dass in dem Gemisch 3 verschiedene Isomere dieser Verbindung vorhanden sind, sollten im ^{1}H-NMR -Spektrum ebenfalls 3 Sigulettsignale der Methylgruppen erscheinen. Das Triborm-tolyl-phtalsäureanhydrid hat jedoch nur einen Anteil von 1,1 %, das entspricht einem Viertel der entsprechenden Konzentration der anderen beiden Isomere. Durch den geringen Anteil liegt die Intensität der Protoneneresonanz des Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrids I im Bereich der Nachweisgrenze der Protonenkernresonanzanalyse.
Eine eindeutige Zuordnung der Signale zur weiteren Strukturaufklärung kann aus den ^{1}H-NMR -Daten nicht erfolgen.

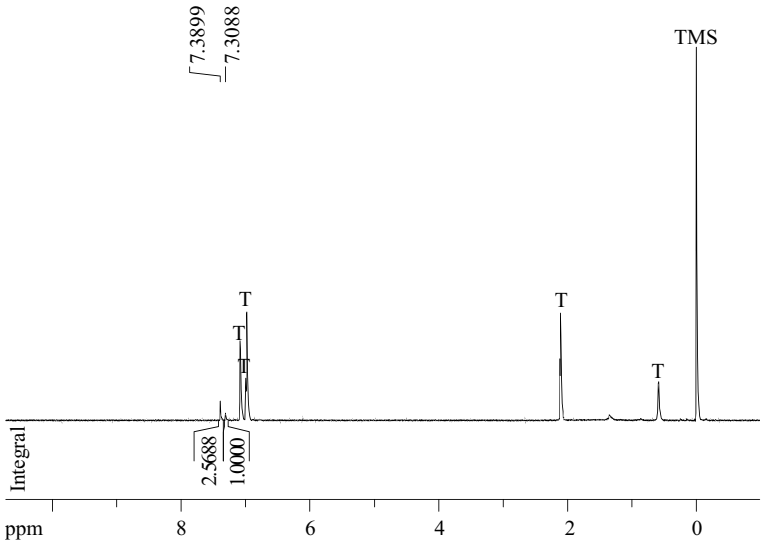


Abbildung 12.4.: [1]H-NMR des Bromcal 67-5 TH

12.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 67-4 TH

Durch das geringe Isotopenverhältnis ^{13}C:^{12}C von 1,1 % zu 98,9 % und die schwache Löslichkeit der Verbindungen, in den zur Verfügung stehenden Lösemitteln, zeigen die verschiedenen Kohlenstoffatome der Nebenbestandteile des Bromcals 67-4 TH im ^{13}C-NMR -Spektrum (Abbildung 12.6) keine Resonanz. Dagegen ergeben die C-Atome des Hauptbestandteils Signale bei 157,6 ppm für C7,8, 138,8 ppm für C1, 130,5 ppm für C2 und 123,0 ppm für C3, entsprechend den im TBPA vorliegenden 4 Kohlenstoffatomen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung.

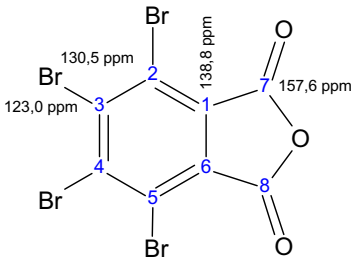


Abbildung 12.5.: TBPA mit den gemessenen Werten des ^{13}C-NMR

C-Atomnummer	berechnet [ppm]	gemessen [ppm]
3, 4	123,4	123,0
2, 5	131,4	130,5
1, 6	137,4	138,8
7, 8	162,0	157,8

Tabelle 12.3.: Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TBPA

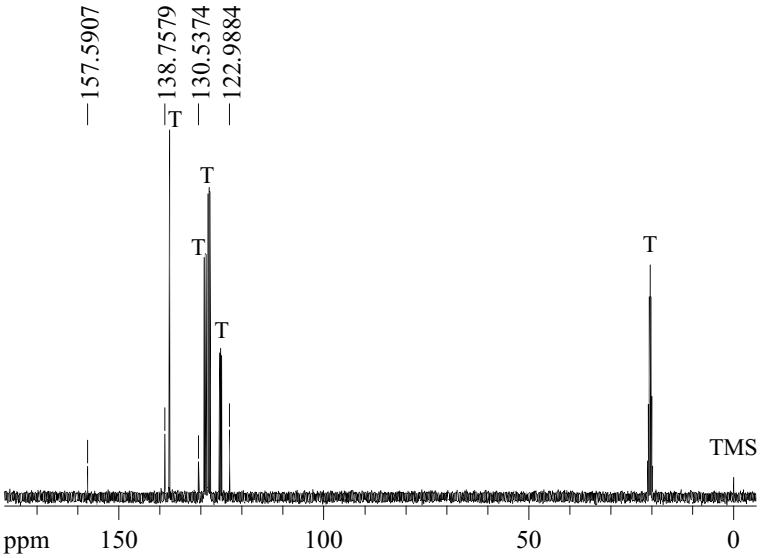


Abbildung 12.6.: ^{13}C-NMR des Bromcal 67-4 TH

12.4. Elementar-Analyse des Bromcal 67-4 TH

Auch die aus der Elementar-Analyse ermittelten Daten bestätigen die bisher getroffenen Aussagen. So wurde für Kohlenstoff ein prozentualer Anteil von 20,87 % gemessen. Der errechnete Wert für Kohlenstoff weicht von diesem nur um 0,15 % absolut ab, und beträgt 20,72 %. Der berechnete Wert für Waserstoff ist durch das Fehlen von Wasserstoffatomen im TBPA null. Gemessen wurde ein Wert von ca. 0,3 %, was jedoch im Bereich der Nachweisgrenze der Elementar-Analyse liegt.
Der berechnete Gewichtsanteil Brom mit 66,63 %, stimmt mit dem im Namen angegebenen überein. Die Abkürzung TH im Namen weicht von der üblichen Bezeichnungsweise ab. Da es sich um ein bromiertes Phtalsäureanhydrid handelt, wäre PA (**P**htalsäure **A**nhydrid) logisch. Um möglicherweise die Verwechslung mit der Abkürzung p.a. (Pro Analysis), die eine Qualitätsbezeichnung für Chemikalien ausdrückt, auszuschließen, wurde für die Bezeichnung dieses Produktes jeweils nicht der erste, sondern der dritte Buchstabe (Ph**t**alsäure An**h**ydrid) der Stoffgruppe gewählt.
Durch die Ergebnisse aus den anderen Untersuchungen kann eine falsche Identifizierung auf jeden Fall ausgeschlossen werden.

12.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcals 67-4 TH

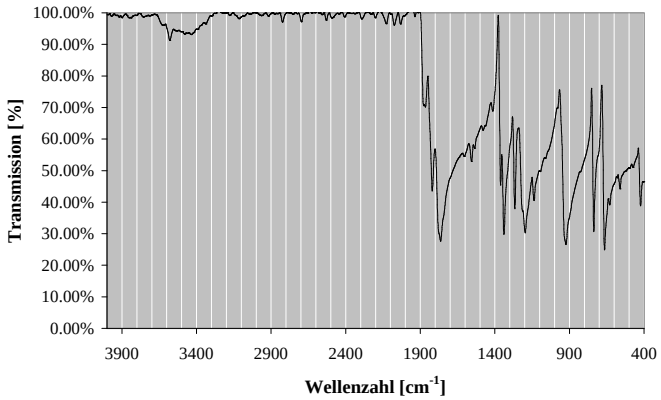


Abbildung 12.7.: IR Spektrum des Bromcal 67-4 TH

Wie beim Bromcal 64-3 AE, sind auch bei diesem BFM nur schwache Absorptionen oberhalb von 2000 cm^{-1} zu beobachten. Unterhalb dieses Bereiches erkennt man starke Absorptionsbanden, wobei die Banden bei 1763 cm^{-1} und 1196 cm^{-1} den Schwingungen der Anhydridgruppe zugeordnet werden können.

12.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 67-4 TH

Das Massenspektrum des Bromcal 67-4 TH aus der direkten Messung sollte eine Kombination der Massenspektren aus der GC-MSD(EI)-Untersuchung sein. Wie man in Abbildung 12.8 allerdings sehen kann, sind nur die Molekülionen des TBPA und des Tribromphtalsäureanhydrids im direkten Massenspektrum vorhanden. Den Hauptteil dieses Spektrums macht natürlich, durch den deutlichen Überschuss, das Spektrum des TBPA aus, dessen Fragmentierung in Abbildung 12.8 oben dargestellt ist. Bei 460 m/z sieht man dessen Molekülion, aus dem dann durch Abspaltung von CO_2, CO bzw. Br die Folgefragmente gebildet werden.
Die Fragmentierung des Tribromphtalsäureanhydrids ist in Abbildung 12.8 unten ausgeführt. Aus dem Molekülion bei 382 m/z resultieren, ebenfalls durch Abstraktion von CO_2, CO bzw. Br dessen Folgefragmente, die mit entsprechender Verschiebung unter den Hauptfragmenten des TBPA liegen.

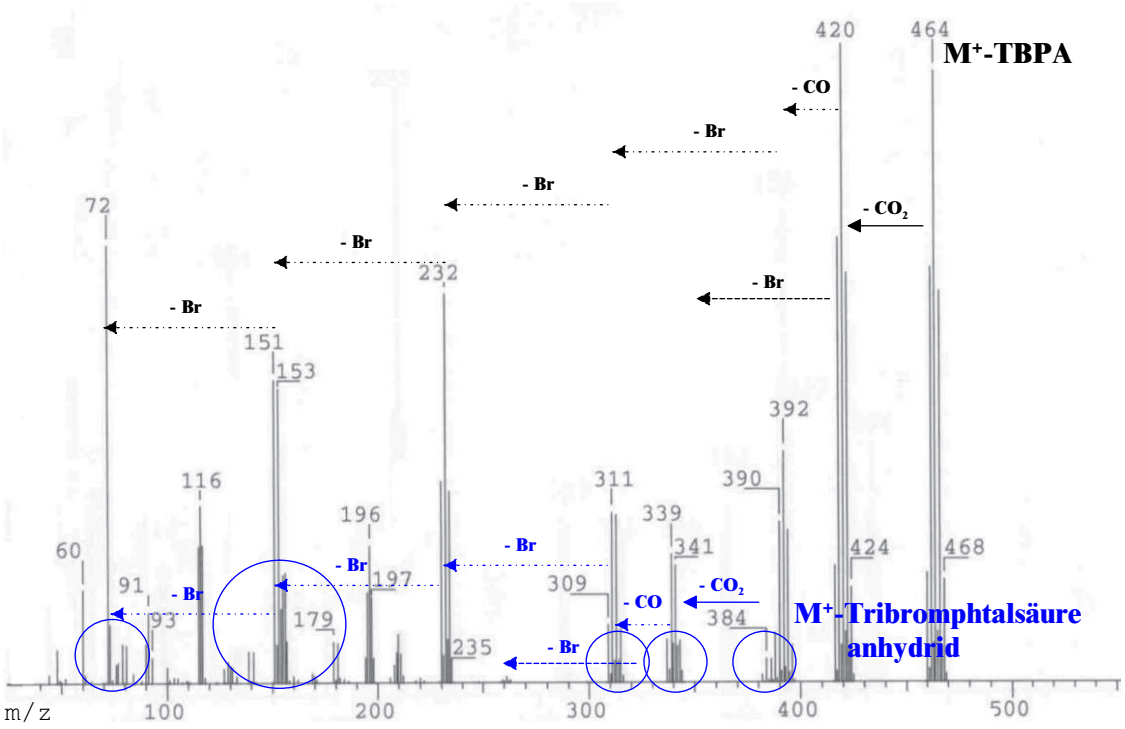


Abbildung 12.8.: Massenspektrum des Bromcal 67-4 TH aus der direkten Massenspektrometrie. Tribromphtalsäureanhydrid (Tri-BPA MW: 384,804 u), Tetrabromphtalsäureanhydrid (TBPA MW: 463,700 u) und Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrid (MW: 474,926 u)

12.7. Ökotoxikologische Daten des TBPA – Bromcal 67-4 TH

Auch über das Tetrabromphtalsäureanhydrid, das ausschließlich als Flammschutzmittel eingesetzt wird, gibt es nur sehr wenige Daten. Wie bei den meisten anderen Flammschutzmittel ebenfalls, konnte auch beim TBPA keine mutagene Wirkung durch Standardsalmonellentests festgestellt werden (MacGregor und Friedman, 1977). Es wird vor allem in Kunststoffen, Papier und Textilien eingesetzt (Gerhartz, 1985). Außerdem wird es als Zwischenprodukt zur Synthese anderer Flammschutzmittel, wie Diallyltetrabromphtalat und Tetrabromphtalatpolyolester verwendet.

13. Bromcal 73-6 CD – Hexabromcyclododecan

13.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 73-6 CD

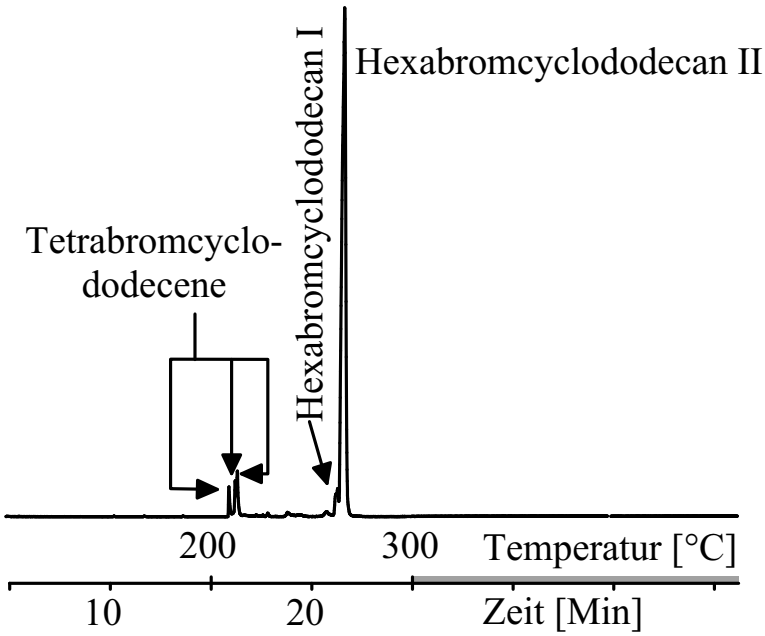


Abbildung 13.1.: HRGC-(EI) des Bromcal 73-6 CD (HP Ultra 2, 19 m, Scan 50-800 amu)

Die GC-(EI)MS Analyse dieses Flammschutzmittel ergab, dass es sich aus vier verschiedenen Komponenten zusammensetzt. Als erstes eluiert auf der HP Ultra 2 Kapillare eine Gruppe von drei Verbindungen, mit einer Retentionszeit zwischen 23 und 25 Minuten.
Die Hauptkomponente dieses Produktes eluiert auf der HP Ultra 2 bei 21,14 Minuten. Durch das Massenspektrum (Abbildung 13.2) kann sie als HBCD identifiziert werden. Die Elektronenstoßionisation ergibt bei dieser Verbindung kein Molekülion (636 m/z). Stattdessen wird durch Abspaltung eines Bromatoms das Fragment mit dem höchsten Masse zu Ladungsverhältnis bei 557 m/z gebildet. Das Restliche Massenspektrum ist charakterisiert durch Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten werden. Auf diesem Wege werden die Ionen bei 477 m/z, 397 m/z, 317 m/z

und 237 m/z gebildet. Der Vergleich dieses Spektrums mit der NIST-Spektrenbibliothek identifiziert diese Verbindung ebenfalls als HBCD.
Unmittelbar vor der Hauptkomponente eluiert noch ein anderes Isomer des HBCD (siehe Abschnitt 13.7).

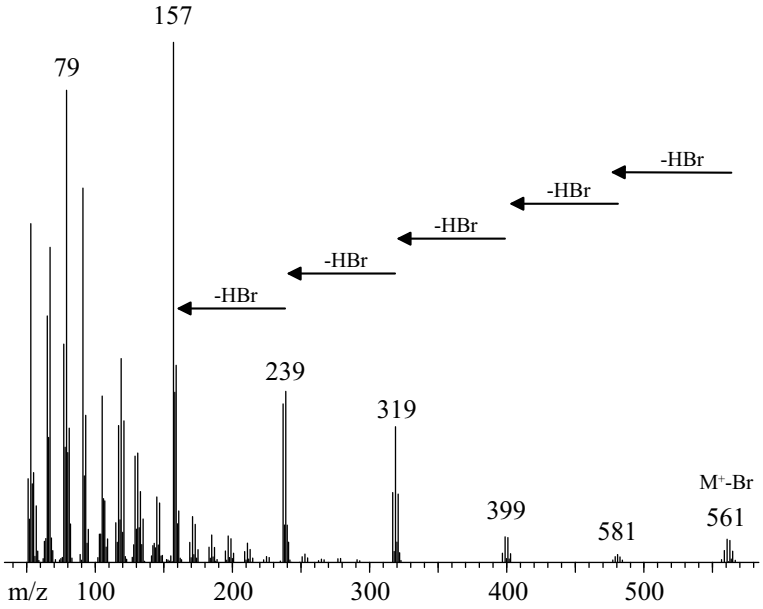


Abbildung 13.2.: Massenspektrum des Hexabromcyclododecan (HBCD MW: 641,695 u)

Die Massenspektren der Nebenbestandteile weisen eine identische Fragmentierung auf. Abbildung 13.3 zeigt ein solches Massenspektrum, das die drei Nebenbestandteile als die drei möglichen Isomere des Tetrabromcyclododecens identifiziert.
Durch die Elektronenstoßionisation wird auch bei dieser Verbindung kein Molekülion (478 m/z) gebildet. Das Fragment mit dem höchsten m/z-Verhältnis bei 319 m/z ergibt sich aus dem Molekülion durch Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff. Durch weitere Abspaltung von Bromwasserstoff erhält man die Fragmente bei 239 m/z und 159 m/z. Die Fragmentierung wurde von der des HBCD abgeleitet. Theoretisch könnte es sich bei den Nebenbestandteilen auch um Tribromcyclododecane handeln, setzt man jedoch voraus, das alle bromierten Cyclodecane nach demselben Muster fragmentieren, so berechnet sich die Masse des $[M^+\text{-}HBr_2]$-Ions jedoch zu 321 m/z, was im Widerspruch mit dem erhaltenen Massenspektrum steht.

Eine Quantifizierung dieses Gemisches über die Peakflächen ergibt einen Anteil von 92,6 % an HBCD. Der Rest entfällt auf die Nebenkomponenten. Eine Übersicht über die genauen Werte gibt Tabelle 13.1.

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der Verbindungen, die im Bromcal 73-6 CD enthalten sind, sind in Tabelle 13.2 aufgeführt.

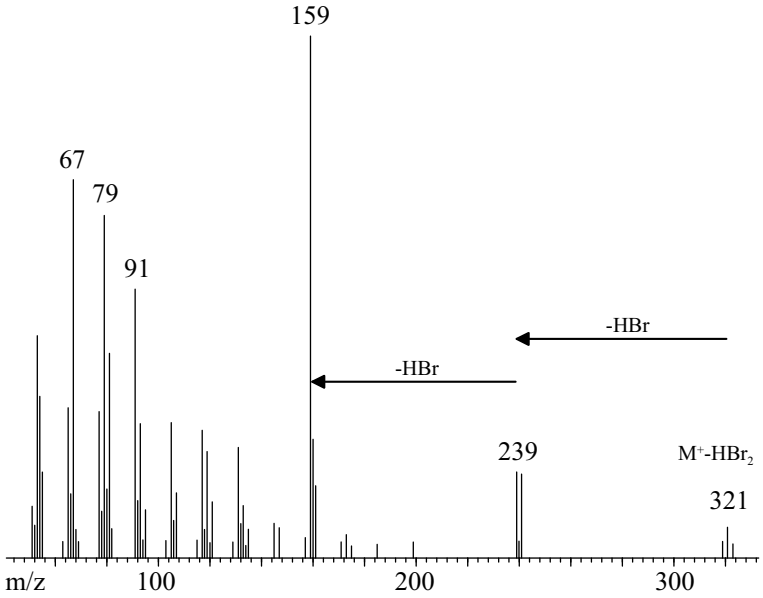


Abbildung 13.3.: Massenspektrum eines Tetrabromcyclododecen (MW: 509,940 u)

Verbindung	Gewichtsprozente
Tetrabromcyclododecen I	1,7%
Tetrabromcyclododecen II	2,5%
Tetrabromcyclododecen III	3,2%
Hexabromocyclododecan I+II	92,6%

Tabelle 13.1.: Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 73-6 CD durch die Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse (HRGC-(EI)MS-Scan)

13.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 73-6 CD

Durch die Vielzahl der vorhandenen Protonen im HBCD und die daraus resultierenden Kopplungsmöglichkeiten, ergibt sich ein kompliziertes ^{1}H-NMR -Spektrum (Abbildung 13.4). Eine Interpretation dieses Spektrums war nicht möglich, allerdings läßt das Fehlen entsprechender Resonanzen oberhalb von 4,0 ppm darauf schließen, dass keine Protonen vorhanden sind, die an ein aromatisches System gebunden sind.
Aus der Literatur geht hervor, dass es sich bei dem bromierten Cyclododecan, welches als Flammschutzmittel eingesetzt wird, um 1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecan handelt (National Chemicals Inspectrorate 1999) (Toxnet HBCD 2001) (Leisewitz u. a., 2001). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass es sich auch beim Bromcal 73-6 CD um diese Verbindung handelt (siehe dazu auch Abschnitt 13.7).

Bromcal 73-6 CD	Targetion	Qualifierion
Tetrabromcyclododecen	320,968 m/z (100 %)	318,700 m/z (51 %)
Hexabromcyclododecan	560,728 m/z (100 %)	562,726 m/z (97 %)

Tabelle 13.2.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der Verbindungen des Bromcal 73-6 CD. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

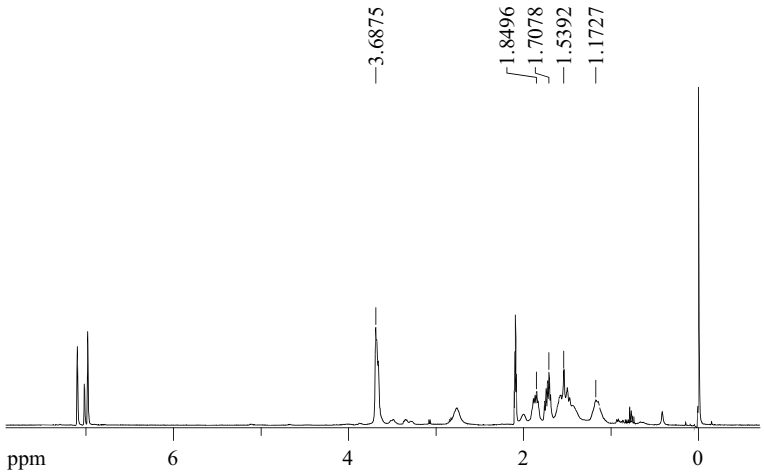


Abbildung 13.4.: ^{1}H-NMR des Bromcal 73-6 CD

13.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 73-6 CD

Die Struktur des 1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecan weist durch die hohe Symmetrie nur zwei verschiedene Kohlenstoffatome mit gleicher chemischer Umgebung auf. Im ^{13}C-NMR -Spektrum, das in Abbildung 13.6 abgebildet ist, konnten vier ^{13}C-Resonanzfrequenzen gemessen werden. Das Signal mit der höchsten chemischen Verschiebung bei 58,3 ist den bromsubstituierten Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Für diesen Kohlenstoffatomgruppe wurde über die Inkrementabschätzung ein Wert von 47,3 ppm berechnet. Die unsubstituierten Kohlenstoffatome ergeben ein Sinal bei 35,1 ppm, das durch die Inkementabschätzung mit 30,5 ppm berechnet wurde. Durch intramolekulare Wechselwirkungen, weisen die C-Atome unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Deshalb können neben den theoretisch berechneten Werten weitere Signale bei 34,7 bzw. 34,4 ppm gemessen werden.

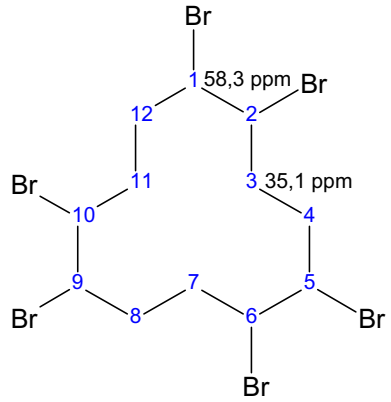


Abbildung 13.5.: HBCD mit den gemessenen Werten des ^{13}C-NMR

C-Atomnummer	berechnet [ppm]	gemessen [ppm]
3,4,7,8,11,12	30,5	35,1
1,2,5,6,9,10	47,3	58,3

Tabelle 13.3.: Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des HBCD

13.4. Elementar-Analyse des Bromcal 73-6 CD

Die Elementar-Analyse dieses BFM ergab eine prozentuale Zusammensetzung aus 23,58 % Kohlenstoff und 2,96 % Wasserstoff. Die aus der Quantifizierung (Tabelle 13.1) und den Zusammensetzungen der Einzelverbindungen berechneten Werte weichen, mit 23,00 % für Kohlenstoff bzw. 2,93 % für Wasserstoff, nur geringfügig von den experimentell bestimmten ab. Die Berechnung des Bromanteils ergab 74,07 % und liegt damit im Bereich, des im Namen angegebenen Gewichtsanteils von 73 %. Die alphabetische Abkürzung **CD** am Ende des Namens bezeichnet das Hauptprodukt Hexabromo**c**yclo**d**odecan.

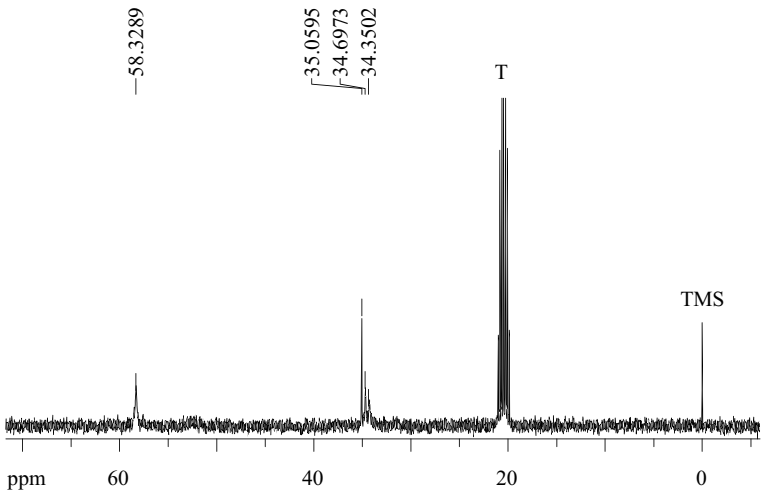


Abbildung 13.6.: ^{13}C-NMR des Bromcal 73-6 CD

13.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 73-6 CD

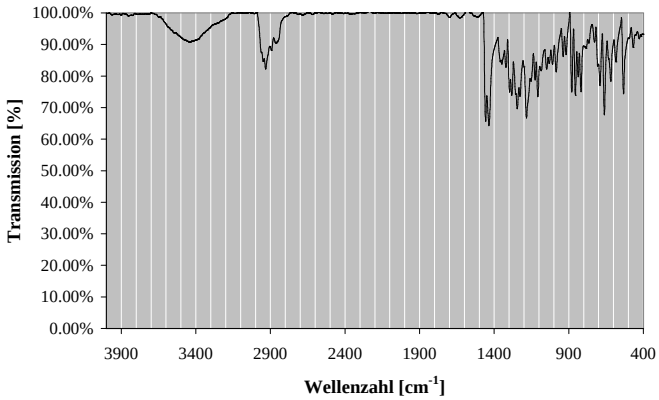


Abbildung 13.7.: IR Spektrum des Bromcal 73-6 CD

Das IR Spektrum (Abbildung 13.7) zeigt im gesamten Spektrum mittelstarke Absorptionen. Oberhalb von 1500 cm^{-1} gibt es nur zwei charakteristische Banden bei 3440 cm^{-1} und 2932 cm^{-1}, mit einer Intensität zwischen 10 und 20 %. Unterhalb von 1500 cm^{-1} weist das Spektrum einen charakteristischen Fingerprintbereich auf.

13.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 73-6 CD

Das direkte Massenspektrum (Abbildung 13.8) des Bromcals 73-6 CD wird, bedingt durch die prozentuale Zusammensetzung, von der Fragmentierung des HBCD dominiert. Auch im direkten Massenspektrum ist kein Molekülionencluster des bromierten Cyclododecans zu erkennen. Stattdessen erhält man die charakteristischen Fragmente durch Abspaltung von Brom bzw. Bromwasserstoff bei 557/ m/z, 477 m/z, 397 m/z, 317 m/z, 237 m/z.
Die Massenspektren der Nebenbestandteile überlagern sich mit den Fragmenten des HBCD.

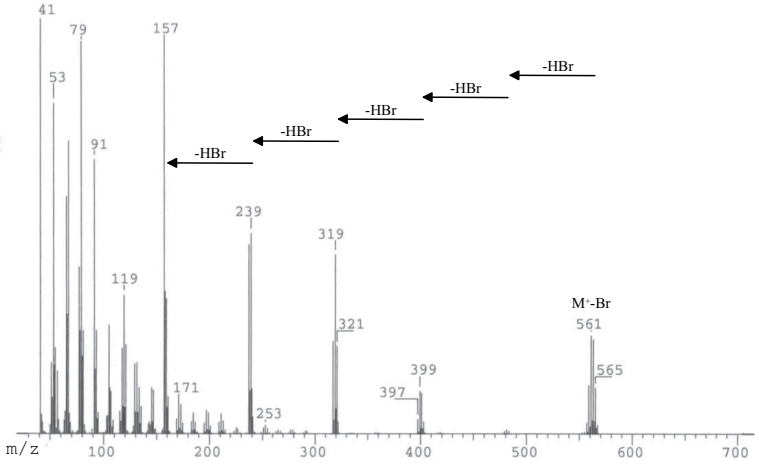
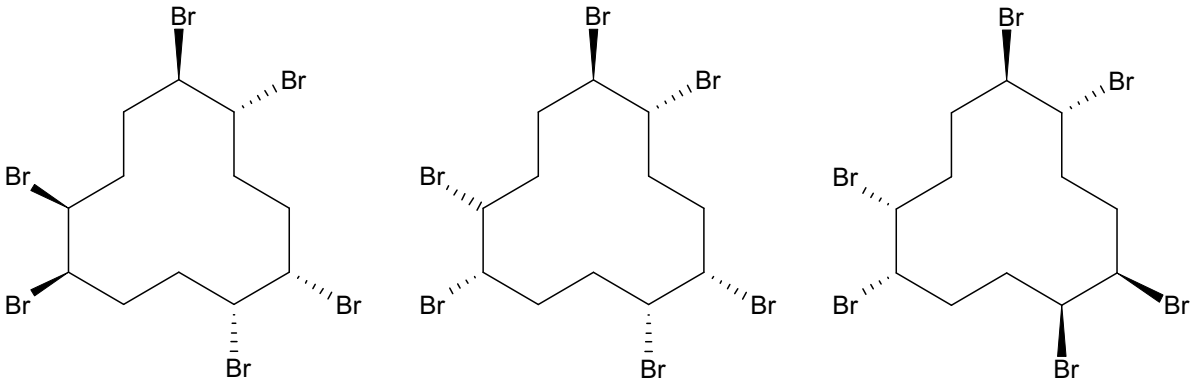


Abbildung 13.8.: Massenspektrum des Bromcals 73-6 CD aus der direkten Massenspektrometrie. Tetrabromcyclododecen (MW: 509,940 u) und Hexabromcyclododecans (HBCD MW: 641,695 u)

13.7. Ökotoxikologische Daten des HBCD – Bromcal 73-6 CD

Nach dem in Abschnitt 7.3.2 vorgestellten Handelsvolumina, ist das HBCD das drittwichtigste bromierte Flammschutzmittel. Technisches HBCD wird in hoch- und niedrigschmelzender Form hergestellt. Wie bei der gaschromatographischen Untersuchung in Abschnitt 13.1 gezeigt werden konnte, besteht das hier untersuchte Produkt nur aus einem Stellungsisomer.
Das 1,2,5,6,9,10-Hexabomcyclododecan kommt in 3 verschiedenen Konstitutionsisomeren (α, β und γ), die in Abbildung 13.9 aufgeführt sind, vor.

Der Gehalt an Verunreinigungen beträgt < 4 Gew.% (National Chemicals Inspectrorate 1999), was mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten (Tabelle 13.1) korreliert. Dieses



α-Isomer β-Isomer γ-Isomer

Abbildung 13.9.: Die verschiedenen Konstitutionsisomere des 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan nach (Leisewitz u. a., 2001)

BFM wird additiv vor allem in Polystyrol-Dämmschäumen (85 %) eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete sind Textilrückenbeschichtungen (10 %) und schlagzähmodifiziertes Polystyrol (High Impact Polystyrol ca. 5 %) (Leisewitz u. a., 2001).
Als Haupteintragsquelle für die Umwelt fungieren die Abwässer der HBCD produzierenden Betriebe (Leisewitz u. a., 2001). Die Analytik der durch diesen Eintrag belasteten Gewässer gestaltet sich schwierig. Japanische Wissenschaftler haben zwischen 1986 und 1987 Wasserproben aus Flüssen, Seen und dem Meer analysiert und konnten dabei kein HBCD nachweisen (National Chemicals Inspectrorate 1999). Die Nachweisgrenze für dieses Verfahren betrug 200 $\frac{\text{ng}}{\text{l}}$, was bei einer *vorrausssichtlichen Konzentration ohne Effekt* von 62 $\frac{\text{ng}}{\text{l}}$ (Leisewitz u. a., 2001) um etwa das dreifache zu hoch ist. HBCD ist mit 3,4 $\frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$(National Chemicals Inspectrorate 1999) nur schwach wasserlöslich. Allerdings ist durch den hohen K_{OW}-Wert von 6 und der hohen Persistenz dieser Verbindung in der Umwelt, mit einer Anreicherung in der Nahrungskette zu rechnen (Leisewitz u. a., 2001). An amerikanischen Elritzen (*Pimephales promelas*) wurde ein BCF Wert von 12000 ermittelt, was ebenfalls auf eine hohe Bioakkumulationsfähigkeit schließen läßt. Tatsächlich konnte in Hechten (*Esox lucius*), aus einem schwedischen Fluss mit anliegender Textilindustrie, HBCD-Werte von bis zu 8 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ im Muskelfett ermittelt werden (Sellstrom u. a., 1998). Dagegen war ein Nachweis des Flammschutzmittels in anderen Proben der Nahrungskette (Fische, Kuhmilch und Humanmilch) negativ (Kemmlein, 2000). Um eine fundierte Bewertung des Vorkommens und der Anreicherung in der Nahrungskette vornehmen zu können, bedarf es weiterer Umweltanalysen.
Der berechnete K_{OC}-Wert von 4,66 (National Chemicals Inspectrorate 1999) weist auf ein hohes Adsorptionsvermögen in Sedimenten hin. Tatsächlich wurden bei Analysen von Fluss- und Meeressedimenten in Japan 1986 und 1987 in 3 von insgesamt 69 Proben HBCD in der Grössenordnung von 0,02-0,09 ppm bestimmt (National Chemicals Inspectrorate 1999). In einer anderen Studie wurden im Oberflächensediment eines Flusses in Schweden, an dem verschiedene Textilbetriebe als Punktquellen fungieren, HBCD-

Konzentrationen von bis zu 1600 $\frac{\mu g}{kg}$ gemessen (Wit, 1999).
Durch den geringen Dampfdruck von $6,45 \cdot 10^{-5}$ Pa ist eine Verteilung über die Luft zu vernachlässigen. Dies zeigten auch Raumluftmessungen in Schweden, bei denen in einem Computerraum Luftproben auf HBCD untersucht wurden. Bei einer Nachweisgrenze von 0,9 $\frac{pg}{m^3}$ konnte das Flammschutzmittel nicht nachgewiesen werden (Kemmlein, 2000).
Toxikologische Untersuchungen des HBCD zeigen lediglich eine Sensibilisierung und ein Entzünden der Haut (Albermale 1995, 1995). Auch HBCD zeigt weder muta- noch teratogene Wirkung (Leisewitz u. a., 2001).

14. Bromcal 79-8 DE – Hepta- bis decabromierte Diphenylether

14.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 79-8 DE

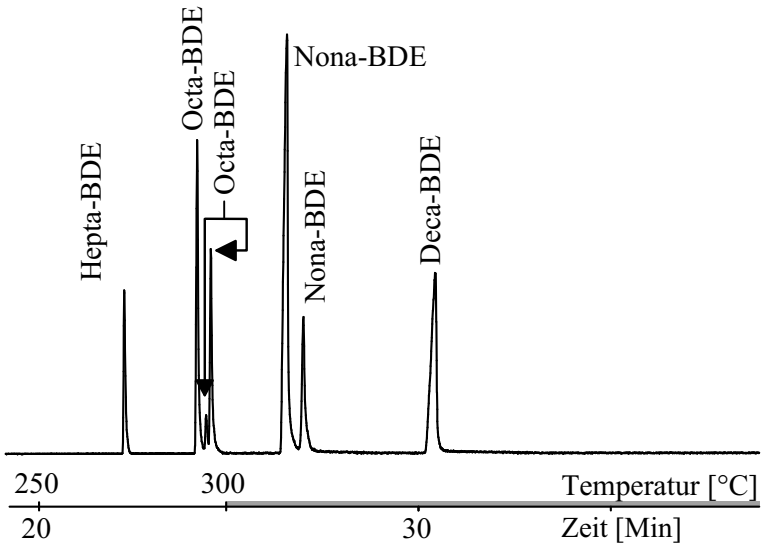


Abbildung 14.1.: HRGC-(EI)MS des Bromcal 79-8 DE (HP Ultra 2, 19 m, Scan 50-800 amu)

Die gaschromatographische Analyse dieses BFM zeigt eine Zusammensetzung aus 7 Komponenten. Aus den einzelnen Massenspektren können diese als bromierte Diphenylether identifiziert werden, die auf beiden verwendeten Kapillaren entsprechend ihrem Bromierungsgrad eluieren. Im Chromatogramm der HP Ultra 2 Kapillare (Abbildung 14.1) eluiert der einzige, im Produkt vorhandene Heptabrombiphenylether bei 22,40 Minuten. Ihm folgt eine Gruppe von 3 octabromierten Diphenylethern mit Retentionszeiten zwischen 24,35 und 24,74 Minuten. Mit einer Retentionszeit von 26,74 Minuten eluiert unter den gewählten Bedingungen der erste nonabromierte, gefolgt von einem zweiten bei 27,23 Minuten. Den Abschluss bildet der Decabromdiphenylether bei 30,90 Minuten. Da das Fragmentierungsmuster der bromierten Diphenylether im EI-Modus für alle möglichen 209 Kongenere im Wesentlichen gleich ist, soll an dieser Stelle nur das Massenspektrum des Heptabromdiphenylethers diskutiert werden (Abbildung 14.2).

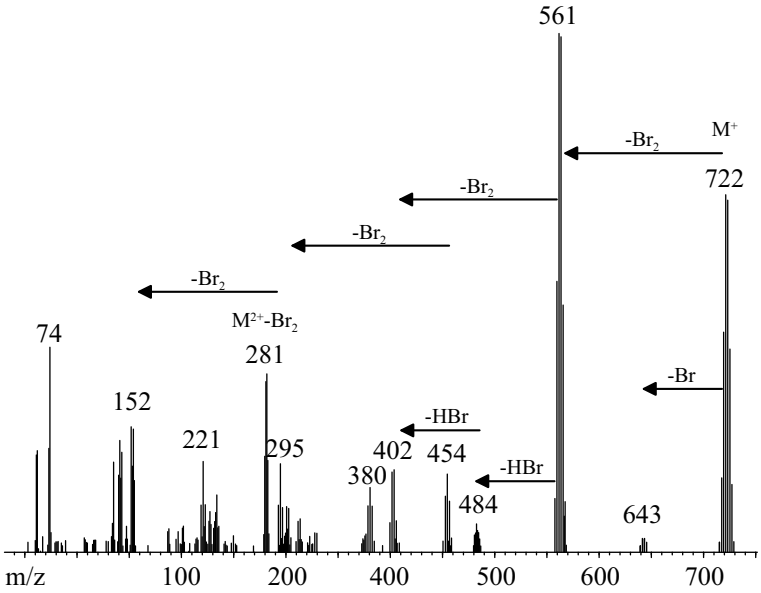


Abbildung 14.2.: Massenspektrum des Heptabromdiphenylether (MW: 722,480 u)

Das Massenspektrum des Heptabromdiphenylethers zeigt bei 716 m/z das Molekülion, mit dem charakteristischen Isotopenpattern einer heptabromierten Verbindung, aus dem durch Abstraktion von Br_2 das Fragment mit der höchsten Intensität bei 558 m/z resultiert. Durch das umgekehrte Verhältnis von $[M^+]$-Ion zu $[M^+\text{-}Br_2]$-Ion und der Fragmentmasse können Massenspektren bromierter Diphenylether zuverlässig von entsprechenden Spektren bromierter Diphenyle unterschieden werden. Das $[M^+\text{-}Br_2]$-Ion dient bei der HRGC-MS(SIM) Analyse bromierter Diphenylether als Targetion.
Bei 279 m/z fällt noch ein Fragment mit typischem Pattern einer pentabromierten Verbindung auf, allerdings mit nur einer Einheit Differenz zwischen den Signalen der Isotopen. Es handelt sich dabei um das $[M^+\text{-}Br_2]$ Ion in zweifach geladenem Zustand. Da in der Massenspektrometrie nicht die Ionenmasse direkt, sondern ein Masse zu Ladungs-Verhälntis gemessen wird, halbieren sich die Abstände zwischen den Isotopensignalen von zwei auf eins.
Zwischen $[M^+]$ und dem $[M^+\text{-}Br_2]$-Ion tritt durch den Verlust eines Bromatoms noch ein Fragment mit sehr geringer Intensität bei 637 m/z auf, welches ebenfalls aus dem Molekülion, allerdings durch Abspaltung eines Bromatoms, gebildet wird. Ausgehend vom $[M^+\text{-}Br_2]$-Ion bildet sich durch Abspaltung von Bromwasserstoff das Fragment bei 478 m/z, von dem, durch Abstraktion einer CO-Gruppe, ein tetrabromiertes Phenylfuranion gebilet wird, dessen Ion bei 450 m/z gemessen wird.
Die Integration des Chromatogramms ergab die in Tabelle 14.1 aufgeführten Werte.

Verbindung	Gewichtsprozente
Heptabromdiphenylether	6,6%
Octabromdiphenylether I	14,0%
Octabromdiphenylether II	1,8%
Octabromdiphenylether III	9,8%
Nonabromdiphenylether I	37,1%
Nonabromdiphenylether II	9,6%
Decabromdiphenylether	21,1%

Tabelle 14.1.: Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 79-8 DE

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Diphenylether, die im Bromcal 79-8 DE enthalten sind, sind in Tabelle 14.2 aufgeführt.

Bromcal 79-8 DE		
	Targetion	Qualifierion
Hepta-BDE	561,606 m/z (100 %)	563,604 m/z (98 %)
Octa-BDE	541,515 m/z (100 %)	639,517 m/z (77 %)
Nona-BDE	719,425 m/z (100 %)	721,423 m/z (98 %)
Deca-BDE	799,333 m/z (100 %)	797,336 m/z (82 %)

Tabelle 14.2.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Diphenylether des Bromcal 79-8 DE. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

14.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 79-8 DE

Trotz der Komplexität dieses Gemisches enthält das ^{1}H-NMR -Spektrum nur drei Signale: ein Singulett bei 7,61 ppm, ein Multiplett bei 7,37 ppm und ein weiteres Singulett bei 6,59 ppm. Durch die Vielzahl der möglichen Kongenere der Hepta- bis Nonabromdiphenylether können durch das ^{1}H-NMR -Spektrum keine weitergehenden isomerenidentifizierenden Rückschlüsse gezogen werden. Es kann lediglich wie das IR-Spektrum als eine, das technische Gemisch im Ganzen, identifizierende Referenz genutzt werden.

14.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 79-8 DE

Durch die geringe Löslichkeit der bromierten Diphenylether und der Komplexität des Flammschutzmittels konnte kein aussagekräftiges ^{13}C-NMR -Spektrum erhalten werden.

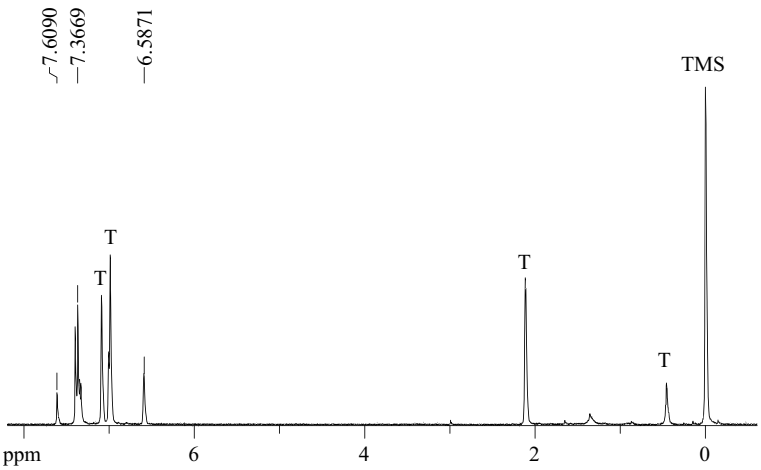


Abbildung 14.3.: ^{1}H-NMR Spektrum des Bromcal 79-8 DE

14.4. Elementar-Analyse des Bromcal 79-8 DE

Aus der Elementar-Analyse wurden 16,7 % Kohlenstoff- und ca. 0,4 % Wasserstoffgewichtsanteile ermittelt. Berechnet man mit den Werten aus der Quantifizierung über GC-MS die Zusammensetzung so ergeben sich für Kohlenstoff 16,7 %, Wasserstoff 0,1 %, Sauerstoff 1,86 % und Brom 81 %.
Die Abweichung, die bei den Werten des Halogens auftritt, ergibt sich aus der Ermittlung der Hauptkomponente. Der technischen Bezeichnung nach müsste die Hauptkomponente octabromiert sein. In der HRGC-(EI)MS-Analyse konnte jedoch gezeigt werden, dass die Hauptkomponente ein nonabromierter Diphenylether ist. Daraus ergibt sich auch der erhöhte Bromanteil, mit 81 statt 79 %. Da der berechnete Wert des Kohlenstoffanteils mit dem aus der Elementar-Analyse ermittelten identisch ist, ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse aus der gaschromatographischen Quantifizierung zutreffend sind.
Das alphabetische Kürzel am Ende des Namens gibt an, dass es sich um ein **D**iphenyl**e**ther handelt.

14.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 79-8 DE

Auch bei diesem Produkt treten im IR Spektrum (Abbildung 14.4) oberhalb von 1700 Wellenzahlen nur schwache Absorptionsbanden auf. Die Absorption bei 3050 cm^{-1} kann als Aryl-H-Schwingung gedeutet werden, die deshalb von so geringer Intensität ist, da im Gemisch, wie aus der Elementar-Analyse ermittelt wurde, nur wenige Protonen vorhanden sind.
Im Bereich zwischen 1500 und 1250 cm^{-1} treten sehr starke Banden auf, gefolgt von einer Reihe mittelstarker Absorptionen unterhalb von 1250 cm^{-1}.

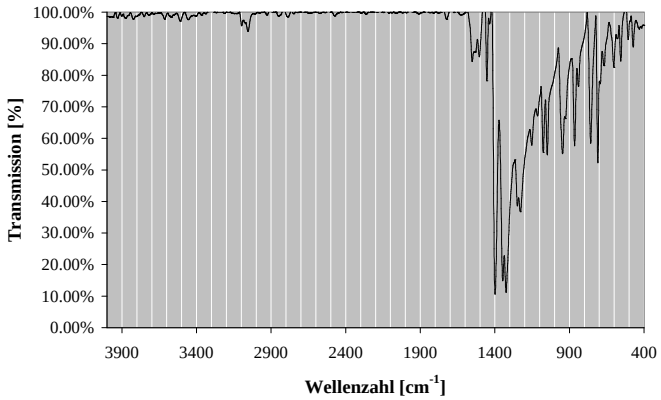


Abbildung 14.4.: IR Spektrum des Bromcal 79-8 DE

14.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 79-8 DE

Im direkten Massenspektrum dieses BFM in Abbildung 14.5 wurden nur die Molekülionen der entsprechenden bromierten Diphenylether und die dazugehörigen Targetionen aus Gründen der Übersichtlichkeit gekennzeichnet. Die Bezeichnung $[M_{10}^+]$ beispielsweise kennzeichnet das Molekülion des Decabrombiphenylethers, $[M_{10}^+\text{-}Br_2]$ das dazugehörige Targetion, das durch die Abspaltung von Br_2 aus dem Molekülion hervorgeht usw. . Das übrige Fragmentierungsmuster wurde bereits ausführlich in Abschnitt 14.1 diskutiert.

Das Molekülion des Decabromdiphenylethers (BDE 209) bei 949 m/z, bildet durch die Abspaltung von Br_2 das Fragment bei 791 m/z, welches auch als zweifach positiv geladenes Ion bei 396 m/z auftritt. Im unteren Bereich des $[M_{10}^+\text{-}Br_2]$ Clusters kann man das Molekülion der octabromierten Diphenylether erkennen (793 m/z), das ein um zwei Wasserstoffatome höheres m/z-Verhältnis aufweist. Mit einem m/z-Verhältnis von 871 können auch die nonabromierten Diphenylether nachgewiesen werden, deren $[M_9^+\text{-}Br_2]$ Ion bei 713 m/z zu erkennen ist. Mit diesem wurde auch das Molekülion des heptabromierten Diphenylethers (715 m/z) gemessen, dessen um 2 Einheiten vom $[M_9^+\text{-}Br_2]$ Ion verschobenes Cluster allerdings von sehr geringer Intensität ist. Das $[M_7^+\text{-}Br_2]$ Ion bei 557 m/z weist ebenfalls eine äußerst geringe Intensität auf.

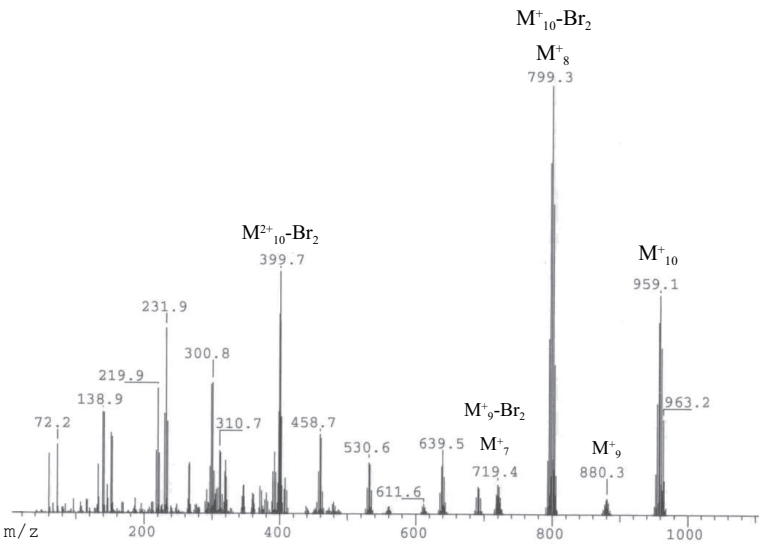


Abbildung 14.5.: Massenspektrum des Bromcals 81-5 T aus der direkten Massenspektrometrie. Heptabromdiphenylether (Hepta-BDE MW: 722,480 u), Octabromdiphenylether (Octa-BDE MW: 801,376 u), Nonabromdiphenylether (Nona-BDE MW: 880,272 u) und Decabrodiphenylether (Deca-BDE MW: 959,168 u)

14.7. Ökotoxikologische Daten der hepta- bis decabromierten Diphenylether – Bromcal 79-8 DE

Die wohl am besten untersuchte Gruppe bromierter Flammschutzmittel ist die Gruppe der bromierten Diphenylether. Die ersten in der Umwelt nachgewiesenen Verbindungen aus bromierten Flammschutzmitteln waren bromierte Diphenylether (Östen Andersson und Blomkvist, 1981) in Hechten (*Esox lucius*) schwedischer Flüsse. In gleichem Maße wie seitdem das Interesse an bromierten Flammschutzmitteln in der Umwelt steigt, bessert sich auch die Datenlage, wobei immer noch Informationsbedarf, vor allem bei den wichtigsten Flammschutzmitteln (TBBPA, BDE 209 und HBCD), besteht.
Die bromierten Diphenylether werden seit 1970 produziert. Seit ihrer Markteinführung steigen deren Produktionszahlen stetig an (WHO, 1994). Von den theoretisch möglichen 209 Kongeneren, die üblicherweise mit den Ballschmiterzahlen (Ballschmiter und Zell, 1980) für PCBs bezeichnet werden, denen man die Abkürzung BDE voransetzt, sind in den Flammschutzmitteln bzw. dadurch auch in der Umwelt nur tetra- bis decabromierte Diphenylether von Bedeutung. Die Herstellung dieser Verbindungen verläuft im Allgemeinen über eine elektrophile Bromierung des Diphenylethers mittels eines Katalysators (Sellstrom u. a., 1993).
Die in mehreren Studien nachgewiesenen bromierten Diphenylether werden nach heutigen Erkenntnissen nicht biogen gebildet. Lediglich die hydroxylierten Verbindungen werden von einigen marinen Mikroorganismen, wie *Dydsidea herbacea, Dysidea chlorea* und *Phyllospongio foliascents* produziert (WHO, 1994).
Wie die anderen, bereits diskutierten Flammschutzmittel, scheinen auch die PBDE be-

vorzugt an Partikel zu adsorbieren. In Japan konnten Tetra-, Penta-, Hexa- und Decabromdiphenylether in Luftstaub mit Konzentrationen von 83-3060 $\frac{pg}{m^3}$ bestimmt werden (Kawano und Tatsukawa, 1993). Diese Vermutung wird noch von einer zweiten Studie gestützt, in der die selben Verbindungen in zwei Asche und einer Bodenprobe einer Recyclinganlage in Taiwan analysiert wurden. Man fand Konzentrationen von 510-2500 $\frac{mg}{kg}$ in der Asche und 260-330 $\frac{mg}{kg}$ im Boden (Watanabe u. a., 1995). Die höchsten Konzentrationen wies dabei der Decabromdiphenylether auf.
Als Punkteintragsquellen sind vor allem die BFM produzierenden und verarbeitenden Betriebe zu nennen, in deren Abwässern die Muster der entsprechenden bromierten Flammschutzmittel nachgewiesen werden konnten (Sellstrom, 1996).
Ein Vergleich der Werte, die an Landtieren gefunden wurden (Hase, Elch und Rentier mit Werten von ca. 1 $\frac{ng}{kg}$ Nassgewicht (Jansson u. a., 1993)), mit Werten von aquatischen Lebewesen (Werte von 5 $\frac{\mu g}{kg}$ (Makrele (Boer u. a., 1998)) - 27000 $\frac{\mu g}{kg}$ (Hecht (Sellstrom u. a., 1990))) zeigt, dass die bromierten Diphenylether bioakkumulieren. Eine Übersicht über die verschiedenen Proben bestimmten Konzentrationen dieser Verbindungen findet man bei DeBoer (Boer u. a., 2000). Bemerkenswert bei allen Analysen ist, dass das Kongener mit der höchsten Konzentration der 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (BDE47) ist, obwohl das Kongener mit der höchsten Konzentration in technischen Produkten der 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether (BDE99) ist.
Die Tendenz der Bioakkumulation von niederbromierten Kongeneren zeigt sich auch in der Tatsache, dass der mit Abstand am meisten produzierte und eingesetzte Diphenylether der BDE209 ist, er jedoch in Umweltproben kaum bestimmt werden konnte. De Boer konnte ihn zwar in Robben (<10 $\frac{\mu g}{kg}$ Nassgewicht), Pottwal (<5 $\frac{\mu g}{kg}$ Nassgewicht) und in Delphinen ($<0{,}9$ $\frac{\mu g}{kg}$ Nassgewicht) nachweisen, jedoch nicht bestimmen (Boer u. a., 1998). Für diesen Sachverhalt sind mehrere Erklärungen denkbar. Zum einen sind, bedingt durch den niedrigeren prozentualen Bromgehalt, niederbromierte Diphenylether schlechter wasserlöslich und sammeln sich deshalb vorwiegend im Sediment an. Sie können darum auch schlechter in die aquatische Nahrungskette gelangen. Eine andere Erklärung besteht darin, dass die Membrandurchlässigkeit höherbromierter Diphenylether durch ihre Größe gehemmt ist. Eine dritte Möglichkeit, die immer wieder diskutiert wird besteht darin, dass höherbromierte Diphenylether im Körper debromiert werden und deshalb bei Analysen nur niederbromierte Diphenylether bestimmt werden können. Diese letztgenannte Erklärung erscheint jedoch unwahrscheinlich, angesichts der Tatsache, dass eine Metabolisierung im Körper über eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit von Verbindungen verläuft, also z.B. Oxidationen bzw. Hydroxylierungen stattfinden. Ein Abbau über eine reine Debromierung ist daher kaum anzunehmen.
Das Vorkommen dieser Flammschutzmittel in Pottwalen, die bevorzugt in der Tiefsee leben, zeigt, dass es sich bei den bromierten Diphenylethern um *global Pollutants* handelt, die mittlerweile auch in den entlegensten Kompartimenten der Erde vorkommen.
Meyronité und Norén haben den Verlauf (Abbildung 14.6) der bestimmten PBDE Konzentrationen in Humanmilch aus Schweden der letzten 30 Jahre zusammengestellt(Meironyte u. a., 1998). In dieser Auftragung wird deutlich, dass die Gehalte der PBDE über den betrachteten Zeitraum exponentiell ansteigen, wobei sie sich innerhalb von 5 Jahren

verdoppeln.

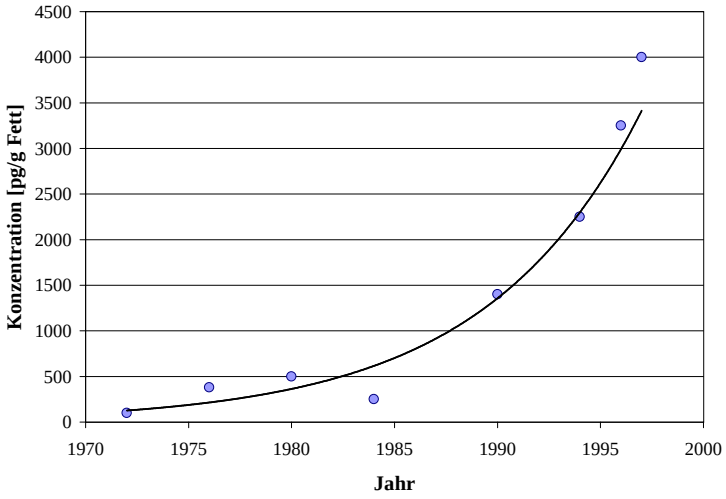


Abbildung 14.6.: Entwicklung der PBDE-Konzentration in Humanmilchproben aus Schweden nach (Meironyte u. a., 1998)

Die akute Toxizität ist auch bei dieser Gruppe BFM sehr gering. Durch die Verbindungen werden keine Hautreizungen oder Sehstörungen verursacht. Störungen in der Nahrungsaufnahme konnten ebenfalls nicht beobachtet werden (WHO, 1994). Erst eine Dosis von 100 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ Nahrung rief bei Ratten bei einer Kurzzeitstudie eine Lebervergrößerung und Lebergewebeveränderungen hervor (WHO, 1994). Außerdem konnte auch eine Erhöhung der Cytochrom P450 Aktivität festgestellt werden, wobei das Ausmaß der Erhöhung vom Bromierungsgrad des Diphenylethers abhängt. So verursacht BDE47 einen höhere Aktivierung, der BDE99 dagegen eine schwächere Aktivierung. Decabromdiphenylether zeigte keine Cytochrom P450 Beeinflussung. In Kombination mit mit chlorierten Paraffinen konnte eine Verstärkung der Cytochrom P450 Induktion festgestellt werden (WHO, 1994). Eine wichtige Erkenntnis, wenn man berücksichtigt, dass im Körper die Anwesenheit anderer Kontaminanten, die mit den PBDE Synergieeffekte eingehen können, wahrscheinlich ist.
In Kanzerogenitätstests der PBDE konnte weitestgehend keine Krebsverursachende Wirkung nachgewiesen werden (Boer u. a., 2000). Lediglich beim BDE209 konnte ein Verdacht auf Kanzerogenität geäußert werde, allerdings bei einer Dosis von 25-50 $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$ (HHS 1986; Huff u. a., 1989).
Durch Mutagenitätstests konnte keine erbgutverändernden Effekte nachgewiesen werden (WHO, 1994). In jüngster Zeit fielen jedoch in Schweden eine Reihe von Patienten mit Non-Hodgekin Lymphom, bösartigen Melanomen und anderen Arten von Krebs auf. Bei allen 77 Patienten konnten erhöhte Gehalte des BDE47 (Lindstrom u. a., 1997; Hardell u. a., 1998; Lindstrom u. a., 1998) festgestellt werden. Einen ursächlichen Zusammenhang zwischen dem erhöhten Gehalt an BDE und den Krebserkrankungen herzustellen ist jedoch schwierig.

Eine teratogene Wirkung konnte bei Rattenföten bei einer Tagesdosis von 1000 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ bei subcutaner Applikation gezeigt werden (Norris u. a., 1975).
Das höchste toxische Potential dieser Verbindungen ist die Beeinflussung des endokrinen Systems. Der Nachweis eines solchen Effektes ist jedoch schwierig, da es unter den verschiedenen Spezies große Unterschiede in der Beeinflußungsmpfindlichkeit des Hormonsystems gibt (Boer u. a., 2000). BDE47, BDE99 und BDE209 verursachen eine Hyperplasie der Schilddrüse (Norris u. a., 1975) bei Ratten. Außerdem konnte eine immunotoxische Wirkung des Bromcals 70-5 DE in Mäusen nachgewiesen werden. Das gleiche Experiment wurde auch an Ratten durchgeführt, wobei jedoch keine Beeinflussung des Immunsystems beobachtet werden konnte (Darnerud und Thuvander, 1998).

15. Bromcal 81-5 T – Pentabromtoluol

15.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 81-5 T

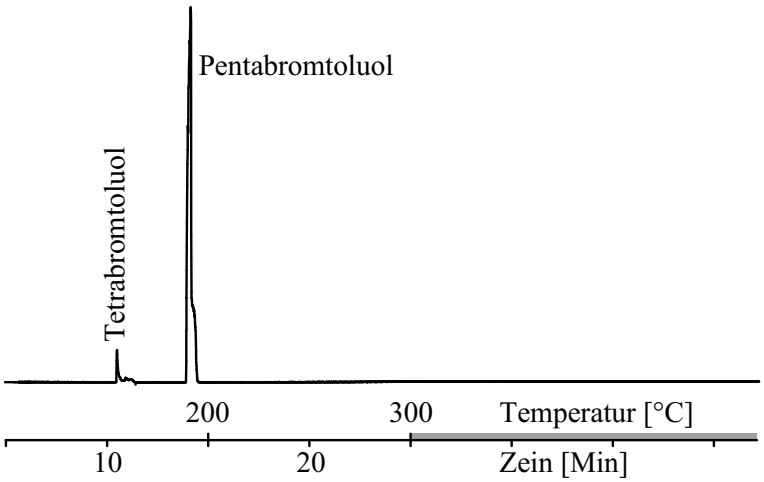


Abbildung 15.1.: HRGC-(EI)MS des Bromcal 81-5 T (HP Ultra 2, 19 m, Scan 50-800 amu)

Bromcal 81-5 T ist, wie durch die HRGC-(EI)MS Untersuchung in Abbildung 15.1 gezeigt wird, wieder ein technisches Gemisch, das im Wesentlichen aus einer Verbindung besteht, die auf der HP Ultra 2 bei einer Retentionszeit von 14,52 Minuten eluiert.
Vor der Hauptkomponente eluiert der einzige Nebenbestandteil bei 11,1 Minuten, die über ihr Massenspektrum in Abbildung 15.2, als Tetrabromtoluol (TBT) identifiziert werden konnte. Das Massenspektrum des TBT zeigt das Molekülion dieser Verbindung bei 404 m/z, mit dem Isotopenpattern einer tetrabromierten Verbindung. Im Massenspektrum wird dieses Cluster mit 403 m/z angegeben. Die Differenz zu dem tatsächlich gemessenen Wert ergibt sich durch Rundungsfehler, die bei dem verwendeten HP MSD 5973 bei einigen Messungen auftrat. Betrachtet man die einzelnen Cluster bei einer höheren Auflösung so werden die tatsächlichen Masse zu Ladungsverhältnisse ausgewiesen. Es handelt sich dabei also nicht um einen Messrundungsfehler, sondern lediglich um eine falsche Rundung bei der Gesamtansicht des Spektrums.
Die weitere Fragmentierung ist Resultat einer sukzessiven Bromabstraktion und führt zu den Fragmenten bei 325 m/z, 246 m/z, 167 m/z und 88 m/z.

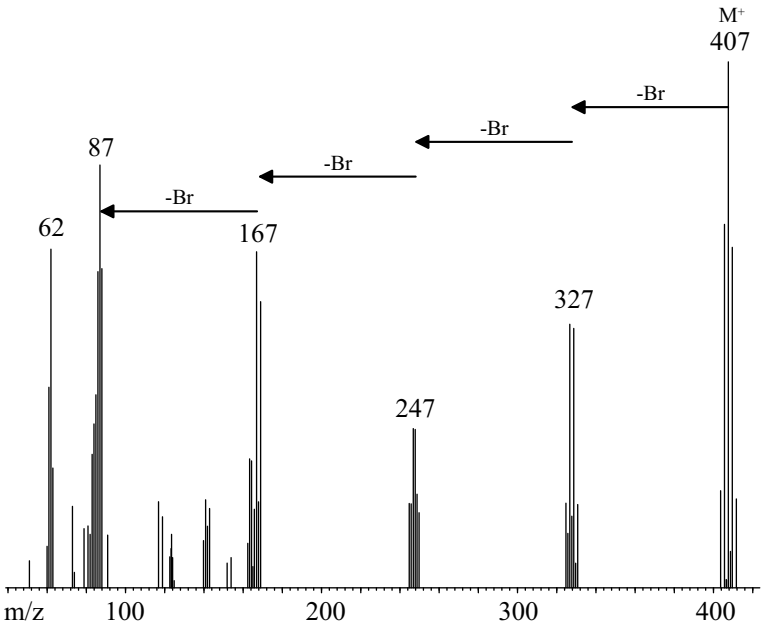


Abbildung 15.2.: Massenspektrum des Tetrabromtoluol (TBT MW: 407,723 u)

Das Massenspektrum des Hauptbestandteils in Abbildung 15.3, konnte diesen als Pentabromtoluol (PBT) identifizieren. PBT bildet ein Molekülion bei 482 m/z. Wie das TBT fragmentiert auch das Molekülion des PBT, indem alle Bromatome vom aromatischen Ring abgespalten werden. Daraus bilden sich die Fragmente bei 403 m/z, 324 m/z, 245 m/z, 166 m/z und schließlich 87 m/z.

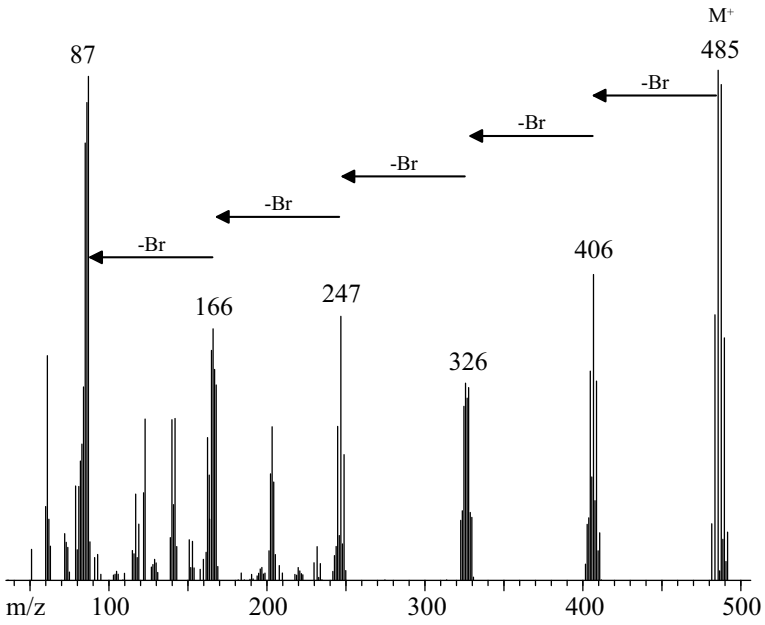


Abbildung 15.3.: Massenspektrum des Pentabromtoluol (PBT MW: 486,619 u)

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Toluole, die im Bromcal 81-5 T enthalten sind, sind in Tabelle 15.1 aufgeführt.

Bromcal 81-5 T		
	Targetion	Qualifierion
Tetrabromotoluol	407,701 m/z (100 %)	405,703 m/z (69 %)
Pentabromotoluol	485,611 m/z (100 %)	487,609m/z (98 %)

Tabelle 15.1.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Toluole des Bromcal 79-8 DE. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

15.2. [1]H-NMR des Bromcal 81-5 T

Durch die Methylgruppe am aromatischen Ring verfügen beide im Gemisch enthaltenen Verbindungen über Protonen, die in der Lage sind, bei der [1]H-NMR -Spektroskopie zu absorbieren. Tatsächlich erhält man im Protonenresonanzspektrum (Abbildung 15.4) dieses Flammschutzmittels zwei Signale, die von dieser Methylgruppe verursacht werden. Das Signal bei 2,28 ppm ist der Methylgruppe des tetrabromierten, das Signal bei 2,37 ppm des pentabromierten Toluols zuzuordnen. Das ergibt sich zum einen über die Verhältnisse, welche die gaschromatographische Analyse ergab, zum anderen durch die Tieffeldverschiebung des Signals der Methylgruppe des PBT, verursacht durch den

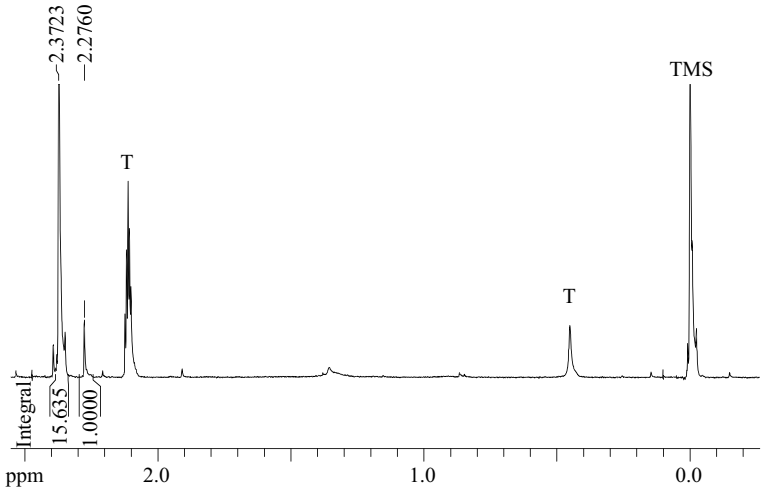


Abbildung 15.4.: ^{1}H-NMR des Bromcal 81-5 T

perbromierten Ring.
Aus der isolierten Stellung der beiden Methylgruppen ergibt sich bei diesem Flammschutzmittel die Möglichkeit die prozentuale Zusammensetzung des Gemisches zusätzlich zur GC-MS Analyse, auch über die Integrale dieser Signale zu bestimmen. Da der Response aller Wasserstoffatome in der ^{1}H-NMR Spektroskopie gleich ist und beide Signale durch eine Methylgruppe mit nahezu identischer chemischer Umgebung hervorgerufen werden, lassen sich deren Integrale direkt miteinander Vergleichen. Die prozentuale Zusammensetzung entspricht direkt dem Verhältnis der Integralflächen. Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung zu 94,0 % Tetra- und 6,0 % Pentabromtoluol. Durch einen Vergleich mit den Werten, die aus der gaschromatographischen Analyse berechnet wurden, läßt sich der Fehler, der durch einfache Quantifizierung über die Peakflächen eines Chromatograms gemacht wird, abschätzen. So beträgt die Abweichung des Gehaltes des PBT absolut 3 %. Mit der auf diesem Wege durchgeführten Quantifizierung ohne Referenzverbindungen können zuverlässig Bestimmungen durchgeführt werden. Dies trifft mit großer Sicherheit auch auf alle in dieser Arbeit angegebenen Zusammensetzungen zu.

Verbindung	Gewichtsprozente (GC − MS)	Gewichtsprozente (^{1}H-NMR)	relativer Fehler
Tetrabromtoluol	2,8%	6,0%	53,3%
Pentabromtoluol	97,2%	94,0%	3,0%

Tabelle 15.2.: Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 81-5 T

15.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 81-5 T

Im ^{13}C-NMR -Spektrum konnten zwei Signale bei 140,6 ppm und 28,97 ppm gemessen werden. Die Berechnung der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome ergab 5 verschiedene Signale. Das gemessene Signal bei 140,6 ppm kann dem quartären, das Signal bei 28,97 ppm dem Kohlenstoff der Methylgruppe zugeordnet werden. Durch die schlechte Löslichkeit der bromierten Toluole in den zur Verfügung stehenden Lösemitteln, sind die fehlenden Resonanzen im ^{13}C-NMR nicht messbar.
Die berechneten Werte für die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome gibt Tabelle 15.3 für das 2,3,4,5-Tetrabromtoluol bzw. Tabelle 15.4 wieder.

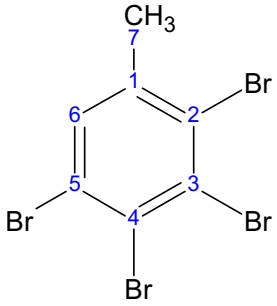


Abbildung 15.5.: Struktur des TBT

C-Atomnummer	berechnet [ppm]
7	11,7
3	127,5
6	128,3
4	128,9
5	131,8
2	135,9
1	144,4

Tabelle 15.3.: Die berechneten Werte der chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TBT

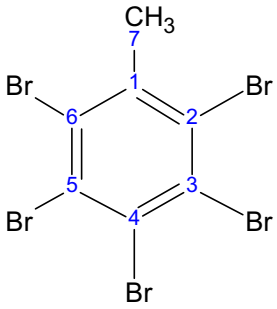


Abbildung 15.6.: Struktur des PBT

C-Atomnummer	berechnet [ppm]
7	3,9
6,2	130,5
3,5	130,8
4	131,1
1	147,7

Tabelle 15.4.: Die berechneten Werte der chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des PBT

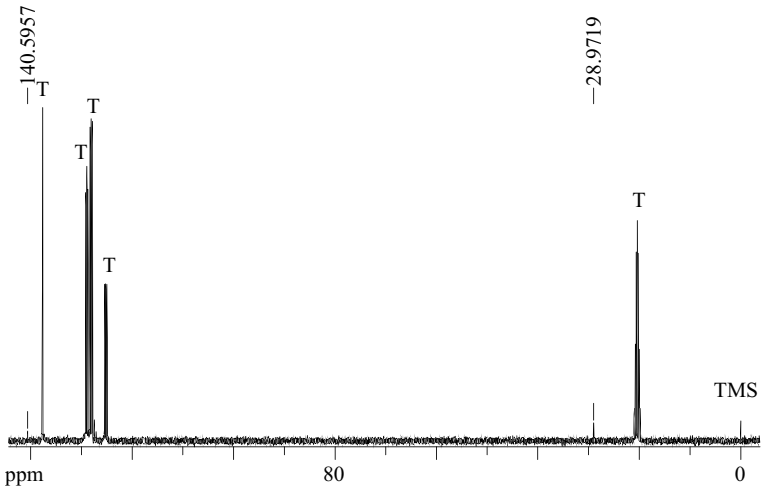


Abbildung 15.7.: ^{13}C-NMR des Bromcal 81-5 T

15.4. Elementar-Analyse des Bromcal 81-5 T

Durch die Elementar-Analyse wurden für dieses Flammschutzmittel 17,58 % Kohlenstoff und 0,73 % Wasserstoff ermittelt. Aus der Quantifizierung über GC-MS wurde ein Kohlenstoffgehalt von 17,37 %, ein Wasserstoffgehalt von 0,63 % und ein Bromgehalt von 82,00 % berechnet. Die berechneten und gemessenen Werte stimmen im Rahmen der Verfahrensgenauigkeit sehr gut überein.
Die Angabe von 81 % Brom im Namen des Produktes weicht, zu dem durch die Analysen bestimmten Wert, nur um 1 % ab. Durch die HRGC-(EI)MSD Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Hauptkomponente dieses Gemisches pentabromiert ist, was durch die Zahl 5 im Namen bestätigt wird. Der Buchstabe am Ende des Handelsnamens bezeichnet die Stoffklasse als bromierte **T**oluole.

15.5. IR Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 81-5 T

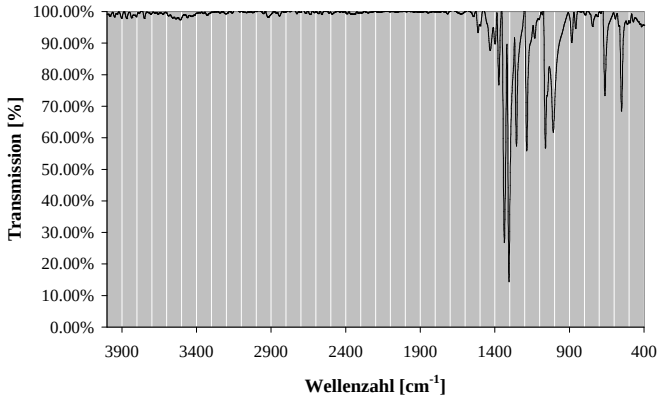


Abbildung 15.8.: IR Spektrum des Bromcal 81-5 T

Die bromierten Toluole zeigen oberhalb von 1500 cm^{-1} praktisch keine Absorption. Unterhalb dieser Grenze können zwei starke Banden bei 1336,4 cm^{-1} bzw. 1305,2 cm^{-1} beobachtet werden. Unterhalb dieser Absorptionsbanden treten noch sechs weitere mittelstarke bei 1255,1 cm^{-1}, 1185,9 cm^{-1}, 1060,9 cm^{-1}, 1008,3 cm^{-1}, 662,0 cm^{-1} und 550,4 cm^{-1} auf. Diese Absorptionen im unteren Messbereich stimmen mit den, in der Literatur veröffentlichten Werten für das Pentabromtoluol, überein (Dempster u. a., 1972).

15.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 81-5 T

Das direkte Massenspektrum (Abbildung 15.9) des Bromcal 81-5 T ist, wie aus den bisherigen Untersuchungen zu erwarten war, eine Kombination aus den Massenspekten des TBT und des PBT.
Das Molekülion des PBT (in Abbildung 15.9 als M_5^+) kann in der direkten Massenspektrometrie ohne Rundungsfehler mit einem m/z-Verhältnis von 482 gemessen werden. Durch Abspaltung von Brom erhält man Fragmente bei 403 m/z, 324 m/z, 245 m/z, 166 m/z und 87 m/z. Dieselben Fragmente werden auch bei der Fragmentierung des TBT erhalten, jedoch mit einem um eine Einheit vermindertem m/z-Verhältnis. Da PBT jedoch im deutlichen Überschuß in dem Produkt enthalten ist, weist die Fragmentierung des TBT eine zu geringe Intensität auf, als das sie im direkten Massenspektrum noch zu erkennen wäre.

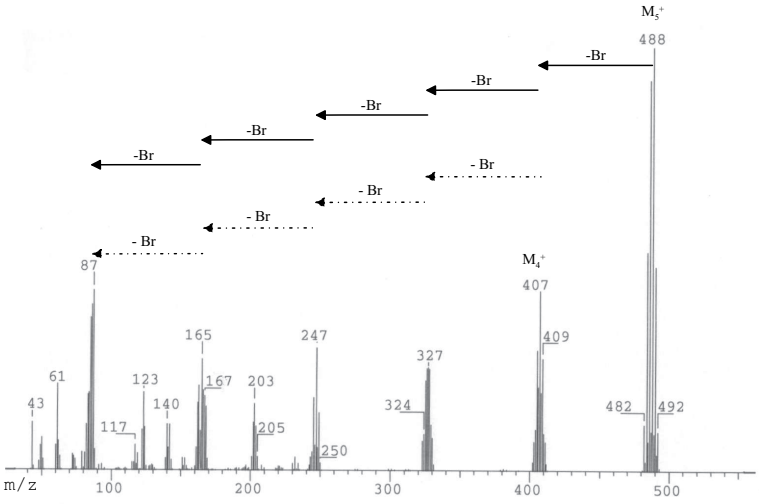


Abbildung 15.9.: Massenspektrum des Bromcals 81-5 T aus der direkten Massenspektrometrie. Tetrabromtoluol (TBT MW: 407,723 u) und Pentabromtoluol (PBT MW: 486,619 u)

15.7. Ökotoxikologische Daten des Tetrabromtoluols – Bromcal 81-5 T

Da die bromierten Toluole nicht zu den häufiger eingesetzten bromierten Flammschutzmitteln gehören, gibt es auch bezüglich dieser Verbindungen nur wenig ökotoxikologische Daten.
Bei Mutagenitätstest mittels eines Salmonellen-Assays, bei dem ein Bereich von 0-10 mg je Versuch untersucht wurde, konnte keine erbgutverändernde Wirkung festgestellt werden (Zeiger, 1987).

Obwohl Junglachsen in Kanada eine nur geringe Bioakkumulation der bromierten Toluole festgestellt wurde (Zitko, 1977), konnte ebenfalls in Lachsen eine zwei- bis dreifach höhere Belastung durch PBT, als bei chlorierten Diphenylethern festgestellt werden (Zitko und Carson, 1977).
PBT wurde bereits in schwedischem Klärschlamm nachgewiesen (Mattsson, 1975) und wird als potentielle Quelle von Ökokontamination klassifiziert (Norstrom u. a., 1976).

16. Bromcal 86-6 B – Hexabrombenzol

16.1. HRGC-(EI)MS des Bromcals 86-6 B

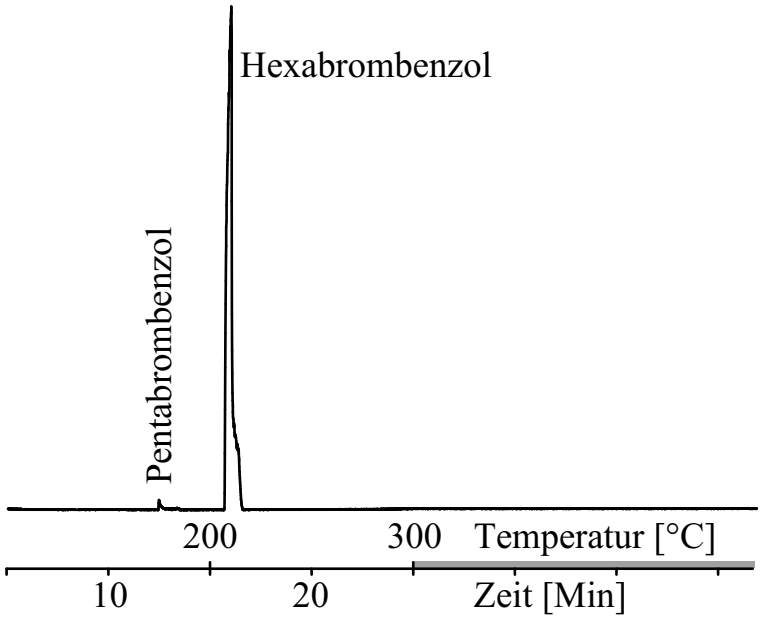


Abbildung 16.1.: HRGC-(EI)MS des Bromcal 86-6 B (HP Ultra 2 Scan 50-800 amu)

Die HRGC-(EI)MS Analyse dieses BFM zeigt, dass es sich auch hierbei um ein Produkt handelt, das nur aus 2 Komponenten besteht. Vor der Hauptkomponente eluiert lediglich eine Verbindung auf der HP Ultra 2 Kapillare bei 13,0 Minuten, die durch deren Massenspektrum (Abbildung 16.2) als Pentabrombenzol (PBB) identifiziert. Das Molekülion bei 468 m/z ist in der Lage durch Abstraktion der fünf Bromatome die Fragmente mit 389 m/z, 310 m/z, 231 m/z, 152 m/z und 73 m/z zu bilden. Bei dem Molekülion und dem ersten Folgefragment fällt, wie im Falle des Massenspektrums des TBT (Abbildung 15.2) ebenfalls, auf, dass auch hier Rundungsfehler des HP Massenspektrometers auftreten.

Die Hauptkomponente eluiert bei 16,2 Minuten. Ihr konnte durch das Massenspektrum die Struktur des Hexabrombenzol (HBB) zugeordnet werden. Das Molekülion bei 547 m/z weist, ebenso wie das Molekülion des PBT, einen Rundungsfehler von einer Einheit auf. Berechnet man das m/z-Verhältnis für das HBB so ergibt sich hierfür ein Wert von

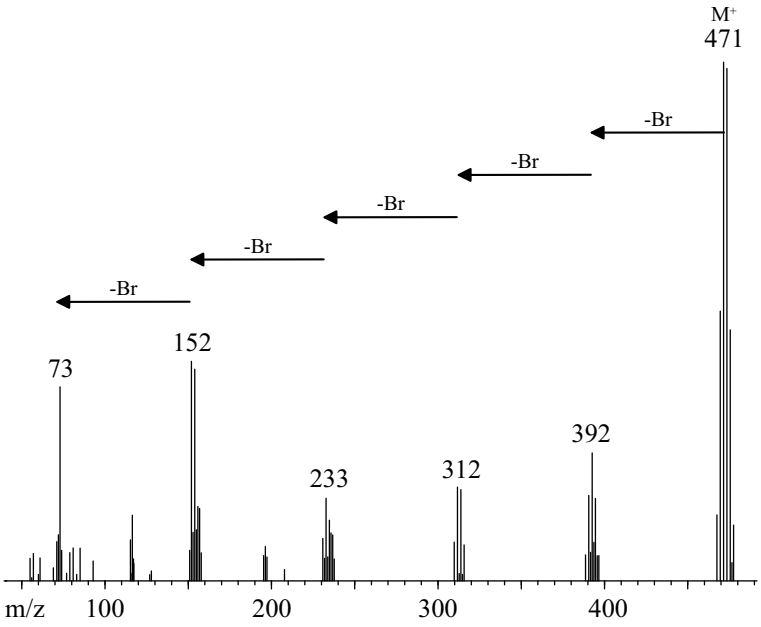


Abbildung 16.2.: Massenspektrum des Tetrabrombenzol (TBB MW: 472,592 u)

546 m/z. Wie das Pentabrombenzol spaltet auch das Hexabrombenzol alle Bromatome bis zum unsubstituierten aromatischen C_6-Ring ab. Dadurch ergeben sich die Fragmente 467 m/z, 388 m/z, 309 m/z, 230 m/z, 151 m/z und 72 m/z.

Die Quantifizirung dieses BFM über die Peakflächen ergab die in Tabelle 16.1 aufgeführten Werte.

Verbindung	Gewichtsprozente
Pentabrombenzol	0,6%
Hexabrombenzol	99,4%

Tabelle 16.1.: Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 86-6 B

Die Target- und Qualifierionen für eine HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Benzole, die im Bromcal 86-6 B enthalten sind, sind in Tabelle 16.2 aufgeführt.

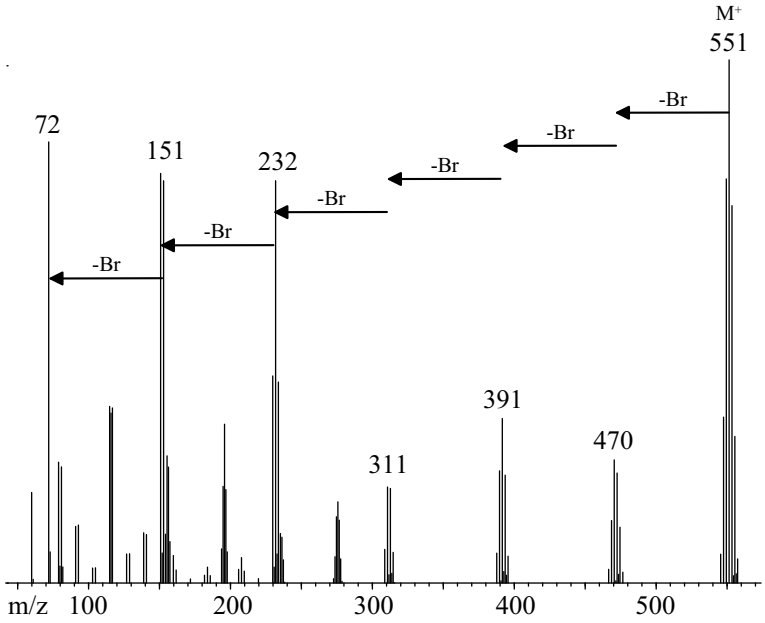


Abbildung 16.3.: Massenspektrum des Hexabrombenzols (HBB MW: 551,488 u)

Bromcal 86-6 B	Targetion	Qualifierion
Pentabromobenzol	471,595 m/z (100 %)	473,593 m/z (97 %)
Hexabromobenzol	551,503 m/z (100 %)	549,506 m/z (77 %)

Tabelle 16.2.: Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Benzole des Bromcal 79-8 DE. Die jeweiligen Intensitäten der Ionen sind in Klammern angegeben.

16.2. ^{1}H-NMR des Bromcal 86-6 B

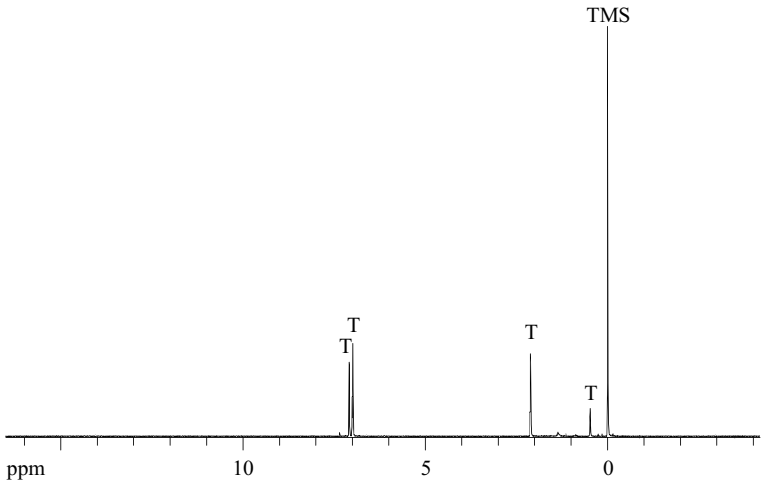


Abbildung 16.4.: ^{1}H-NMR des Bromcal 81-5 T

Das ^{1}H-NMR -Spektrum zeigt, in Übereinstimmung mit der Quantifizierung (Tabelle 16.1), keine Absorption von Protonen. Das Hexabrombenzol als Hauptbestandteil verfügt über keine, das Pentabrombenzol als einzige Nebenkomponente über nur ein Proton, das allerdings unter der Nachweisgrenze des ^{1}H-NMR liegt.

16.3. ^{13}C-NMR des Bromcal 86-6 B

Bei diesem Produkt konnte, durch dessen geringe Löslichkeit in den zur Verfügung stehenden Lösemitteln, kein aussagekräftiges ^{13}C-NMR -Spektrum erhalten werden.

16.4. Elementar-Analyse des Bromcal 86-6 B

Die Elementar-Analyse des Bromcal 86-6 B ergab einen Kohlenstoffgehalt von 13,21 % und einen Wasserstoffgehalt von ca. 0,20 %. Die aus der Quantifizierung berechneten Werte betragen 13,08 % für Kohlenstoff, 86,92 % für Kohlenstoff und 0,00 % Wasserstoff, als Folge des sehr geringen Anteils des Pentabrombenzol.
Der Bromgehalt aus dem Namen des Produktes stimmt mit dem berechneten Wert überein. Durch die gaschromatographische Analyse konnte das Hexabrombenzol als hexabromierte Hauptkomponente bestimmt werden. Der Buchstabe am Ende der gewerblichen Bezeichnung steht für die Verbindungsgruppe der bromierten **B**enzole.

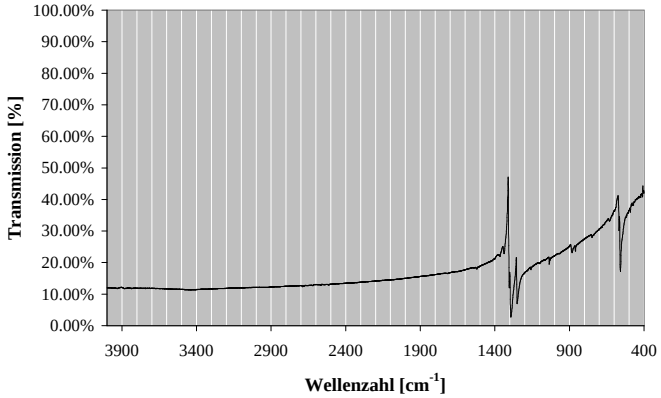


Abbildung 16.5.: IR Spektrum des Bromcal 86-6 B

16.5. IR-Spektroskopische Untersuchung des Bromcal 86-6 B

Das IR-Spektrum dieses Flammschutzmittels (Abbildung 16.5) weist eine, im Gegensatz zu den anderen untersuchten Produkten, völlig andere Struktur auf. Das HBB absorbiert sehr stark über den ganzen Messbereich. Lediglich unterhalb von 1330,0 cm^{-1} können einige Banden zur Identifizierung dieser Verbindung gemessen werden. Das erhaltene Spektrum wurde mit einem von Suzuki (Suzuki, 1976) aufgenommenen verglichen, wobei die Absorptionen bei 1292,3 cm^{-1}, 1035,3 cm^{-1}, 567,5 cm^{-1} und 558,1 cm^{-1} dem Literaturspektrum zugewiesen werden konnten.

16.6. Direkte Massenspektrometrie des Bromcal 86-6 B

Wie bei dem Bromcal 81-5 T, so ist auch bei diesem Flammschutmittel das direkte Massenspektrum durch die Zusammensetzung des Produktes, von der Hauptkomponente dominiert. Das Molekülion des HBB bei 546 m/z spaltet sukzessive Brom ab. Daraus ergeben sich die Fragmente bei 467 m/z, 388 m/z, 309 m/z, 230 m/z, 151 m/z und 72 m/z, bis zum unsubstituierten C_6-Ring. Im direkten Massenspektrum wurde ausßerdem noch ein $[M^{2+}]$-Ion bei 273 m/z auf, dass seinerseits durch die Abspaltung von Brom die Fragmente bei 196 m/z und 119 m/z ergibt.

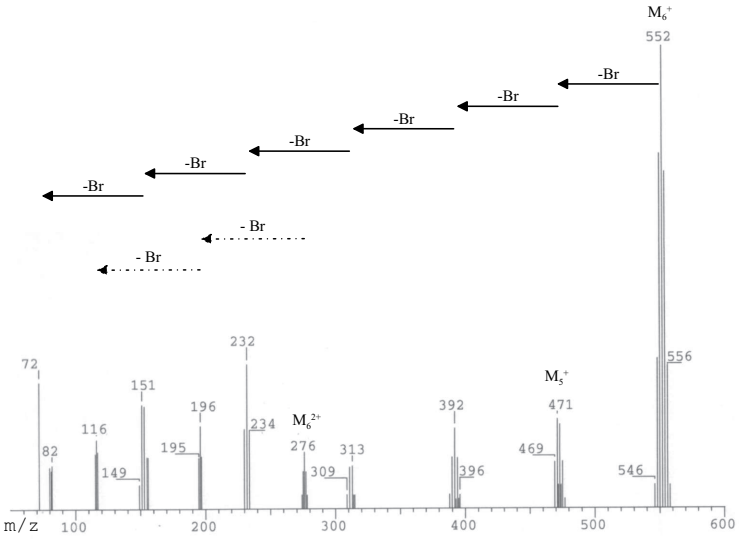


Abbildung 16.6.: Massenspektrum des Bromcals 86-6 B aus der direkten Massenspektrometrie. Tetrabrombenzol (TBB MW: 472,592 u) und Hexabrombenzols (HBB MW: 551,488 u)

16.7. Ökotoxikologische Daten des Hexabrombenzol – Bromcal 86-6 B

Aus Tests mit *Wistar Ratten*, denen in einer täglichen Diät Hexabrombenzol in Dosen von 60, 80 und 160 ppm über einen Zeitraum von 12 Wochen verabreicht wurde, konnten keine organverändernen Effekte beobachtet werden (Mendoza, 1977). Allerdings wurde in dieser Studie eine Induktion der Carboxylesterase bei allen Durchführungen festgestellt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden verschiedene Organe auf die Akkumulation von HBB getestet, wobei die höchsten Konzentrationen im Fettgewebe zu finden waren. Außerdem konnte die Verbindung noch in der Leber, im Gehirn, im Herzen, der Niere und in der Milz der getesteten weiblichen Ratten nachgewiesen werden. Bei der gleichen Spezies rief die Applikation von HBB eine Erhöhung des Cytochrom P450 Levels hervor (Franklin, 1983).
Ebenso konnte bei männlichen *Sprague Dawley Ratten* eine Induktion der Cytochrom C Reduktase bei einer täglichen Applikation von 400 $\frac{\text{mg}}{\text{kg}}$, während einer Dauer von 14 Tagen, nachgewiesen werden (Carlson, 1978). Dagegen konnte keine teratogene, fetotoxische oder maternale Toxizität in CD-1 Mäusen nachgewiesen werden (Courtney, 1984). Allerdings wiesen die in dieser Studie untersuchten Föten vergrößerte Nieren auf, wobei die Akkumulation der Verbindung im Gewebe gering war. Eine weitere Untersuchung zeigte, dass die biologische Halbwertszeit des HBB in Ratten in einem Bereich von 2,0 (Niere) bis 4,1 Tagen (Gehrirn), während der ersten Phase der Ausscheidung, und 5,2 (Niere) bis 7,3 Tagen (Fettgewebe), während der zweiten Phase der Excretion, aufweist. Hexabrombenzol wurde bereits 1988 in Japan in menschlichem Fettgewebe, durch eine Untersuchung mittels GC-MSD, in einem Konzentrationsbereich von 0,35 - 0,65 $\frac{\text{ng}}{\text{g}}$

nachgewiesen (Yamaguchi, 1988).
Der Eintrag dieser Verbindung in die Umwelt erfolgt durch *non-point*-Emission über dessen Verflüchtigung aus technischen Produkten, wie Kunststoffe, Papier und elektronischen Geräten, in denen HBB als Flammschutzmittel eingesetzt wird (Watanabe, 1986). Durch Hochtemperaturzersetzung anderer bromierter Flammschutzmittel, wie z.B. PBDE, ist auch eine Bildung von HBB auf diesem Wege denkbar (Buser, 1986).
Mit einem geschätzten K_{OC}-Wert von 48000 neigt Hexabrombenzol dazu an Partikel zu adsorbieren (Swann, 1983). Bei einer Henry-Konstante von $2,8 \cdot 10^{-5}$ $\frac{atm \cdot m^2}{mol}$ ist die Chemikalie in der Lage von nassen Böden bzw. Wasseroberflächen zu verdunsten und so in andere Kopartimente zu transformieren. Bei einem Dampfdruck von $1,6 \cdot 10^{-8}$ Torr liegt das HBB in der Atmosphäre ausschließlich Partikelgebunden vor und wird von dort über trockene Deposition ausgetragen (Lyman, 1985). Ein Austrag aus der Atmosphäre über Photolyse wird dagegen nicht erwartet, ebenso ein Abbau durch Hydrolyse oder Oxidation (Jaber, 1984).
Bezüglich der Bioakkumulationsfähigkeit gibt es wiedersprüchliche Untersuchungen. Zum einen konnte in Kurzzeitstudien mit einer Dauer von 4-16 Tagen keine Bioakkumulation des HBB in Fischen festgestellt werden (Opperhuizen, 1986; Zitko und Hutzinger, 1976), zum anderen wurde bei einer Langzeitstudie über 96 Tagen in Regenbogenforellen ein BCF von 1100 ermittelt (Oliver und Niimi, 1985).

17. Zusammenfassung

Die Ziele dieser Dissertation sind in zwei Teile aufzugliedern. Der erste Teil beschäftigte sich mit der Bestimmung von Organonitraten im Niederschlägen. Im zweiten Teil wurden Haupt- und Nebenkomponenten von technisch eingesetzten Flammschutzmitteln als mögliche Quellen für ein Auftreten in Umweltproben identifiziert und semiquantitativ erfasst.

Um die Organonitrate in Niederschlägen zu analysieren, war es zunächst Aufgabe ein geeignetes Analyseverfahren auszuarbeiten, durch das die verschiedenen Substanzgruppen (Alkylmono-, Alkyldi-, Ketoalkyl- und Hydroxyalkylnitrate) in wässriger Natur erfasst werden können. Zu diesem Zweck wurden zwei Verfahren eingesetzt, die für die Problemstellung geeignet erschienen und eine einfache und schnelle Aufarbeitung der Wasserproben ermöglichen. Die Ausarbeitung eines neuen Analyseverfahrens ist eine umfassende Aufgabe, bei der es vielfältige Einflussmöglichkeiten auf das System und somit auf dessen Effizienz gibt. Durch Variation verschiedener Parameter wurden die Verfahren auf die gegebene Problemstellung optimiert.

Das erste untersuchte Verfahren ist die Anreicherung der Organonitrate aus Wasser mittels Festphasenextraktion, mit der bereits im Bereich mittelflüchtiger Analyten sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Als Parameter zur Verfahrensoptimierung wurden verschiedene Phasenmaterialien, Elutionsmittel und Salzzusätze untersucht. Bei den beiden zur Verfügung stehenden Phasenmaterialien stellte sich für die Gruppen der Alkyldinitrate, Ketoalkylnitrate und Hydroxyalkylnitrate, LiChrolutEN® als besseres Phasenmaterial heraus. Lediglich bei den Alkylmononitraten konnten mit Chromabond HR-P, dem anderen untersuchten Phasenmaterial, geringfügig bessere Ergebnisse erzielt werden.
Als Elutionsmittel wurden Dichlormethan und Methanol untersucht. Methanol erwies sich in diesen Versuchen als wesentlich besser geeignet.
Als letztes wurde eine Verfahrensoptimierung durch Salzzusatz untersucht. Da aus vorherigen Arbeiten bekannt war, dass Na_2SO_4 auf Alkylmononitrate einen hohen Aussalzeffekt im Vergleich zu anderen untersuchten Salzen hat, wurden den Wiederfindungsproben verschieden hohe Salzkonzentrationen zugesetzt. Das Verteilungsgleichgewicht, das bei der Anreicherung der Analyten auf dem Phasenmaterial von zentraler Bedeutung ist, konnte durch Aussalzen nicht beeinflusst werden.

Als zweites Verfahren wurde die simultane Dampfphasenextraktion auf deren Eignung bezüglich der Problemstellung untersucht und optimiert. Dabei wurde die vorhandene Apparatur nach Nickerson und Likens modifiziert. Dadurch wurde eine Verringerung des Dampfvolumens und eine bessere Handhabung bei größeren Probevolumina erreicht. Da die Kühlwassertemperatur ebenfalls einen Einfluss auf die Verfahrenseffizienz hat, wurde sie auf -10 ℃ herabgesetzt. Eine quantitative Erfassung dieses Parameters wurde nicht durchgeführt.
Als Extraktionsmittel wurde Dichlormethan und Hexan untersucht. Diese Lösemittel eignen sich durch ihre Flüchtigkeit, die einerseits hoch genug ist, um den Probenextrakt unter möglichst schonenden Bedingungen durchführen zu können, zum anderen ist der Siedepunkt hoch genug, um diese Extraktionsmittel durch die verwendeten Intensivkühler effizient zu kondensieren. Da Dichlormethan beim Einengen der Proben nicht vollständig entfernt werden konnte, trat bei der anschließenden HRGC-ECD Analyse ein erhöhtes Untergrundsignal auf, welches die Quantifizierung erschwerte. Aus diesem Grund wurde bei den späteren Analysen Hexan als Extraktionsmittel verwendet.
Die Extraktion verläuft bei diesem Verfahren über die Dampfphase. Es wurde auch bei der simultanen Dampfphasenextrakion versucht, die Effizienz durch den Zusatz von Na_2SO_4 in verschiedenen Konzentrationen zu steigern. Es stellte sich heraus, dass bei allen untersuchten Salzkonzentrationen eine Verschlechterung der Extraktionsausbeute eintrat. Auf einen Salzzusatz bei den späteren Analysen wurde deshalb verzichtet.
Generell konnte festgestellt werden, dass sich die simultane Dampfphasenextraktion für die Organonitrate besser eignet, als die Festphasenextraktion. Für die Alkyldinitrate und Ketoalkylnitrate konnten gute Wiederfindungen erreicht werden. Für Alkylmononitrate stellte sich eine Diskriminierung der leichtflüchtigen Verbindungen heraus. Ab den Butylmononitraten konnten jedoch auch diese mit der SDE bestimmt werden. Die Hydroxyalkylnitrate zeigten ein sehr unterschiedliches Wiederfindungsmuster. Da diese Verbindungsklasse durch deren erhöhte Wasserlöslichkeit von besonderem Interesse in Niederschlagsanalysen sind, muss eine weitere Verbesserung des Verfahrens diesbezüglich durchgeführt werden.

Bei der Untersuchung von Regen- und Scheeschmelzwasserproben konnte das entwickelte Verfahren erfolgreich eingesetzt werden. Es zeigte sich, dass das Schneeschmelzwasser höhere Konzentrationen an Organonitraten aufweist, als Regenwasserproben. Dies wurde auf einen besonderen wash out Mechanismus nach dem Bergeron-Findeisen Prozess zurückgeführt.
Beim Vergleich von Regen-, Schnee- und Luftgehalten der Organonitrate konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Werte plausibel sind und die realen Verhältnisse wiedergeben. Durch den Vergleich über relative Konzentrationen, konnten besser vergleichbare Größen zur Bewertung der wash out Prozesse in der Atmosphäre erhalten werden. Die Berechnung von wash out Verhältnissen erwies sich, durch die Vielzahl der darauf Einfluss nehmenden Parameter, als unpraktikabel. Durch die Berechnung von relativen wash out Verhältnissen konnte eine Größe eingeführt werden, die eine unabhängige Berechnung und Bewertung ermöglicht.

Im zweiten Teil wurden 8 technische Gemische bromierter Flammschutzmittel auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Ökotoxikologie dieser Verbindungen steht zur Zeit im Mittelpunkt einer öffentlichen Diskussion. Ihr mögliches Auftreten in Umweltproben wird aktuell intensiv untersucht. Durch den Einsatz von HRGC-(EI)MSD, Kernresonanzspektroskopie, Elementar-Analyse, direkter Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie, konnten die Gemische identifiziert und quantifiziert werden. Die Kernresonanzspektroskopien lieferten zusammen mit der HRGC(EI)-MSD Daten, durch die der Großteil der in den technischen Produkten enthaltenen Verbindungen, auch strukturell eindeutig aufgeklärt werden konnten. Darüberhinaus konnten die Zusammensetzungen der Flammschutzmittel über die gaschromatographischen Daten quantitativ erfasst werden.
Bromcal 64-3 AE konnte durch diese Vorgehensweise als Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)ether identifiziert werden. In diesem Produkt konnten keine weiteren Bestandteile nachgewiesen werden.
Die einzige im Bromcal 66-8 enthaltene Verbindung konnte als Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether) bestimmt werden.
Die Analyse des Bromcal 67-4 TH ergab eine Zusammensetzung aus 5 Einzelverbindungen. Den Hauptbestandteil bildet das Tetrabromphtalsäureanhydrid mit 83,3 %. Die Nebenkomponenten wurden als Tribromphtalsäureanhydrid mit 6,7 % und drei Isomeren des Tribrom-tolyl-phtalsäureanhydrid identifiziert, die zusammen 10,0 % des Gemisches ausmachen.
In Bromcal 81-5 T wurden zwei Verbindungen analysiert. Der Hauptbestandteil konnte als Pentabromtoluol mit 97,2 % identifiziert werden. Der einzige Nebenbestandteil dieses Gemisches ist ein Tetrabromtoluol mit 2,8 %.
Bromcal 86-6 B besteht aus 0,6 % Pentabromtoluol und 99,4 % Hexabromtoluol.
Bromcal 58-4 BA konnte als Tetrabrombisphenol A ohne Nebenbestandteile identifiziert werden.
Im Bromcal 73-6 CD konnten die drei Nebenbestandteile als Tetrabromcyclododecene, die im Gemisch jeweils Anteile von 1,7 %, 2,5 % und 3,2 % haben, analysiert werden. Der Hauptbestandteil dieses bromierten Flammschutzmittels ist Hexabromcyclododecan mit 92,6 %.
Bromcal 79-8 DE besteht aus höher bromierten Diphenylethern. Im Einzelnen wurden ein Heptabromdiphenylether mit 6,6 %, drei Octabromdiphenylether mit jeweils 14,0 %, 1,8 %, 9,8 %, zwei Nonabromdiphenylether mit 37,1 % und 9,6 % und der Decabromdiphenylether mit 21,1 % identifiziert und quantifiziert.
Die letzten drei erwähnten Flammschutzmittel stellen die am meisten produzierten und damit auch eingesetzten Vertreter dieser Substanzklasse dar. Einige dieser Verbindungen konnten bereits in Umweltproben nachgewiesen werden. Bei anderen, wie z.B. im Falle des Decabromdiphenylether oder dem Hexabromcylododecan, ist deren Verbleib in der Umwelt noch ungeklärt. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten technischen Gemischen kann die eine weitere Aufklärung über die atmosphärischen Verteilungswege bzw. den Verbleib der bromierten Flammschutzmittel qualitativ und quantitativ weiterverfolgt werden.

A. Abkürzungsverzeichnis

ATBPE Allyl-(2,4,6-tribromphenyl)ether)

BCF Biokonzentrationsfaktor

BDE Bromdiphenylether

BFM bromierte Flammschutzmittel

BPA Bromphtalsäureanhydrid

cm Centimeter

DMSO Dimethylsulfoxid

ECD Electron Capture Detector

FD Filmdicke

FID Flammenionistationsdetektor

FSM Flammschutzmittel

g Gramm

h Stunde

HBB Hexabrombenzol

HBCD Hexabromcyclododecan

HPLC High Performance Liquid Chromatography

HRGC High Resolution Gaschromatography

Hz Hertz

ID Innendurchmesser

L Länge

l Liter

Lgn. Langenau

LSM Lösemittel

km Kilometer

m Meter

mbar Millibar

mg Milligramm

mm Millimeter

Min. Minuten

ml Milliliter

MSD Massenselektiver Detektor

μm Mikrometer

MW Molekulargewicht

N Nacht

NG Nachweisgrenze

NI Negative Ionisation

NIST National Institute of Standards and Technolgy

n.q. nicht quantifiziert

PBB Pentabrombenzol

PBDE Polybromierte Diphenylether

PBT Pentabromtoluol

PCB Polychlorierte Biphenyle

POP Persitent Organic Pollutants

ppm parts per million

RG Retentiongap

RRT Relative Retentionszeit

SDE simultane Dampfphasenextraktion

SIM Single Ion Monitoring

SPE Solid Phase Extraction
Festphasenextraktion

TADPE Tetrabrombisphenol A bis-(2,3-dibrompropylether)

T Tag

TBBPA Tetrabrombisphenol A

TBPA Tetrabromphtalsäureanhydrid

TBT Tetrabromtoluol

TMS Tetramethylsilan

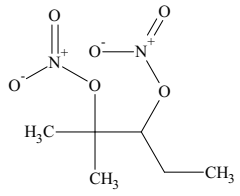
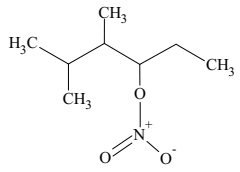
B. Kürzelnomenklatur der Organonitrate

Die Grundlage, der aus praktischen Gründen entworfenen Kürzelnomenklatur, bildet die Kettenlänge des dem Organonitrates zugrundeliegenden n-Alkangerüsts. Diese wird mit C[Kettenlänge] angegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass die Kettenlänge so gezählt wird, dass die Substituenten mit der größten Priorität (Ordnungszahl) die niedrigsten Positionszahlen erhalten.
Vor der Zahl der Kohlenstoffatome wird stets die Position der Nitratgruppe (n) angegeben.
Schließlich werden die Substituenten durch ein Kürzel siehe Tabelle B.1, geordet nach den folgenden Kriterien (E > M > O > OH > P) der Positionszahl der Nitrooxygruppe vorangestellt. Bei mehrfachem Auftreten eines Substituenten werden die verschiedenen Positionszahlen durch Kommata getrennt.

Kürzel	Entsprechung	Kürzel	Entsprechung	Kürzel	Entsprechung
M	Methylgruppe	E	Ethylgruppe	P	Propylgruppe
c	cis	t	trans	en	Doppelbindung
cy	cyclo	O	Oxogruppe	OH	Hydroxygruppe

Tabelle B.1.: Einige Kürzel der Organonitratkurznomenklatur

Um die Nomenklatur zu verdeutlichen sind in Tabelle B.2 einige Beispiele aufgeführt.

Kurzbezeichnung	Name	Strukturformel
2M2,3C5	2-Methyl-2,3-dinitrooxypentan	
2,3M4C6	2,3-Dimethyl-4-nitrooxyhexan	

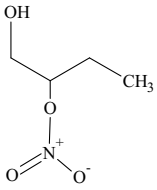
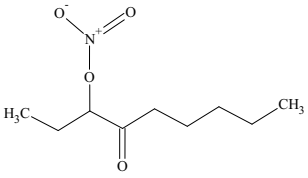
Kurzbezeichnung	Name	Strukturformel
1OH2C4	1-Hydroxy-2-nitrooxybutan	
4O3C9	4-Oxo-3-nitrooxynonan	

Tabelle B.2.: Beispiele zur Organonitratnomenklatur

C. NCI-Massenspektren der Organonitrate

In diesem Abschnitt werden die NCI-Massenspektren der verschiedenen Organonitratgruppen vorgestellt. Da die Spektren der Organonitratgruppen nahezu identisch sind, ist jeweils nur ein repräsentatives Spektrum einer Gruppe abgebildet.

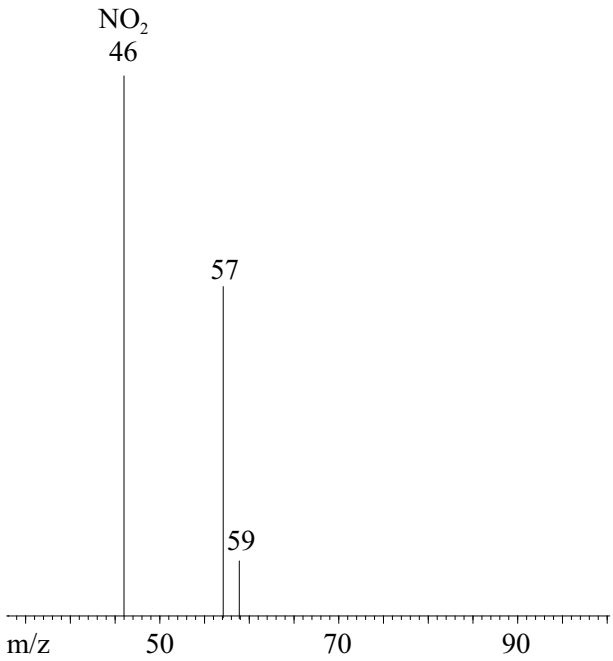


Abbildung C.1.: NCI Massenspektrum des 1C3 (1-Nitrooxypropan MW: 105,093 u)

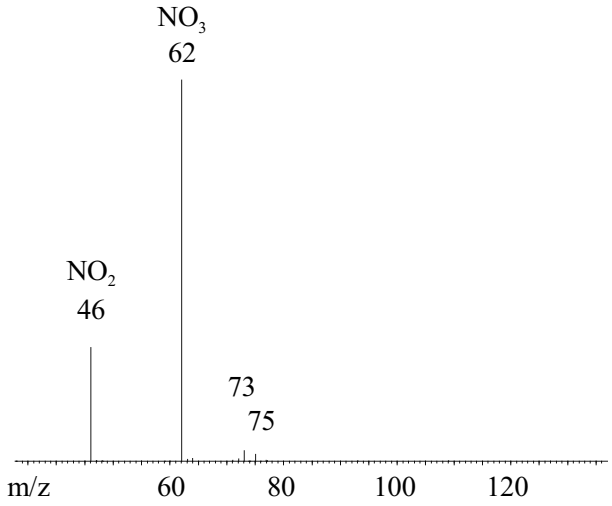


Abbildung C.2.: NCI Massenspektrum des 1,2C3 (1,2-Dinitrooxypropan MW: 166,090 u)

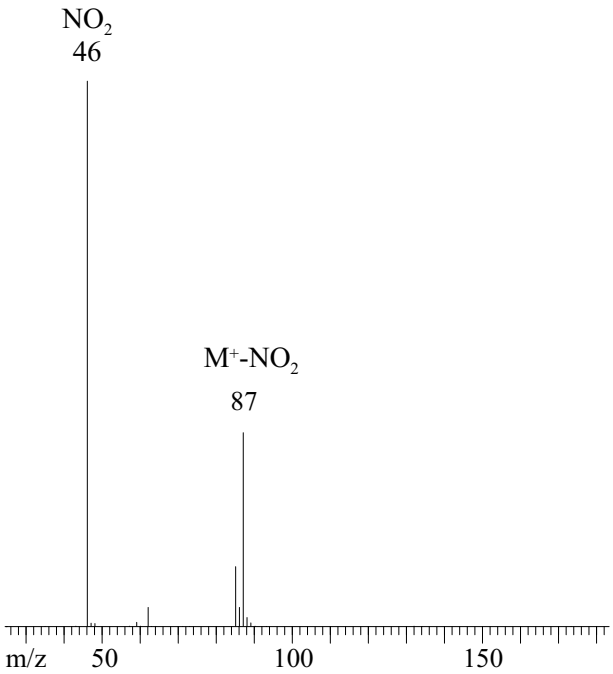


Abbildung C.3.: NCI Massenspektrum des 3O2C4 (2-Nitrooxy-3-Oxo-butan MW: 133,103 u)

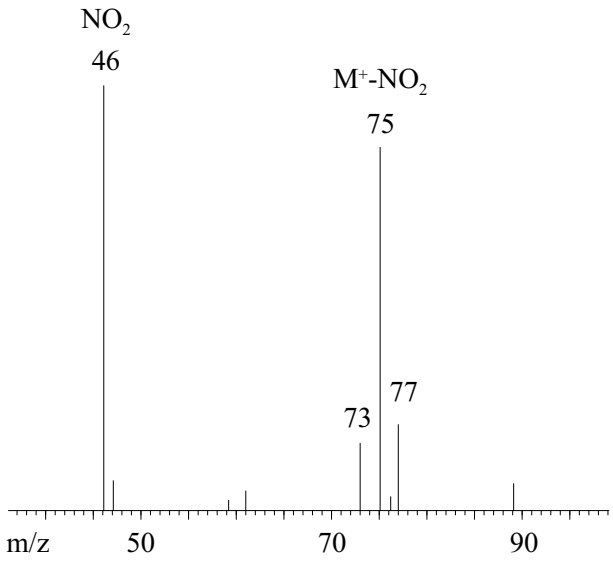


Abbildung C.4.: NCI Massenspektrum des 1OH2C3 (1-Hydroxy-2-Nitrooxy-propan MW: 121,092 u)

D. Henry-Konstanten und K_{GW}-Werte der Organonitrate

D.1. Alkylmononitrate

Alkylmononitrat	Henry-Konstante [Pa m^3 mol^{-1}]	K_{GW} [dimensionslos]
C2	57,1	0,023
1C3	93,0	0,038
1C4	117,4	0,047
1C5	185,6	0,075
1C6	274,4	0,111
2C3	122,8	0,050
2C4	156,0	0,063
2C5	206,7	0,083
3C5	205,0	0,083
2C6	390,7	0,158
3C6	457,9	0,185

Tabelle D.1.: Henry-Konstanten und Gas-Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{GW}) der Alkylmononitrate aus (Fischer, 1999)

D.2. Alkyldinitrate

α,ω-Homologe	Henry-Konstante [Pa m^3 mol^{-1}]	K_{GW}	1,2-Homologe	Henry-Konstante [Pa m^3 mol^{-1}]	K_{GW}
1,2C2	1,28	0,00052	1,2C2	1,28	0,00052
1,3C3	0,76	0,00031	1,2C3	3,12	0,00126
1,4C4	0,64	0,00026	1,2C4	4,85	0,00196
1,5C5	0,85	0,00034	1,2C5	7,57	0,00306
1,6C6	0,67	0,00027	1,2C6	10,41	0,00420
1,7C7	0,87	0,00035	—	—	—
1,8C8	1,28	0,00052	1,2C8	19,18	0,00774
1,10C10	2,35	0,00095	1,2C10	51,09	0,02062
		weitere Alkyldinitrate			
1,3C4	1,75	0,00071	t-1,2cyC6	1,94	0,00078
2,3C4	8,21	0,00331	c-1,2cyC6	0,79	0,00032
1,4C5	2,57	0,00104	t-1,3cyC6	1,46	0,00059
RR-2,4C5	4,64	0,00187	c-1,3cyC6	0,29	0,00012
RS-2,4C5	6,98	0,00282	t-1,2cyC7	1,14	0,00046
1,5C6	3,67	0,00148			
2,5C6	3,21	0,00130			

Tabelle D.2.: Henry-Konstanten und Gas-Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{GW}) der Alkyldinitrate aus (Fischer, 1999)

D.3. Ketoalkylnitrate

Ketoalkylnitrat	Henry-Konstante [Pa m^3 mol^{-1}]	K_{GW} [dimensionslos]
2O1C4	0,48	0,000193
2O3C4	1,42	0,000573
2O1C5	0,53	0,000214
2O3C5	2,55	0,001000
3O2C5	1,44	0,000581
2O1C6	1,63	0,000658
2O3C6	5,11	0,002000
3O2C6	2,28	0,000920
3O4C6	3,67	0,001000
2O1C7	2,67	0,001000
2O3C7	17,03	0,007000
4O3C7	3,05	0,001000
2O3C9	4,00	0,001000
5O4C9	13,58	0,006000

Tabelle D.3.: Henry-Konstanten und Gas-Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{GW}) der Ketoalkylnitrate aus (Weber, 1999)

D.4. Hydroxyalkylnitrate

Hydroxyalkylnitrat	Henry-Konstante [Pa m^3 mol^{-1}]	K_{GW} [dimensionslos]
1OH2C2	0,12	0,0000476
1OH2C3	0,13	0,0000516
2OH1C3	0,40	0,0001650
1OH2C4	0,21	0,0000835
2OH1C4	0,78	0,0000314
1OH2C5	0,18	0,0000718
2OH1C5	0,73	0,0002960
2OH3C5	0,55	0,0002230
3OH2C5	1,12	0,0004530
2OH3C6	0,33	0,0001000
3OH2C6	0,95	0,0003830
1OH2C7	1,54	0,0006200
2OH1C7	5,14	0,0002000
1OH2cyC5	0,04	0,0000161
2M5OH4C5	0,18	0,0000710
2M4OH5C5	0,39	0,0001570
2M4OH3C5	0,74	0,0002970

Tabelle D.4.: Henry-Konstanten und Gas-Wasser Verteilungskoeffizienten (K_{GW}) der Hydroxyalkylnitrate aus (Weber, 1999)

E. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Organonitrate bei der HRGC-(NCI)MSD

E.1. Alkylmononitrate

Alkylmononitrat	Nachweisgrenze [ng/l]	Bestimmungsgrenze [ng/l]
1C3	0,1	0,2
2C3	0,1	0,2
2M1C3	0,1	0,2
1C4	0,1	0,2
2M4C4	0,1	0,2
1C5	0,1	0,2
2C5	0,1	0,2
3C5	0,1	0,2
1C6	0,2	0,4
1C8	0,2	0,4

Tabelle E.1.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Monoyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD

E.2. Alkyldinitrate

Alkyldinitrate	**Nachweisgrenze [ng/l]**	**Bestimmungsgrenze [ng/l]**
1,2C3	0,1	0,2
1,3C3	0,1	0,2
1,2C4	0,1	0,2
1,3C4	0,1	0,2
1,4C4	0,1	0,2
2,3C4	0,1	0,2
1,4C5	0,1	0,2
1,2C5	0,1	0,2
(RR/SS)2,4C5	0,1	0,2
(RS/SR)2,4C5	0,1	0,2
1,2C6	0,1	0,2
2,5C6 (I)	0,1	0,2
2,5C6(II)	0,1	0,2

Tabelle E.2.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Alkyldinitrate durch HRGC-(NCI)MSD

E.3. Ketoalkylnitrate

Ketoalkylnitrate	Nachweisgrenze [ng/l]	Bestimmungsgrenze [ng/l]
3O2C3	0,5	1,0
3O2C4	0,3	0,6
2O3C5	0,2	0,4
3O2C5	0,2	0,4
2O3C6	0,2	0,4
3O2C6	0,2	0,4
4O3C6	0,5	1,0
2O3C7	0,4	0,8
3O2C7	0,4	0,8
3O4C7	0,4	0,8
4O3C7	0,2	0,4

Tabelle E.3.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Ketoalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD

E.4. Hydroxyalkylnitrate

Hydroxyalkylnitrat	Nachweisgrenze [ng/l]	Bestimmungsgrenze [ng/l]
2OH1C3	0,1	0,2
1OH2C4	0,1	0,2
2OH1C4	0,1	0,2
RS2OH3C4/1OH2C3	0,1	0,2
RR2OH3C4	0,1	0,2
1OH2CyC5	0,2	0,4
1OH2CyC6	0,2	0,4

Tabelle E.4.: Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Hydroxyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD

F. Niederschlagsproben — Gehalte und Probenahmebedingungen

F.1. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Regenwasserproben RW0401-RW0603 in ng/Liter ± 30 % relativ

Die Werte sind nicht bezüglich der Ausbeute bei der SPE korrigiert. Nicht plausible Werte sind mit einem Stern (*) markiert.

Organonitrat	RW0401	RW0501	RW0601	RW0602	RW0603
1C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2C3	n.q	<NG	<NG	<NG	<NG
1M1C3	n.q	<NG	<NG	<NG	<NG
1C4	<NG	<NG	<NG	0,3	<NG
2M4C4	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1C5	<NG	<NG	<NG	0,4	<NG
2C5	0,2	n.q	0,1	0,2	n.q
3C5	n.q	<NG	n.q	0,3	<NG
1C6	5,1	<NG	n.q	0,1	<NG
1C8	n.q	<NG	0,6	10,3	0,8
1,2C3	1,9	<NG	0,2	2,5	0,1
1,3C3	1,0	<NG	0,2	1,4	0,1
1,2C4	0,5	<NG	0,1	0,8	n.q.
1,3C4	5,5	<NG	0,3	4,4	0,1
1,4C4	1,8	n.q.	0,1	1,2	0,1
2,3C4	1,3	<NG	0,1	0,4	0,1
1,4C5	4,1	0,2	0,2	1,8	0,1
1,2C5	0,3	n.q.	n.q.	0,2	0,1
2,4C5(RR/SS)	1,5	0,1	0,1	0,7	0,1
2,4C5(RS/SR)	1,6	0,1	0,1	0,6	0,3
1,2C6	1,8	<NG	<NG	0,1	<NG
1,5C6	1,2	n.q	n.q.	0,3	0,1
2,5C6(I)	1,5	<NG	<NG	0,4	<NG

Organonitrat	RW0401	RW0501	RW0601	RW0602	RW0603
2,5C6(II)	1,0	<NG	<NG	0,2	<NG
3O2C3	n.q	<NG	<NG	<NG	<NG
3O2C4	0,7	<NG	<NG	<NG	<NG
2O3C5	19,6	<NG	0,5	2,8	0,8
3O2C5	4,9	<NG	n.q	2,1	1,7
2O3C6	25,0	n.q	6,3	24,4	6,0
3O2C6	1,7	<NG	n.q	1,0	0,5
4O3C6	10,2	<NG	1,3	3,1	<NG
2O3C7	9,8	<NG	n.q	1,0	<NG
3O2C7	4,3	<NG	1,3	1,1	0,9
3O4C7	14,8	<NG	n.q	1,7	2,0
4O3C7	7,9	<NG	n.q	n.q	1,2
2OH1C3	2,2	n.q.	0,2	n.q.	0,1
1OH2C4	2,3	0,6	<NG	<NG	<NG
2OH1C4	<NG	0,7	<NG	<NG	<NG
RS2OH3C4	2,0	n.q.	0,1	<NG	<NG
RR2OH3C4	0,3	<NG	n.q.	n.q.	<NG
1OH2CyC5	2,3	3,7	n.q.	<NG	n.q.
1OH2CyC6	7,1	15,3	0,5	1,71	0,5

Tabelle F.1.: Organonitratgehalte der Proben RW0401-RW0603. Gehalte in [ng/l].

[0]koeluiert mit 1OH2C3

F.2. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Regenwasserproben RW0604-RW0802 in ng/Liter ± 30 % relativ

Die Werte sind nicht bezüglich der Ausbeute bei der SPE korrigiert. Nicht plausible Werte sind mit einem Stern (*) markiert.

Organonitrat	RW0604	RW0605	RW0606	RW0801	RW0802
1C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1M1C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1C4	<NG	0,1	<NG	<NG	<NG
2M4C4	<NG	n.q	<NG	<NG	<NG
1C5	<NG	0,2	<NG	<NG	<NG
2C5	n.q	0,2	0,1	<NG	0,1
3C5	<NG	0,2	<NG	<NG	0,2
1C6	2,2	1,6	<NG	n.q	0,7
1C8	0,7	6,8	<NG	0,5	1,8
1,2C3	0,1	0,4	0,4	6,7	0,9
1,3C3	0,1	0,4	0,2	4,4	0,4
1,2C4	n.q.	0,1	0,1	2,0	0,2
1,3C4	0,1	1,2	0,7	15,1	1,1
1,4C4	0,1	0,3	0,2	4,1	0,4
2,3C4	0,1	0,3	0,1	2,6	0,3
1,4C5	0,1	1,2	0,6	6,5	1,1
1,2C5	n.q.	n.q.	n.q.	0,4	<NG
(RR/SS) 2,4C5	0,1	0,8	0,3	2,2	0,6
(RS/SR) 2,4C5	<NG	0,8	0,3	2,2	0,6
1,2C6	<NG	n.q.	<NG	392	<NG
1,5C6	<NG	0,3	0,3	0,7	0,3
2,5C6(I)	<NG	n.q.	<NG	1,6	0,1
2,5C6(II)	<NG	n.q.	<NG	0,4	n.q.
3O2C3	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
3O2C4	<NG	0,6	<NG	9,6	0,6
2O3C5	1,0	11,4	0,4	28,7	4,4
3O2C5	<NG	12,7	<NG	3,2	1,6
2O3C6	9,1	46,7	2,8	76,6	3,8
3O2C6	n.q	3,6	n.q	6,9	1,4
4O3C6	n.q	n.q	n.q	14,9	6,0
2O3C7	<NG	18,6	<NG	6,2	28,6
3O2C7	n.q	1,7	<NG	13,9	6,7
3O4C7	0,9	2,2	0,8	8,8	1,9

Organonitrat	RW0604	RW0605	RW0606	RW0801	RW0802
4O3C7	n.q	0,7	1,5	2,0	0,9
2OH1C3	n.q.	n.q.	n.q.	<NG	0,1
1OH2C4	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
2OH1C4	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
RS2OH3C4	<NG	n.q.	<NG	<NG	n.q.
RR2OH3C4	<NG	n.q.	<NG	<NG	<NG
1OH2CyC5	<NG	<NG	<NG	<NG	<NG
1OH2CyC6	0,5	0,7	0,6	0,9	0,6

Tabelle F.2.: Organonitratgehalte der Proben RW0604-RW0802. Gehalte in [ng/l].

F.3. Zusammenstellung der Organonitratgehalte der Schnee- und Regenwasserproben SW0101-RW0301 in ng/Liter ± 30 % relativ

Die Werte sind nicht bezüglich der Ausbeute bei der SPE korrigiert. Nicht plausible Werte sind mit einem Stern (*) markiert.

Organonitrat	SW0101	SW0102	SW0201	SW0301	RW0301
1C3	<NG	<NG	0,8	0,1	0,2
2C3	0,1	n.q	0,7	0,1	0,3
1M1C3	0,1	0,3	0,9	0,5	0,9
1C4	<NG	n.q	2,1	<NG	0,3
2M4C4	<NG	<NG	371	<NG	<NG
1C5	9,5	2,5	1,7	0,3	2,7
2C5	0,3	0,3	0,5	0,4	1,1
3C5	0,2	0,2	0,4	0,3	0,8
(1C6)*	211*	284*	1370*	219*	234*
1C8	<NG	n.q	7,8	5,8	<NG
1,2C3	0,7	0,2	0,8	0,6	0,4
1,3C3	0,2	0,2	0,6	0,4	0,4
1,2C4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
1,3C4	1,0	0,6	1,2	0,7	2,4
1,4C4	0,5	0,4	1,6	0,3	1,7
2,3C4	0,3	0,2	0,1	0,2	0,4
1,4C5	0,7	0,8	2,2	1,3	2,5
1,2C5	<NG	n.q.	n.q.	<NG	0,1

[0]koeluiert mit 1OH2C3

Organonitrat	SW0101	SW0102	SW0201	SW0301	RW0301
2,4C5(RR/SS)	0,2	0,5	0,3	0,4	0,4
2,4C5(RS/SR)	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4
1,2C6	0,4	0,4	3,7	0,4	0,6
1,5C6	0,4	0,4	1,2	0,5	0,5
2,5C6(I)	0,5	0,3	0,6	0,4	0,5
2,5C6(II)	0,2	0,1	0,5	0,5	0,4
3O2C3	n.q	n.q	<NG	n.q	<NG
3O2C4	6,4	1,4	15,3	4,5	11,5
2O3C5	172	188	7,5	843	286
3O2C5	2,8	3,1	5,2	1,8	4,4
2O3C6	29,4	13,2	141	10,9	28,0
3O2C6	4,4	1,8	0,5	0,7	0,6
4O3C6	11,8	4,2	6,0	6,1	2,9
2O3C7	3,2	1,1	2,2	4,5	1,7
3O2C7	9,1	9,8	9,3	12,2	8,7
3O4C7	6,2	4,3	13,1	8,4	1,7
4O3C7	3,3	n.q	6,9	9,4	1797
2OH1C3	0,7	0,2	1,2	2,2	0,2
1OH2C4	0,2	<NG	n.q.	9,7	n.q.
2OH1C4	<NG	<NG	378*	<NG	<NG
RS2OH3C4	0,2	<NG	0,2	4,7	0,2
RR2OH3C4	0,1	n.q.	0,3	1,1	0,1
1OH2CyC5	1,4	n.q.	0,4	10,3	0,4
1OH2CyC6	1,1	n.q.	0,5	35,5	<NG

Tabelle F.3.: Organonitratgehalte der Proben SW0101-RW0301. Gehalte in [ng/l].

[0]koeluiert mit 1OH2C3

F.4. Meteorologische Daten der Niederschlagsproben

Proben-name	Datum	Luftdruck [hPa]	Wetter	Wind Richtung	Wind Geschw. [km/h]	Temperaturen [°C] Tag	Temperaturen [°C] Nacht	Sonnenstunden	Verfahren	Zeit	Ort
SW0101	23.1.01	1009,7	gefr. Regen	SW	11	4,5	−0,8	5,0	SPE	N	Ulm
SW0201	25.2.01	1010,9	stark bew.	NE	7	−4,4	−3,7	7,1	SPE	N	Ulm
SW0301	2.3.01	1003,4	stark bew.	SW	11	1,6	−2,4	4,1	SPE	N	Ulm
RW0301	15.3.01	1009,4	Regen	SW	18	5,7	2,7	0,2	SPE	N	Ulm
RW0401	14.4.01	1026,9	leicht bew.	N	11	−0,2	−3,9	2,9	SPE	N	Ulm
RW0501	3.5.01	1005,1	leicht bew.	NNW	4	16,5	11,5	9,8	SDE	N	Ulm
RW0601	8.6.01	1012,5	stark bew.	SSW	7	12,2	10,7	0,0	SDE	T	Ulm
RW0602	13.6.01	1015,7	leicht bew.	N	7	15,1	9,1	10,7	SDE	T	Ulm
RW0603	15.6.01	1015,2	wolkig	S	7	16,8	9,2	9,1	SDE	T	Lgn.
RW0604	26.6.01	1020,5	leicht bew.	NNW	7	21,1	14,2	14,8	SDE	N	Ulm
RW0605	26.6.01	1020,5	leicht bew.	NNW	7	21,1	14,2	14,8	SDE	T	Lgn.
RW0606	27.6.01	1014,3	leicht bew.	S	4	19,9	14,1	8,8	SDE	T	Ulm
RW0801	2.8.01	1016,6	leicht bew.	NNW	7	23,7	15,7	12,1	SDE	N	Ulm
RW0802	16.8.01	1016,2	leicht bew.	SSW	14	22,8	16,8	11,2	SDE	N	Ulm

Tabelle F.4.: Probenparameter der Niederschlagsproben

G. Zusammensetzungen und Targetmassen der untersuchten Flammschutzmittel

In der linken Spalte sind die einzelnen Bromcal-Flammschutzmittel mit ihrem Handelsnamen und den identifizierten Verbindungen Aufgeführt. Die mittlere Spalte gibt das Target ion, die rechte Spalte das dazugehörige Qualifier ion an. Die jeweiligen Intensitäten sind in Klammern angegeben.

Flammschutzmittel	Targetion	Qualifierion
Bromcal 58-4 BA		
Tetrabromobisphenol A	512,735 m/z (100 %)	510,737 m/z (68 %)
Bromcal 64-3 AE		
2-Allyloxy-1,3,5-tribromobenzol	369,803 m/z (100 %)	371,801 m/z (98 %)
Bromcal 66-8		
Tetrabromobisphenol A bis-(2,3-dibromopropylether)	943,489 m/z (100 %)	941,487 m/z (81 %)
	742,611 m/z (100 %)	740,613 m/z (76 %)
Bromcal 67-4 TH		
Tribromphtalsäureanhydrid	339,756 m/z (100 %)	341,754 m/z (98 %)
Tetrabromphtalsäureanhydrid	419,664 m/z (100 %)	417,666 m/z (68 %)
Tribromtolyl-phtalsäureanhydrid	473,793 m/z (100 %)	475,791 m/z (99 %)

Flammschutzmittel	Targetion	Qualifierion
Bromcal 73-6 CD		
Tetrabromcyclododecen	320,968 m/z (100 %)	318,700 m/z (51 %)
Hexabromcyclododecan	560,728 m/z (100 %)	562,726 m/z (97 %)
Bromcal 79-8 DE		
Hepta-BDE	561,606 m/z (100 %)	563,604 m/z (98 %)
Octa-BDE	541,515 m/z (100 %)	639,517 m/z (77 %)
Nona-BDE	719,425 m/z (100 %)	721,423 m/z (98 %)
Deca-BDE	799,333 m/z (100 %)	797,336 m/z (82 %)
Bromcal 81-5 T		
Tetrabromotoluol	407,701 m/z (100 %)	405,703 m/z (69 %)
Pentabromotoluol	485,611 m/z (100 %)	487,609 m/z (98 %)
Bromcal 86-6 B		
Pentabromobenzol	471,595 m/z (100 %)	473,593 m/z (97 %)
Hexabromobenzol	551,503 m/z (100 %)	549,506 m/z (77 %)

Literaturverzeichnis

[Aguilar u. a. 1998] Aguilar, C. ; Penalver, S. ; Pocurull, E. ; Borrull, F. ; Marce, R. M.: Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples. In: *Journal of Chromatogrography A* 795 (1998), S. 105–115

[Ahlner u. a. 1991] Ahlner, J. ; Andersson, R. G. G. ; Torfgard, K. ; Axelsson, K. L.: Organic nitrate esters: Clinical use and mechanisms of actions. In: *Pharmacological Reviews* 43 (1991), S. 351–353

[Albermale 1995 1995] Albermale: *Saytex HBCD - SF*. 1995

[Aliwell und Jones 1998] Aliwell, S. R. ; Jones, R. L.: Measurements of tropospheric NO_3 at midlatitude. In: *Journal of Geophysical Research* 103 (1998), S. 5719–5727

[Allchin u. a. 2001] Allchin, C. R. ; Law, R. J. ; Morris, S.: Polybrominated diphenlyethers (PBDEs) in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. In: *Environmental Pollution* (2001), S. im Druck

[Östen Andersson und Blomkvist 1981] Andersson Östen ; Blomkvist, Gun: Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. In: *Chemosphere* 10 (1981), S. 1051–1060

[Atkinson 1990] Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. In: *Atmospheric Environment* 24A (1990), S. 1–41

[Atkinson 1991] Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO3 radicals with organic compounds. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 20 (1991), S. 459–507

[Atkinson und Aschmann 1994] Atkinson, R. ; Aschmann, S. M.: Products of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons: effect of NO2 concentration. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 26 (1994), S. 929–944

[Atkinson u. a. 1982a] Atkinson, R. ; Aschmann, S. M. ; Carter, W. P. L. ; Winer, A. M.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkyl nitrates at 299 ś 2 K. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 14 (1982), S. 919–926

[Atkinson u. a. 1984] Atkinson, R. ; Aschmann, S. M. ; Carter, W. P. L. ; Winer, A. M. ; Jr, J. N. P.: Formation of Alkyl Nitrates from the Reaction of Branched anc Cyclic Alkyl Peroxy Radicals with NO. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 16 (1984), S. 1085–1101

[Atkinson u. a. 1982b] Atkinson, R. ; Aschmann, S. M. ; Carter, W. P. L. ; Winer, A. M. ; Pitts, J. N.: Alkyl nitrates formation from the NOx-air photooxidations of C2- C8 n-alkanes. In: *The Journal of Physical Chemistry* 86 (1982), S. 4563–4569

[Atkinson u. a. 1987] Atkinson, R. ; Aschmann, S. M. ; Winer, A. M.: Alkyl nitrate formation from the reaction of a series of branched RO2-radicals with NO as a function of temperature and pressure. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 5 (1987), S. 91–102

[Atkinson u. a. 1983] Atkinson, R. ; Carter, W. P. L. ; Winer, A. M.: Effects of Temperature and Pressure on Alkyl Nitrate Yields in the NOx Photooxidations on n-Pentane and n-Heptane. In: *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), S. 2012–2018

[Atlas 1988] Atlas, E.: Evidence for > C3 alkyl nitrates in rural and remote atmospheres. In: *Nature* 331 (1988), S. 426–428

[Ballschmiter 1992] Ballschmiter, K.: Transport and fate of organic compounds in the global environment. In: *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 31 (1992), S. 487–515

[Ballschmiter und Zell 1980] Ballschmiter, K. ; Zell, M.: Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capollary Gas Chromatography. In: *Fresenius Z.Anal.Chem.* 302 (1980), S. 20–31

[Barnes u. a. 1990] Barnes, I. ; Bastian, V. ; Becker, K. H. ; Zhu, T.: Kinetics and products of the reactions of NO3 with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), S. 2413–2419

[Barnes u. a. 1993] Barnes, I. ; Becker, K. H. ; Zhu, T.: Near UV absorption spectra and photolysis products of difunctional organic nitrates possible importance as NOx reservoirs. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 17 (1993), S. 353–373

[Bayer AG 1995 1995] : *Bayer AG: Chemical Dossier on Tetrabrombisphenol A*. 1995

[Becker und Wirtz 1989] Becker, K. H. ; Wirtz, K.: Gas-phase reactions of alkyl nitrates with hydroxyl radicals under tropospheric conditions in comparison with photolysis. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 9 (1989), S. 419–433

[Bicci u. a. 1983] Bicci, C. ; A., D'Amato ; Nano, G. M. ; Frattini, C.: In: *Journal of Chromatogrography A* 279 (1983), S. 409–416

[Bidleman 1988] Bidleman, T. F.: Atmospheric process: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor particle partitioning. In: *Environmental Science and Technology* 22 (1988), S. 361–367

[Bleidner 1954] Bleidner, W. E.: In: *J.Agric Food Chem* 2 (1954), S. 476–479

[Boer u. a. 2000] Boer, Jakob D. ; Boer, Karin D. ; Boon, Jan P.: *The Handbook of Environmental Chemistry*. Kap. Polybrominated Biphenyls and Diphenylether, S. 62–92. Berlin : Springer Verlag, 2000

[Boer u. a. 1998] Boer, Jakob D. ; Wester, Peter G. ; Klamer, Hans J.: Do flame retardants threaten ocean life? In: *Nature* 394 (1998), S. 28–29

[Brockhaus 1987 1987] Jakubke, Hans-Dieter (Hrsg.) ; Jeschkeit, Hans (Hrsg.): *Chemie*. Bd. 5. Leipzig : Brockaus Verlag, 1987

[BSEF] BSEF: *How Flame Retardants Prevent Fire*. – URL `http://www.firesafety.org/FlameRetardants/index.htm`. – Zugriffsdatum: 2001

[BUA-Bericht Nr. 100 1993] Altstoffe (BUA), Beratergremium für umweltrelevante (Hrsg.): *OH-Radikale in der Troposphäre - Konzentrationen und Auswirkungen*. Bd. 100. Stuttgart : S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1993

[Buser 1986] Buser, Hans-Rudolf: In: *Environmental Science and Technology* 20 (1986), S. 404–408

[Carlson 1978] Carlson, G. P.: In: *Biochemical Pharmacology* 27 (1978), S. 361–363

[Carter und Atkinson 1989] Carter, W. P. L. ; Atkinson, R.: Alkyl nitrate formation from the atmospheric photooxidation of alkanes: a revised estimation method. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 8 (1989), S. 165–173

[Chamberlain 1953] Chamberlain, A. C.: Aspects of travel and deposition of aerosols and vapor clouds / HMSO. London, 1953 (R1261). – Forschungsbericht

[Class 1986] Class, T.: *Vorkommen und globale Verteilung von leichtflüchtigen C1-C4 Organohalogenverbindungen in den Umweltkompartimenten Luft und Wasser*, Universität Ulm, Dissertation, 1986

[Courtney 1984] Courtney, K. D.: In: *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 19 (1984), S. 83–94

[Darnerud und Thuvander 1998] Darnerud, P. O. ; Thuvander, A.: In: *Organohalogen Compounds* 35 (1998), S. 415–418

[DeCarlo 1973] DeCarlo, V.: In: *Annals of the New York Academy of Sciences* (1973), S. 678–681

[Dempster u. a. 1972] Dempster, A. B. ; Powell, D. B. ; Sheppard, N.: Vibrational spectroscopic studies o f internal rotation of symmetrical groups – II Internal rotation of the methyl group in pentahalogenotoluenes. In: *Spectrochimica Acta* 28A (1972), S. 103–109

[EBFRIP 2000 2000] Panel, EBFRIP European Brominated Flame Retardant I.: *Brominatd flame retardants - Response to FoE UK statement*. 2000

[EPA 1989 1989] : *Determination of the Biodegradability of Tetrabromobisphenol A in Soil Under Anaerobic Conditions*. 1989

[EPCOR 2001] EPCOR: *Apendix*. – URL `http://www.epcor.ca\-/NR/rdonlyres/\-11A97632-E635-41A3-86C4-2AE051E717%92\-/CR1AppendixB.pdf`. – Zugriffsdatum: 2001

[Fischer 1999] Fischer, R. G.: *Vorkommen und Umweltverhalten der C1–C10 organischen Nitrate in kontinentaler und mariner Luft*, Universität Ulm, Dissertation, 1999

[Flocke u. a. 1991] Flocke, F. ; VolzThomas, A. ; Kley, D.: Measurements of alkyl nitrates in rural and polluted air masses. In: *Atmos.Env.A* 25 (1991), S. 1951–1960

[Franke 1994] Franke, C.: In: *Chemosphere* 29 (1994), S. 1501–1514

[Franklin 1983] Franklin, R. B.: In: *Journal of Toxicology and Environmental Health* 12 (1983), S. 223–234

[Fraser u. a. 1997] Fraser, M. P. ; Cass, G. R. ; Simoneit, B. R. T. ; Rasmussen, R. A.: Air quality model evaluation data for organics .4. c-2-c-36 non- aromatic hydrocarbons. In: *Environmental Science and Technology* 31 (1997), S. 2356–2367

[Förstermann 1994] Förstermann, U.: Stickoxid (NO): Umweltgift und körpereigener Botenstoff. In: *Biologie in unserer Zeit* 24 (1994), S. 62–69

[Gerhartz 1985] Gerhartz, W.: *Ullmann's Enxyclopedia of Industrial Chemistry*. Bd. 5. S. 417–418. Deerfield Beach : VCH, 1985

[Giraud u. a. 1997] Giraud, D. ; Ventura, A. ; Camel, V. ; Bermond, A. ; Arpino, P.: Determination of traces of pesticides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography ionspray mass spectrometry. In: *Journal of Chromatogrography A* 777 (1997), S. 115–125

[Hardell u. a. 1998] Hardell, L. ; Lindstrom, G. ; Bavel, B. van ; Wingfors, H. ; Sundelin, E. ; Liljegren, G.: Concentrations of the Flame Retardant 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether in Human Adipose Tissue in Swedish Persons and the Risk for Non-Hodgin's Lymphoma. In: *Oncology Research* 10 (1998), S. 429–432

[Hardy und Smith 1999] Hardy, M. L. ; Smith, R. L.: In: *Division Environmental Chemistry ACS* 39 (1999), S. 191–194

[Hauff 1994] Hauff, K.: *Analytik und Vorkommen leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe und Alkylnitrate in unbelasteten Wässern*, Univerität Ulm, Dissertation, 1994

[HHS 1986] : *Toxicology and carcinogenesis studies of decabromodiphenyl oxide (CAS No. 1163-19-5) in F344/N rats and B6C3F1 mice (feed studies).* US Department of Health and Human Services

[Hjorth u. a. 1990] Hjorth, J. ; Lohse, C. ; Nielsen, O. J. ; Skov, H. ; Restelli, G.: Products and mechanisms of the gas-phase reactions between NO3 and a series of alkenes. In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), S. 7494–7500

[Huber 1997] Huber, S.: *Selektivität und Nachweisvermögen der GC-MS Analytik in der organischen Spurenanalyse*, Universität Ulm, Diplomarbeit, 1997

[Huber und Ballschmiter 2001] Huber, S. ; Ballschmiter, K.: Analysis of five technical mixtures of brominated flame retardants. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 371 (2001), S. 882–890

[Huber und Ballschmiter 2002a] Huber, S. ; Ballschmiter, K.: Characterization of Technical Mixtures of brominated flame retardants I – Bromcal 64-3 AE, 66-8, 67-4 TH, 81-5 T and 86-6 B. In: *Chemosphere* eingereicht (2002)

[Huber und Ballschmiter 2002b] Huber, S. ; Ballschmiter, K.: Characterization of Technical Mixtures of brominated flame retardants II – Bromcal 54-4 BA, 73-6 CD AND 79-8 DE. In: *Chemosphere* eingereicht (2002)

[Huff u. a. 1989] Huff, J. E. ; Eustis, S. L. ; Haseman, J. K.: In: *Cancer Metastasis* 8 (1989), S. 1–4

[Hutzinger und Sundstrom 1976] Hutzinger, O. ; Sundstrom, G.: Envioronmental chemistry of flame retardants Part I. - Introduction and principles. In: *Chemosphere* 1 (1976), S. 3–10

[Ioffe 1984] Ioffe, B. V.: *Head-Space Analysis and Related Methods in Gas Chromatography.* New York : J. Wiley & Sons, 1984

[IUCLID] IUCLID / International Uniform Chemical Information Database. – Forschungsbericht

[Jaber 1984] Jaber, H. M.: *Data Acquisition for Environmental Transport and Fate Screening for compounds of Interest to the Office of Solid Waste.* SRI International, 1984

[Jansson u. a. 1993] Jansson, B. ; Andersson, R. ; Asplund, L. ; Litzen, K. ; Nylund, K. ; Sellstrom, U. ; Uvemo, U.-B. ; Wahlberg, C. ; Wideqvist, U. ; Odsjö, T. ; Olsson, M.: In: *Enviromental Toxicology and Chemistry* 12 (1993), S. 1163–1165

[Jeffries] Jeffries, H. E.: *Composition, chemistry and climate of the atmosphere*

[Jonsson 1985] Jonsson, A.: *Sampling and gas chromatographic analysis of volatile organic air pollutants*, University of Stockholm, Schweden, Dissertation, 1985

[Jonsson u. a. 1979] Jonsson, A. ; Berg, S. ; Bertilsson, B. M.: In: *Chemosphere* 11 (1979), S. 831–841

[Jonsson und Bertilsson 1982] Jonsson, A. ; Bertilsson, B. M.: In: *Environmental Science and Technology* 16 (1982), S. 106–110

[Junge 1977] Junge, C. E.: *Fate of Pollutants in the Air and Water Environment Part 1.* Kap. Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants, S. 1–25. New York : John Wiley & Sons, 1977

[Kames und Schurath 1992] Kames, J. ; Schurath, U.: Alkyl nitrates and bifunctional nitrates of atmospheric interest -henry law constants and their temperature dependencies. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 15 (1992), S. 79–95

[Kastler 1999] Kastler, J.: *Analytik, Massenspektrometrie und Vorkommen multifunktioneller Alkylnitrate in belasteter und unbelasteter Atmosphäre*, Uni Ulm, Dissertation, 1999

[Kawano und Tatsukawa 1993] Kawano, Isao Watanabe M. ; Tatsukawa, R.: Consumption trend and environmental research on brominated flame retardants in Japan and the formation of polyhalogenated dibenzofurans at the metal reclamation factory. (1993)

[Kemmlein 2000] Kemmlein, S.: *Polybromierte Flammschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Balastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente*, TU Berlin, Dissertation, 2000

[Kirschmer 1983] Kirschmer, P.: *Bestimmung der Halogenkohlenwasserstoffe C1ŰC6 in unbelasteter Troposphäre mittels adsorptiver Anreicherung und thermischer Desorption*, Universität Ulm, Dissertation, 1983

[Koerner u. a. 1998] Koerner, W. ; Schuller, W. ; Bartsch, H. ; Zwirner, M. ; Hagenmaier, H.: Validation and application of a rapid assay for assessing the estrogenic potency of halogenated phenolic chemicals. In: *Chemosphere* 37 (1998), S. 2395–2407

[Krupcik u. a. 1993] Krupcik, J. ; Kocan, A. ; Petrik, J. ; Leclerq, P. A. ; K., Ballschmiter: Reference Standards for Quantitative Trace Analysis of PCB's by GC. Technical PCB Formulations for the Calibration of ECD and MSD Responses. In: *Chromatographia* 35 (1993), S. 410–418

[Leisewitz u. a. 2001] Leisewitz, A. ; Kruse, H. ; Schramm, E.: Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. (2001)

[Levy 1971] Levy, H.: Normal Atmosphere: Large Radical and Formaldeyde Concentrations Predicted. In: *Science* 173 (1971), S. 141–143

[Lindstrom u. a. 1998] Lindstrom, G. ; Hardell, L. ; Bavel, B. van ; Wingfors, H. ; Sundelin, E. ; Liljegren, G. ; Linholm, P.: In: *Organohalogen Compounds* 35 (1998), S. 341–343

[Lindstrom u. a. 1997] Lindstrom, G. ; VanBavel, B. ; Hardell, L. ; Liljegren, G.: Identification of the flame retardants polybrominated diphenyl ethers in adipose tissue from patients with non-hodgkin's lymphoma in Sweden. In: *Oncol.Rep.* 4 (1997), S. 999–1000

[Lobert u. a. 1990] Lobert, J. M. ; Scharffe, D. H. ; Hao, W. M. ; Crutzen, P. J.: Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases. In: *Nature* 346 (1990), S. 552–554

[Luke und Dickerson 1988] Luke, W. T. ; Dickerson, R. R.: Direct measurements of the photolysis rate coefficient of ethyl nitrate. In: *Geophysical Research Letters* 15 (1988), S. 1181–1184

[Luxenhofer 1994] Luxenhofer, O.: *Chemie, Analytik und atmosphärisches Vorkommen der C3-C26 Alkylnitrate*, Universität Ulm, Dissertation, 1994

[Lyman 1985] Lyman, W. J.: *Environmental Exposure From Chemicals Vol. I.* S. 31–32. Boca Raton : CRC Press, 1985

[MacGregor und Friedman 1977] MacGregor, J. T. ; Friedman, M.: In: *Mutation Research* 56 (1977), S. 81–82

[Mattsson 1975] Mattsson, P. E.: Identification of Flame Retardant Pentabromotoluene in Sewage Sludge. In: *Journal of Chromatography* 111 (1975), S. 209–212

[Meier und Zeeh 1991] Meier, M. Hesse H. ; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. (1991), S. 154–158

[Meironyte u. a. 1998] Meironyte, D. ; Bergmann, Ake ; Noren, K.: In: *Organohalogen Compounds* 35 (1998), S. 387–395

[Mendoza 1977] Mendoza, C. E.: In: *Toxicol.Appl.Pharmacol.* 41 (1977), S. 127–130

[Merck 2000] MERCK: *Der Laborkatalog Merck.* 2000

[Meylan und Howard 1991] MEYLAN, W. M. ; HOWARD, P. H.: Bond contribution mehtod for estimating Henry's Law Constants. In: *Enviromental Toxicology and Chemistry* 10 (1991), S. 1283–1293

[Meylan u. a. 1992] MEYLAN, W. M. ; HOWARD, P. H. ; BOETHING, R. S.: Molecular Topology/Fragment Contribution Method for Predicting Soil Sorption Coefficients. In: *Environmental Science and Technology* 26 (1992), S. 1560–1567

[MITI 1992 1992] : *Biodegradation and Bioaccumulation Data of Existing Chemicals Based on the CSCL Japan.* 1992

[Mortelmans 1986] MORTELMANS, K.: In: *Environmental Mutagenesis* 8 (1986), S. 1–119

[National Chemicals Inspectrorate 1999] : *Hexabromocyclododecane — Risk Assessment.* National Chemicals Inspectorate — Solna/Schweden

[NERID 2001]

[Neuper 2001 2001] NEUPER, Malte: *Niederschlagsarten.* 2001. – URL `http://www.mondorf-wetter.de/wetter/n_arten.htm`

[Nickerson und Likens 1964] NICKERSON, G. B. ; LIKENS, S. T.: In: *Am Soc Brewing Chemists Proc* (1964), S. 5–13

[Nielsen u. a. 1991] NIELSEN, O. J. ; SIDEBOTTOM, H. W. ; DONLON, M.: An absolute and relative-rate study of the gas-phase reaction of OH radicals and Cl atoms with n-alkyl nitrates. In: *Chemical Physical Letters* 178 (1991), S. 163–170

[NIOSH 1983] NIOSH: *NOES Survey 1981-1983.* 1983

[Norris u. a. 1975] NORRIS, J. M. ; KOCIBA, R. J. ; SCHWETS, B. A. ; ROSE, J. Q. ; HUMISTON, C. G. ; JEWETT, G. L. ; GEHRING, P. J. ; MAILHES, J. B.: In: *Environmental Health Perspectives* 11 (1975), S. 153–165

[Norstrom u. a. 1976] NORSTROM, Ake ; ANDERSSON, Kurt ; RAPPE, Christoffer: Major compomemts of some brominated aromatics used as flame retardants. In: *Chemosphere* 4 (1976), S. 255–261

[Nunez u. a. 1984] NUNEZ, A. J. ; BEMELMANS, J. M. H. ; MAARSE, H.: In: *Chromatographia* 18 (1984), S. 153–158

[Oliver und Niimi 1985] OLIVER, B. G. ; NIIMI, A. J.: In: *Environmental Science and Technology* 19 (1985), S. 842–849

[Opperhuizen 1986] OPPERHUIZEN, A.: In: *Aquatic Tox Environ Fate* 9 (1986), S. 305–315

[Pankow 1987] Pankow, J. F.: Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. In: *Atmospheric Environment* 21 (1987), S. 2275–2283

[Parrilla und Vidal 1997] Parrilla, P. ; Vidal, J. L. M.: Determination of pesticide residues in water using LLE or SPE and HPLC/DAD detection. In: *Anal Lett* 30 (1997), S. 1719–1738

[Patt 1991] Patt, V.: Spectroscopic measurements of free radicals (OH, NO3) in the atmosphere. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 340 (1991), S. 633–667

[Pfiefer 1997] Pfiefer, S.: Bromine - flame retardants drive demand. In: *Chemical Week* 159 (1997), S. 35–35

[Puig u. a. 1997] Puig, D. ; Silgoner, I. ; Grasserbauer, M. ; Barcelo, D.: Part-per-trillion level determination of priority methyl, nitro-, and chlorophenols in river water samples by automated on-line liquid/solid extraction followed by liquid chromatography mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization and ion spray interfaces. In: *Anal Chem* 69 (1997), S. 2756–2761

[Renner 2000] Renner, Rebecca: What Fate for Brominated Flame Retardants? In: *Environmental Science and Technology* (2000), S. 223 A–226 A

[Roberts 1990] Roberts, J. M.: The atmospheric chemistry of organic nitrates. In: *Atmos.Env.A.* 24 (1990), S. 243–287

[Roberts und Fajer 1989] Roberts, J. M. ; Fajer, R. W.: UV-absorption cross sections of organic nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes. In: *Environmental Science and Technology* 23 (1989), S. 945–951

[Scheringer 1997] Scheringer, M.: Persistence and spatial range as endpoints of an exposure-based assessment of organic chemicals. In: *Environmental Science and Technology* 30 (1997), S. 1652–1659

[Schimmel u. a.] Schimmel, H. ; Schmid, B. ; Bacher, R. ; Ballschmiter, K.: Molar Response of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans by Mass Spectrometric Detector. In: *Anal. Chem.*

[Schneider 1996] Schneider, M.: *Analytik der C1-C15 Alkylnitrate und ihr globales Vorkommen als Komponenten der Atmosphärenchemie in kontinentaler und mariner Luft beider Hemisphären*, Universität Ulm, Dissertation, 1996

[Schreitmüller 1994] Schreitmüller, J.: *Verteilung schwerflüchtiger Organohalogenverbindungen in der Troposphäre und Hydrosphäre des Atlantischen Ozeans*, Universität Ulm, Dissertation, 1994

[Schultz u. a. 1977] Schultz, T. H. ; Flath, R. A. ; Mon, T. R.: In: *J Agric Food Chem* 25 (1977), S. 446–449

[Seidel und Lindner 1993] Seidel, V. ; Lindner, W.: Universal sample enrichment technique for organochlorine pesticides in environmental and biological samples using a redesigned simultaneous steam distillation solvent extraction apparatus. In: *Analytical Chemistry* 65 (1993), S. 3677–3683

[Seinsfeld und Spyros 1997] Seinsfeld, J. H. ; Spyros, N. P.: Kap. Wet Deposition, S. 997–1074. In: *Atmospheric Chemistry and Physics*. New York : Wiley-Interscience, 1997

[Sellstrom 1996] Sellstrom, U.: *Polybrominated Diphenyl Ethers in the Swedish environment.*, Stockholm University, Dissertation, 1996

[Sellstrom u. a. 1990] Sellstrom, U. ; Jansson, B. ; Jonsson, P. ; Nylund, K. ; Odsjö, T. ; Olsson, M.: In: *Organohalogen Compounds* 2 (1990), S. 357–361

[Sellstrom u. a. 1993] Sellstrom, Ulla ; Jansson, Bo ; Kierkegaard, Amelie ; Wit, Cyntia de: Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish enviroment. In: *Chemosphere* 26 (1993), S. 1703–1718

[Sellstrom u. a. 1998] Sellstrom, Ulla ; Kierkegaard, Amelie ; Wit, Cyntia de ; Jansson, Bo: Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish river. In: *Enviromental Toxicology and Chemistry* 17 (1998), S. 1065–1072

[Shepson u. a. 1996] Shepson, P. B. ; Mackay, E. ; Muthuramu, K.: Henrys law constants and removal processes for several atmospheric beta-hydroxy alkyl nitrates. In: *Environmental Science and Technology* 30 (1996), S. 3618–3623

[Sigma-Aldrich 1998] : *Guide to Solid Phase Extraction*. Sigma-Aldrich. – URL `http://info.sial.com\-/Graphics\-/Supelco/objects/4600/4538.pdf`. – Zugriffsdatum: 1998

[Steingiser 1972] Steingiser, S.: In: *J.Fire & Flammability* (1972), S. 238–239

[Stephens 1969] Stephens, E. R.: The formation, reactions and properties of peroxyacetylnitrates (PANs) in photochemical air pollution. In: *Adv.Environ.Sci.Technol.* 1 (1969), S. 119–147

[Sundström und Hutzinger 1976] Sundström, G. ; Hutzinger, O.: Environmental chemistry of flame retardants V. The composition of Bromcal 70-5 DE - a pentabromodiphenyl ether preparation. In: *Chemosphere* 3 (1976), S. 187–190

[Suzuki 1976] Suzuki, M.: Vibrational spectra of hexabromobenzene and hexaiodobenzene. In: *Spectrochimica Acta* 33A (1976), S. 921–927

[Swann 1983] Swann, R. L.: In: *Res.Rev.* 85 (1983), S. 17–28

[Szymanska u. a. 1999] Szymanska, J. A. ; Piotrowsky, J. K. ; Frydrych, B.: Hepatotoxicity of tetrabromobisphenol-A: effects of repeated dosage in rats. In: *Toxicology* 142 (1999), S. 87–95

[Talukdar u. a. 1997] Talukdar, R. K. ; Burkholder, J. B. ; Hunter, M. ; Gilles, M. K. ; Roberts, J. M. ; Ravishankara, A. R.: Atmospheric fate of several alkyl nitrates: Part 2 UV absorption cross-sections and photodissoziation quantum yields. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transition* 93 (1997), S. 2797–2805

[Thies u. a. 1998] Thies, J. ; Neupert, M. ; Pump, W.: Tetrabromobisphenol A (TBBA), its derivatives and their flame retarded (FR) polymers -Content of polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBBD) and dibenzofurans (PBDF) - PBDD/F formation under processing and smouldering (Worst Case) conditions. In: *Chemosphere* 20 (1998), S. 1921–1928

[Thompson u. a. 1979] Thompson, C. R. ; Kats, G. ; Lennox, R. W.: Phytotoxicity of air pollutants formed by high explosive production. In: *Environmental Science and Technology* 13 (1979), S. 1263–1268

[Tomiska 2001] Tomiska, Josef: *Knudsen*. 2001. – URL `http://www.univie.ac.at/tomiska/f1-knudsen.html\#massloss`

[Toxnet HBCD 2001] : *1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecane*. – URL `http://www.toxnet.com`. – Zugriffsdatum: 2001

[Toxnet TBBPA 2001] : *TBBPA – Tetrabromobisphenol A*. – URL `http://toxnet.nlm.nih.gov`. – Zugriffsdatum: 2001

[Turberg u. a. 1990] Turberg, M. P. ; Giolando, D. M. ; Tilt, C. ; Soper, T. ; Mason, S. ; Davies, M. ; Klingensmith, P. ; Takacs, G. A.: Atmospheric photochemistry of alkyl nitrates. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 51 (1990), S. 281–292

[Universität 2001] Universität, Salzburg: *Distribution Pattern of Pollutants*. 2001. – URL `http://www.sbg.ac.at\-/ipk/avstudio/pierofun\-/transcript\-/schadstoff.%pdf`

[Verma u. a. 1997] Verma, K. K. ; Louter, A. J. H. ; Jain, A. ; Pocurull, E. ; Vreuls, J. J. ; Brinkman, U. A. T.: On-line solid-phase extraction-gas chromatography ion trap tandem mass spectrometric detection for the nanogram per liter analysis of trace pollutants in aqueous samples. In: *Chromatographia* 44 (1997), S. 372–380

[Viskolcz u. a. 1997] Viskolcz, B. ; Lendvay, G. ; Seres, L.: Ab initio barrier heights and branching ratios of isomerization reactions of a branched alkyl radical. In: *The Journal of Physical Chemistry* 101 (1997), S. 7119–7127

[Wang und Lee 1998] Wang, Y. ; Lee, H. K.: Determination of chlorobenzenes in water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. In: *Journal of Chromatogrography A* 803 (1998), S. 219–225

[Watanabe 1986] Watanabe, Isao: In: *Bull.Environ.Contam.Toxicol.* 36 (1986), S. 778–784

[Watanabe u. a. 1995] Watanabe, Isao ; Kashimoto, T. ; Tatsukawa, R.: In: *Organohalogen Compounds* 24 (1995), S. 337–338

[Weaver u. a. 1996] Weaver, A. ; Solomon, S. ; Sanders, R. W. ; Arpag, K. ; Miller, H. L. jr.: Atmospheric NO3 5. Off-axis measurements at sunrise: Estimates of tropospheric NO3 at 40ŕN. In: *Journal of Geophysical Research* 101 (1996), S. 18,605–18,612

[Weber 1999] Weber, Ingo: *Bestimmung umweltrelevanter Verteilungskonstanten polarer Alkylnitrate mittels HPLC und HRGC*, Universität Ulm, Diplomarbeit, 1999

[Wedler 1997] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie.* Weinheim : VCH, 1997

[Werner 1998] Werner, G.: *Analytik und Vorkommen mehrfunktioneller Alkylnitrate*, Universität Ulm, Magisterarbeit, 1998

[WHO 1994] WHO: *Brominated Diphenylethers - Environmental Health Criteria.* 1994

[WHO 1995] WHO: *ICPS (International Programme on Chemical Safety).* 1995

[Wiedmann 1995] Wiedmann, T: *Analytische Untersuchungen zur Bildung von polychlorierten Arenen und Heteroarenen in Verbrennungsprozessen*, Universität Ulm, Dissertation, 1995

[Wit 1999] Wit, C. A. D.: Brominated flame retardants in the environment - an overview. In: *Organohalogen Compounds* 40 (1999), S. 329–332

[Wittlinger 1988] Wittlinger, R.: *Herkunft, Vorkommen und Verbleib von wenig flüchtigen Organohalogenen in der unteren Troposphäre*, Universität Ulm, Dissertation, 1988

[Yamaguchi 1988] Yamaguchi: In: *Chemosphere* 17 (1988), S. 703–707

[Zeiger 1987] Zeiger, E.: In: *Environmental Mutagenesis* 9 (1987), S. 1–110

[Zhu und Kellis 1997] Zhu, L. ; Kellis, D.: Temperature dependence of the UV absorption cross section and photodissoziation products of C3-C5 alkyl nitrates. In: *Chemical Physical Letters* 278 (1997), S. 41–48

[Zhu u. a. 1991] Zhu, T. ; Barnes, I. ; Becker, K. H.: Relative-rate study of the gas-phase reaction of hydroxy radicals with difunctional organic nitrates at 298 K and atmospheric pressure. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 13 (1991), S. 301–311

[ZIT 2001] : *Wasserkreislauf*. ZIT - Zentrum für Interdisziplinäre Technikforschung - Technische Universität Darmsadt. – URL `http://zit1.zit.tu-darmstadt.de\-/lehre\-/umweltwissenschaften\-/wasser%kreislauf/kap08.html`. – Zugriffsdatum: 2001

[Zitko 1977] Zitko, V.: Uptake & Excretion of chlorinated & brominated Hydrocarbons by Fish. In: *Tech Rep- Fish Mar Serv* 737 (1977), S. 14–25

[Zitko und Carson 1977] Zitko, V. ; Carson, W. G.: Uptake & Excretion of chlorinaded Diphenyl Ether & Brominated Toluenes by Fish. In: *Chemosphere* 6 (1977), S. 293–298

[Zitko und Hutzinger 1976] Zitko, V. ; Hutzinger, O.: In: *Bull.Environ.Contam.Toxicol.* 16 (1976), 665–673 S

[Zwiener 1989] Zwiener, C.: *Analytik leichtflüchtiger Organohalogene in der Matrix Luft*, Universität Ulm, Diplomarbeit, 1989

Tabellenverzeichnis

2.1. OH-Radikalgeschwindigkeitskonstanten und Lebensdauer einiger Organonitrate . . . 11
2.2. Photolytische Lebensdauer von Organonitraten . . . 12
2.3. Berechneter partikeladsorbierter Anteil einiger Organonitrate in städtischer belasteter Luft . . . 15
2.4. Übersicht der Henry-Konstanten der Verbindungsklassen der Organonitrate 17
2.5. Wash out Koeffizienten einiger Verbindungen nach (EPCOR 2001). . . . 19

3.1. Wachstum von Tropfen durch Kondensationn (ZIT 2001) . . . 25

4.1. Übersicht die untersuchten Organonitrate . . . 38
4.2. Relative Retentionszeiten der Alkylmononitrate . . . 39
4.3. Relative Retentionszeiten der Alkyldinitrate . . . 40
4.4. Relative Retentionszeiten der Ketoalkylnitrate . . . 40
4.5. Relative Retentionszeiten der Hydroxyalkylnitrate . . . 41
4.6. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Monoyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD . . . 52
4.7. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Alkyldinitrate durch HRGC-(NCI)MSD 53
4.8. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Ketoalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD . . . 53
4.9. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Hydroxyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD . . . 54
4.10. HRGC FID-Trennbedingungen . . . 58
4.11. HRGC ECD-Trennbedingungen . . . 59
4.12. HRGC (NCI)MS-Trennbedingungen . . . 60

6.1. Probenparameter der Niederschlagsproben . . . 107
6.2. RRT Vergleich der Alkylmono- und Alkyldinitrate in Standards und Proben 109
6.3. RRT Vergleich der Keto- und Hydroxyalkylnitrate in Standards und Proben 110
6.4. Gehalte der Alkylmononitrate in Niederschlägen und deren Vorläufermoleküle in der Atmosphäre . . . 127
6.5. Gehalte der bifunktionellen Organonitrate in Niederschlägen und deren Vorläufermoleküle in der Atmosphäre . . . 128
6.6. Werte zur Kalibrierung der Ketoalkylnitrate aus der Regenwasserprobe RW0401(Probevolumen 2,7 l, Extraktvolumen 347 μl) . . . 129

6.7. Organonitratgehalte der Proben RW0401-RW0603 131
6.8. Organonitratgehalte der Proben RW0604-RW0802 133
6.9. Organonitratgehalte der Proben SW0101-RW0301 135
6.10. Alkylmononitratgehalte im Schneeschmelzwasser 141
6.11. Schneeschmelzwassergehalte der Alkyldinitrate 143
6.12. Schneeschmelzwassergehalte der Ketoalkylnitrate 144
6.13. Schneeschmelzwassergehalte der Hydroxyalkylnitrate 144
6.14. Vergleich der relativen Alkylmononitratkonzentrationen in Luft, Regen und Schnee 146
6.15. Vergleich der relativen Alkyldinitratkonzentrationen in Luft, Regen und Schnee 147
6.16. Vergleich der relativen Hydroxyalkylnitratkonzentrationen in Luft, Regen und Schnee 148
6.17. Berechnete relative wash out Verhältnisse für einige Organonitrate 150

7.1. Marktvolumina verschiedener bromierter Flammschutzmittel 159

8.1. Trennbedingungen für die HRGC(EI)-MSD Analyse der Bromcalgemische 162
8.2. Qualitative Löslichkeiten der Bromcal Produkte 162

9.1. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des TBBPA166
9.2. Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TBBPA 169

10.1. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des ATBPE176
10.2. Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des ATBPE 178

11.1. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse des TADPE183
11.2. Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TADPE 185

12.1. Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 67-4 TH 192
12.2. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der Verbindungen des Bromcal 67-4 TH 192
12.3. Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TBPA 194

13.1. Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 73-6 CD 201
13.2. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der Verbindungen des Bromcal 73-6 CD 202
13.3. Vergleich der berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des HBCD 203

14.1. Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 79-8 DE 211

14.2. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Diphenylether des Bromcal 79-8 DE 211

15.1. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Toluole des Bromcal 79-8 DE 221
15.2. Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 81-5 T 222
15.3. Die berechneten Werte der chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des TBT 223
15.4. Die berechneten Werte der chemischen Verschiebungen (^{13}C-NMR) des PBT 223

16.1. Prozentuale Zusammensetzung des Bromcal 86-6 B 230
16.2. Target- und Qualifierionen für die HRGC-EI(MS SIM)-Analyse der bromierten Benzole des Bromcal 79-8 DE 231

B.1. Einige Kürzel der Organonitratkurznomenklatur 243
B.2. Beispiele zur Organonitratnomenklatur 244

D.1. Henry-Konstanten und K_{GW} der Alkylmononitrate 249
D.2. Henry-Konstanten und K_{GW} der Alkyldinitrate 250
D.3. Henry-Konstanten und K_{GW} der Ketoalkylnitrate 251
D.4. Henry-Konstanten und K_{GW} der Hydroxyalkylnitrate 252

E.1. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Monoyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD 253
E.2. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Alkyldinitrate durch HRGC-(NCI)MSD 254
E.3. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Ketoalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD 255
E.4. Nachweis und Bestimmungsgrenzen der Hydroxyalkylnitrate durch HRGC-(NCI)MSD 255

F.1. Organonitratgehalte der Proben RW0401-RW0603 258
F.2. Organonitratgehalte der Proben RW0604-RW0802 260
F.3. Organonitratgehalte der Proben SW0101-RW0301 261
F.4. Probenparameter der Niederschlagsproben 262

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. Karlheinz Ballschmiter, Leiter der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie für die Gelegenheit danken, meine Dissertation auf dem interessanten Gebiet der Umweltanalytik durchführen zu können. Ebenso für die finanzielle Unterstützung und die Gelegenheit meine Ergebnisse auf dem ACS National Meeting 2001 in San Diego präsentieren zu können. Die fachlichen Diskussionen, insbesondere bei der Fertigstellung dieser Arbeit, waren für den Erfolg meiner Dissertation von maßgeblicher Bedeutung.

Herrn Dr. Ulrich Reuter möchte ich für sein Entgegenkommen bei allerlei Sonderwünschen bei der Praktikumsbetreuung und für viele Aufschlussreiche Diskussionen allgemeiner und chemischer Natur danken. Herrn Dr. Heinz Buchert danke ich für die Unterstützung bei der Beschaffung, Inbetriebnahme und Instandhaltung der in dieser Arbeit verwendeten Geräte.

Meinen Kollegen aus der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm danke ich für die ausgesprochen angenehme kollegiale Atmosphäre während des Zeitraums meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Untersuchungen, sowie für zahllose *chemische* und *nichtchemische* Diskussionen möchte ich Herrn Dipl. Chem. Jürgen Seitz und Herrn Dipl. Chem. Claus Leger aus der Abteilung Organische Chemie I der Universität Ulm ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Für die Messungen der direkten Massenspektrometrie danke ich Herrn Dr. Günter Schmidberg, der auch bei deren Interpretation eine sachkundige Hilfe war.

Der Abteilung Anorganische Chemie II gilt mein Dank für die Aufnahme der IR-Spektren.

Meinen Projektarbeiterinnen Sabine Müller und Diana Kreidler danke ich für Ihren motivierten Einsatz und die großartige Unterstützung meiner Arbeit.

Für das Entgegenkommen bei der Terminkoordination möchte ich mich bei Herrn Dipl. Phys. Frank Becher, Leiter des Competence Center Infrastruktur bei der Comma-Soft AG, bedanken, der mir einen Berufseinstieg während der Korrekturphase meiner Dissertation ermöglichte.

Für die mentale und finanzielle Unterstützung während all der Höhen und Tiefen, die eine Dissertation mit sich bringt, möchte meiner ganzen Familie danken.

Meine tiefe Dankbarkeit gilt meiner Lebensgefährtin Uschi Maier, die mit mir geduldig das lange Chemiestudium durchlebt und mir während dieser Zeit immer den Rücken gestärkt hat.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Stefan Huber
Geburtsdatum/-ort	30.11.1970 in Ulm/Donau
Nationalität	Deutsch
Familienstand	ledig

Schulbildung

1977-1979	Grundschule Senden
1979-1981	Grundschule Albeck
1981-1990	Robert-Bosch-Gymnasium Langenau
Schulabschluß	
05/1990	Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1990-1991	Rommelkaserne Dornstadt

Studium

1991-1997	Chemiestudium an der Universität Ulm
02/1994	Diplom-Vorprüfung
09/1996	Diplom-Hauptprüfung
09/1996-06/1997	Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Ballschmiter Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm
07/1997- heute	Promotion bei Prof. Dr. K. Ballschmiter Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm
07/1997-11/2001	Wissenschaftlicher Angestellter in der Abteilung Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität Ulm

Berufstätigkeit

12/2001- heute	IT Consultant bei der Comma-Soft AG Bonn