

**Untersuchung zum Ausbreitungsverhalten  
polyzyklischer aromatischer Verbindungen an  
teerkontaminierten Standorten**

**DISSERTATION**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften für Chemie an der Universität Lüneburg

vorgelegt von  
**DIETMAR PETER MEYER**

2005



Handle so, dass die Wirkungen deiner Handlung verträglich sind mit der Permanenz echten menschlichen Lebens auf Erden.

Hans Jonas (10.4.1903 , † 05.02.1993)

*Das Prinzip Verantwortung*

Der praktische Teil der vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 2001 bis Januar 2005 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Ruck am Institut für Ökologie und Umweltchemie der Universität Lüneburg angefertigt.

Erstprüfer : Prof. Dr. Ing. W. Ruck

Zweitprüfer : Dr. R. Ebinghaus

## Danksagung

Für die vielseitige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit möchte ich mich bedanken, insbesondere bei:

Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Ruck danke ich für die Überlassung der interessanten Themenstellung sowie für die Betreuung der Arbeit.

Herrn Dr. R. Ebinghaus danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Dr. W. Palm danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Frau H. Dressler, Frau S. Grätz und Frau Y. Güloğlu danke ich für ihre Unterstützung bei den praktischen Arbeiten im Labor.

Allen Kollegen und Kolleginnen der Umweltchemie der Universität Lüneburg danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank geht an meinen Sohn Simeon, meine Tochter Magdalena und meine Frau Andrea, die mir über die ganze Zeit die notwendige Kraft und den Rückhalt für das Gelingen der Arbeit gegeben haben.

# 1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis .....	6
2	Abbildungsverzeichnis .....	11
3	Tabellenverzeichnis .....	13
4	Liste der verwendeten Abkürzungen.....	15
5	Stand der Forschung .....	17
5.1	Einführung .....	17
5.2	Teerhaltige Altlaststandorte .....	18
5.3	Herkunft der PAKs .....	19
5.4	Toxizität der PAKs .....	20
5.5	Mikrobieller Abbau der PAKs.....	22
5.5.1	Funktion der Metabolisierung in Mikroorganismen.....	22
5.5.2	Differenzierung der mikrobiellen Atmung .....	22
5.5.3	Einflussfaktoren auf den mikrobiellen Abbau .....	24
5.6	Schadstoffausbreitung an teerkontaminierten Standorten .....	28
5.7	Schadensfallbeurteilung und Sanierungsmaßnahmen.....	33
5.7.1	Schadensfallbeurteilung.....	33
5.7.2	Sanierungsmaßnahmen.....	33
5.7.3	Grundlagen zu Natural Attenuation.....	35
5.8	Indikation und Kontrolle eines NA-Prozesses .....	37
5.9	Zusammenfassung und Konsequenzen.....	39
6	Aufgabenstellung der Untersuchung.....	40
6.1	Einführung zum Forschungsvorhaben KORA .....	40
6.2	Analytik der PAKs .....	41
6.3	Untersuchung des Altlaststandortes Castrop Rauxel.....	42
6.4	Zusammenfassung der Ziele .....	42
7	Analytik der PAKs mit chromatographischen Trennverfahren.....	43
7.1	Allgemeines .....	43
7.2	Ziel der Untersuchung.....	43
7.3	Entwurf eines PAK-Pools.....	44
7.4	Die Analytik der PAKs mittels HPLC .....	45
7.4.1	HPLC Geräte-Beschreibung .....	45
7.4.2	Zuordnung der PAKs in der HPLC .....	45
7.4.3	Untersuchung des PAK-Pooles mit der HPLC .....	46
7.4.4	Auswertung des HPLC-Chromatogramms.....	46
7.4.5	Zusammenfassung zur PAK-Analytik an der HPLC .....	51

7.5	Die Analytik der PAKs mit GC/MS Kopplung.....	52
7.5.1	GC/MS Geräte-Beschreibung .....	52
7.5.2	Zuordnung der PAKs mittels GC/MS.....	52
7.5.3	Untersuchung des PAK-Pools an der GC/MS .....	55
7.5.4	Auswertung des GC/MS-Chromatogramms .....	55
7.5.5	Zusammenfassung zur PAK-Analytik an der GC/MS .....	57
7.6	Zusammenfassung und Bewertung der chromatographischen Trennverfahren .....	57
8	Optimierung der GC-Analytik .....	58
8.1	Erhöhung der Reproduzierbarkeit .....	58
8.1.1	Deuterierte interne Standards .....	58
8.1.2	Erhöhung der Reproduzierbarkeit durch drei interne Standards .....	59
8.1.3	Erhöhung der Reproduzierbarkeit durch Glaswolle im GC-Liner.....	61
8.2	Derivatisierung acider PAKs.....	64
8.2.1	Versuchsbeschreibung.....	65
8.2.2	Auswertung der Ergebnisse .....	66
8.2.3	Diskussion der Ergebnisse.....	69
8.3	Indizierung der PAKs auf der GC .....	71
8.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	72
9	Optimierung der PAK-Extraktion aus wässrigen Proben.....	73
9.1	Einführung.....	73
9.2	Ziel der Extraktionsversuche .....	74
9.3	Auswahl der Extraktionsmittel .....	75
9.3.1	Auswahl der Lösungsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	75
9.3.2	Auswahl der Phasen für die Festphasenextraktion .....	77
9.4	Durchführung der Extraktionsversuche .....	79
9.4.1	Durchführung der Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	80
9.4.2	Durchführung der Festphasenextraktion .....	81
9.5	Auswertung der Extraktionsergebnisse.....	83
9.6	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse.....	84
9.6.1	Interpretation der Ergebnisse über PAK-Gruppen.....	84
9.6.2	Interpretation der Extraktionsergebnisse über den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OW}$ ) .....	92
9.7	Zusammenfassung.....	97
10	Darstellung der Analysemethoden zur GC/MS-Bestimmung der PAKs aus wässrigen Proben.....	98
10.1	Geräteparameter.....	98
10.2	Extraktion der Grundwasserproben.....	99

10.3	Derivatisierung der Extrakte durch Silylierung .....	100
10.4	Gerätekalibrierung über eine externe Kalibrierreihe.....	101
10.5	Methodenabhängige Probleme bei der GC-Analytik der PAKs.....	102
11	Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens polarer und unpolarer PAKs in Grundwasserleitern teerkontaminierter Altlasten .....	104
11.1	Zielsetzung.....	104
11.2	Historie zum Standort Zeche Victor III/IV .....	105
11.3	Probenahmen auf dem Testfeld des ehemaligen Zechengeländes Victor III/IV .....	109
11.4	Analytik der Grundwasserproben.....	112
11.5	Darstellung der Messergebnisse.....	114
11.5.1	Zuordnung der Brunnenanordnung zu den 3D-Diagrammen.....	114
11.5.2	Zuordnung des Grundwasserstroms im Testfeld .....	115
11.5.3	Zuordnung der Schadstoffherde im Umfeld des Testgeländes .....	115
11.6	Diskussion .....	116
11.6.1	Darstellung der Vorortparameter.....	116
11.6.2	Das Elektronenakzeptorangebot im Aquifer.....	122
11.6.3	Das Nährstoffangebot im Aquifer .....	122
11.6.4	Tensidische Begleitstoffe im Aquifer .....	124
11.6.5	Bakterizide Schadstoffe im Aquifer .....	124
11.6.6	Ergebnisse quantifizierter PAKs im Aquifer.....	125
11.6.7	Sorption und Verdünnung auf dem Testgelände.....	127
11.6.8	Das Ausbreitungsverhalten von Benzol, Naphthalin, Acenaphthylen und Fluoren .....	128
11.6.9	Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Naphthalins und 2-Methylnaphthalins .....	130
11.6.10	Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Fluorens.....	132
11.6.11	Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Chinolins .....	132
11.6.12	Das Ausbreitungsverhalten der Thiaarene und Oxaarene .....	134
11.6.13	Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Acridins .....	136
11.6.14	Vergleich des Ausbreitungsverhaltens von Mutter-Tochter-PAKs .....	137
11.6.15	Vergleich des Ausbreitungsverhaltens unpolarer PAKs.....	139
11.6.15	Vergleich des Ausbreitungsverhaltens heterozyklischer und homozyklischer Dreiring-PAKs.....	140
11.7	Qualitativer Nachweis weiterer PAKs auf dem Testgelände .....	142
11.7.1	Einführung.....	142
11.7.2	Praktische Durchführung:.....	143

11.7.3	Ergebnisse der qualitativen Untersuchung.....	143
11.8	Zusammenfassung.....	144
12	Zusammenfassung.....	146
12.1	Einführung.....	146
12.2	Aufgabenstellung der Untersuchung .....	147
12.3	Ergebnisse der Untersuchung.....	148
12.3.1	Ergebnisse der Methodenentwicklung zur Analytik der PAKs aus wässrigen Proben.....	148
12.3.2	Untersuchung teerkontaminierter Grundwasserproben vom Standort Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel.....	151
13	Anhang.....	154
13.1	Liste der zitierten Literatur.....	154
13.2	Chemikalienverzeichnis .....	168
13.3	Verwendete Messgeräte und Methodenparameter .....	174
13.4	Chromatographische Methoden .....	175
13.4.1	GC/MS Methoden .....	175
13.4.2	HPLC DAD UV/VIS Methoden .....	183
13.5	Liste der PAKs und ihre physikalischen Eigenschaften.....	184
13.6	UV/VIS- und Massenspektrenbibliothek der PAKs.....	193
13.7	Einfluss verschiedener interner Standards auf die Bestimmung der PAKs an der GC.....	216
13.8	Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der PAKs an der GC/MS durch die Verwendung von Glaswolle im GC-Liner .....	218
13.9	Retentionsindex für derivatisierte und underivatisierte PAKs.....	220
13.10	Ausbeuten der PAKs für den Extraktionstest .....	223
13.10.1	Ausbeuten der PAKs bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	223
13.10.2	Ausbeuten der PAKs für die Festphasen-Extraktion .....	228
13.11	Kalibrierdaten der PAKs in GC/MS.....	233
13.12	Ergebnisse quantifizierter PAKs in Grundwasserproben des Testgeländes Zeche Viktor III/IV in Castrop Rauxel .....	236
13.12.1	Probenahme März 2004.....	236
13.12.2	Probenahme August 2004.....	245
13.13	Identifizierung nicht zugeordneter PAKs mittels GC/MS aus Grundwasserproben vom Testgeländes der Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel vom März 2004 .....	249



## 2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Rangfolge der Elektronenakzeptoren für die mikrobielle Atmung.....	23
Abbildung 2: Temperaturoptima unterschiedlicher Bakterienstämme .....	25
Abbildung 3: expandierende Schadstofffahne.....	29
Abbildung 4: schrumpfende Schadstofffahne.....	29
Abbildung 5: stabile Schadstofffahne .....	29
Abbildung 6: Wasserlöslichkeit von Naphthalinderivaten .....	31
Abbildung 7: Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel des 2-Hydroxychinolins.....	32
Abbildung 9: Wasserlöslichkeit der 79 PAKs gegen den Wasseranteil im HPLC Gradient.....	49
Abbildung 10: 73 PAKs in der GC.....	53
Abbildung 11: Darstellung einer masseselektiven Differenzierung in der GC/MS.....	56
Abbildung 12: Drei interne Standards in der GC .....	61
Abbildung 13: Verbesserung der Reproduzierbarkeit in der GC durch den Gebrauch von Glaswolle im GC-Liner.....	63
Abbildung 14: Silylierung von Essigsäure mit MSTFA .....	64
Abbildung 15: Wasserstoff Bindung .....	70
Abbildung 16: Differenzierung der Publikationen zu Extraktionsverfahren.....	74
Abbildung 17: FF-Extraktion mit n-Hexan .....	85
Abbildung 18: FF-Extraktion mit Toluol .....	85
Abbildung 19: FF-Extraktion mit Dichlormethan.....	87
Abbildung 20: Extraktion mit Diethylether .....	87
Abbildung 21: FF-Extraktion mit Essigsäureethylester.....	89
Abbildung 22: Extraktion mit Pentansäuremethylester.....	89
Abbildung 23: SP-Extraktion mit einer SPE SDB 1 .....	91
Abbildung 24: SP-Extraktion mit einer SPE C18 OH .....	91
Abbildung 25: Extraktion mit einer SPE Easy .....	93
Abbildung 26: Extraktion mit einer SPE PPL.....	93
Abbildung 27: Extraktion mit einer SPE IST Isolute .....	95
Abbildung 28: Herstellung einer Kalibrierreihe der PAKs für die GC/MS-Bestimmung .....	101
Abbildung 29: Foto Zeche .....	105
Abbildung 31: 3D-Schema der 15 Probenahmestellen auf dem Testgelände.....	107
Abbildung 33: 3D-Diagrammerläuterung.....	114
Abbildung 34: 3D-gemessene und berechnete Leitfähigkeit.....	118

Abbildung 35: 3D-Sulfat, 3D-Hydrogencarbonat und 3D-Chlorid .....	120
Abbildung 36: 3D-Calcium, 3D-Natrium und 3D-Chlorid .....	120
Abbildung 37: 3D- <sup>34</sup> S-SO <sub>4</sub> [%] (2004) und 3D- <sup>34</sup> S-SO <sub>4</sub> [%] (2005) .....	123
Abbildung 38: PAK-Verteilung im Grundwasser des Testgeländes .....	126
Abbildung 40: 3D-Benzol und 3D-Naphthalin .....	129
Abbildung 41: 3D-Acenaphthylen und 3D-Fluoren.....	129
Abbildung 42: 3D-Naphthalin, 3D-2-Methylnaphthalin und 3D-2-Napthalincarbonsäure.....	131
Abbildung 43: 3D-Fluoren, 3D-9-Fluorenol und 3D-9-Fluorenon .....	133
Abbildung 44: 3D-Chinolin und 3D-2-Hydroxychinolin .....	133
Abbildung 45: 3D-Benzothiophen und 3D-Benzofuran .....	135
Abbildung 46: 3D-Dibenzothiophen und 3D-Dibenzofuran .....	135
Abbildung 47: 3D-Acridin und 3D-9(10H)-Acridinon .....	136
Abbildung 48: Adsorption ausgewählter PAK auf dem Testgelände.....	138
Abbildung 49: Adsorption ausgewählter unpolarer PAKs auf dem Testgelände .	139
Abbildung 50: Adsorption ausgewählter Dreiring-PAKs.....	140
Abbildung 51: Messgerätedaten .....	174

### 3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispiel einer Steinkohlenteerzusammensetzung .....	19
Tabelle 2: Toxizitätsdaten ausgewählter PAKs .....	20
Tabelle 3: Einteilung mikrobieller Atmungstypen .....	23
Tabelle 4: PAK Standardkonzentrationen in der HPLC.....	46
Tabelle 5: Zuordnung der 79 PAKs in der HPLC .....	48
Tabelle 6: protonierbare Pyridinderivate .....	50
Tabelle 7: 73 PAKs an der GC/MS .....	54
Tabelle 8: Liste der nicht nachweisbaren PAKs über die GC/MS .....	55
Tabelle 9: Molmassen Derivatisierungstest.....	67
Tabelle 10: Derivatisierungstest.....	68
Tabelle 11: organische Lösungsmittel für LLE .....	75
Tabelle 12: Festphasen für den Extraktionstest .....	77
Tabelle 13: SPE Extraktion .....	81
Tabelle 14: FF-Extraktionsergebnisse in Gruppen.....	86
Tabelle 15: SPE-Extraktionsergebnisse in Gruppen .....	88
Tabelle 16: Extraktionsausbeuten für 2-Hydroxychinolin .....	90
Tabelle 17: Einflussfaktoren auf die Polarität eines PAKs.....	92
Tabelle 18: Normen zur Probenahme .....	110
Tabelle 19: Probenahmedaten März 2004.....	110
Tabelle 20: Probenahmeparameter März 2004.....	110
Tabelle 21: Probenahmedaten August 2004.....	111
Tabelle 22: Probenahmeparameter August 2004 .....	111
Tabelle 23: Äquivalentleitfähigkeiten.....	117
Tabelle 24: Maximalkonzentrationen der PAKs April 2004 .....	126
Tabelle 25: Anhang Chemikalienverzeichnisse.....	168
Tabelle 26: GC/MS-Methoden .....	175
Tabelle 27: HPLC Methoden.....	183
Tabelle 28: Auflistung der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften Teil 1 .....	184
Tabelle 29: Auflistung der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften Teil 2 .....	187
Tabelle 30: Spektrenbibliothek.....	193
Tabelle 31: Verwendung dreier interner Standards in der GC/MS .....	216

Tabelle 32: Verwendung von Glaswolle im GC-Liner zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit .....	218
Tabelle 33: Retentionsindex .....	220
Tabelle 34: Ergebnisse zur FFE .....	223
Tabelle 35: Ergebnisse zur SPE .....	228
Tabelle 36: Kalibrierkenndaten .....	233
Tabelle 37: Ergebnisse der PAK-Bestimmung in den Realproben aus Castrop Rauxel vom März 2004.....	236
Tabelle 38: Ergebnisse der PAK-Bestimmung in den Realproben aus Castrop Rauxel vom August 2004 .....	245
Tabelle 39: qualitative Analyse von Mischextrakten des Testgeländes .....	249

## 4 Liste der verwendeten Abkürzungen

AcN	:	Acetonitril
BTEX	:	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
BSTFA	:	N,O-Bis-(trimethylsilyl)trifluoracetamid
DCM	:	Dichlormethan
DEE	:	Diethylether
DNAPL	:	dense-non-aqueous-phase-liquid
EE	:	Essigsäureethylester
EPA	:	Environmental Protection Agency
GC	:	Gas-Chromatographie
GC/AED	:	GC / Atomemissionsdetektor
GC/FID	:	GC / Flammenionisationsdetektor
GC/MS	:	GC / Massenspektrometrie
HPLC	:	High-Performance-Liquid-Chromatographie
HPLC/DAD	:	HPLC / Dioden-Array-Detektor
HPLC/FLD	:	HPLC / Fluoreszenz-Detektor
ISTD	:	interner Standard
KW	:	Kohlenwasserstoff
LLE	:	Liquid Liquid Extraction
LLME	:	Liquid Liquid Micro Extraction
M	:	Mol
mM	:	Millimol
MK	:	Mikrokosmos
MSTFA	:	N-Methyltrimethylsilyltrifluoracetamid
NA	:	Natural Attenuation
NAPL	:	non-aqueous-phase-liquid
n.b.	:	nicht bestimmbar
n.n.	:	nicht nachweisbar
N-PAK	:	stickstoffhaltiges heterozyklisches PAK
NRW	:	Nordrhein-Westfalen
PAK	:	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
SFE	:	Supercritical Fluid Extraction
O-PAK	:	sauerstoffhaltiges heterozyklisches PAK
S-PAK	:	schwefelhaltiges heterozyklisches PAK

SPE	:	Solid Phase Extraction
SPME	:	Solid Phase Micro Extraction
TMSH	:	Trimethylsulfoniumhydroxid
TOC	:	Total Organic Carbon (organischer Gesamt-Kohlenstoff)

## 5 Stand der Forschung

### 5.1 Einführung

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) sind eine Klasse organischer Verbindungen, die aus kondensierten Benzol- und Zyklopentadienringen bestehen. Durch die Einführung von Schwefel (S), Sauerstoff (O) oder Stickstoff (N) in den aromatischen Ring erhält man die artverwandte Klasse der NSO-Hetero-PAKs. Aliphatische Seitenketten und funktionelle Gruppen wie z.B. Methyl-, Keto-, Hydroxy-, Amino-, Nitro-, Carboxy- und Cyano-Gruppen am aromatischen Ringsystem erweitern die Zahl dieser polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) auf ein schwer überschaubares Maß. Wie z.B. das Naphthalin sind nicht alle der zu diskutierenden Verbindungen polyzyklisch. Trotzdem wird es zu den PAKs gerechnet. Zur Vereinfachung der Benennung sollen im folgenden auch die monozyklischen und bityklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Sammelbegriff PAK mit einbezogen werden.

Die nicht substituierten Kohlenwasserstoff-PAKs sind unpolare chemische Verbindungen mit geringer Wasserlöslichkeit. Das hat eine niedrige Bioverfügbarkeit und somit auch eine schlechte mikrobielle Abbaubarkeit in der Umwelt zur Folge. Durch die Einführung polarer funktioneller Gruppen an das Ringsystem oder Heteroatome in das Ringsystem wird ihre Wasserlöslichkeit erhöht und folglich auch ihre mikrobielle Abbaubarkeit. Im Gegensatz zu den PAKs sind die stickstoffhaltigen Hetero-PAKs (N-PAKs) pH-sensibel. Sie werden unterteilt in die leicht alkalischen Pyridinderivate (Chinolin, Acridin etc.) und die leicht aciden Pyrrolderivate (Carbazol ...).

Die homozyklischen PAKs werden als wenig toxisch eingestuft. Erst durch Oxidationsprozesse, die nach einer Inkorporation einsetzen, werden sie in genotoxische Verbindungen umgewandelt [Jacob (1990)]. Dagegen wird die Toxizität der Hetero-PAKs wegen ihrer größeren Wasserlöslichkeit erheblich höher eingeschätzt [Bleeker (2002)].

Die Verbreitung der PAKs in der Umwelt beschränkt sich nicht allein auf die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Sie werden auch durch das Rauchen (Benz[a]pyren), Insektizide (Dibenzofuran) und über verbrannte Lebensmittel aufgenommen. Bis weit ins 19. Jahrhundert hinein wurden PAKs zum Beispiel in

Form von Teer sowie in England als auch in Deutschland als Korrosionsschutz für Wasserrohre eingesetzt [Maier (2000)].

Die PAKs stellen in Böden ehemaliger Kohlevergasungsanlagen, Teeröl-Destillationen und Anlagen zur Herstellung von Holzschutzmitteln die vorherrschende Verbindungsklasse dar [Collin und Zander 1985]. Die Anzahl solcher teerhaltiger Altlasten wird allein im Ruhrgebiet auf ca. 800 geschätzt [Mansfeldt (2000)]. Sie sind als Kontaminationsherde besonders problematisch, einerseits ist ihre genaue Zahl nicht genau bekannt und andererseits weil man über das Ausbreitungsverhalten der unterschiedlichen PAKs im Grundwasserleiter nicht genug weiß.

Das Monitoring solcher Altlast-Böden umfasst neben der Bestimmung der Kohlenwasserstoff- und BTEX-Gehalte die Quantifizierung der 16 EPA PAKs. Daneben treten an teerbelasteten Standorten noch weitere PAKs auf, die ihren Ursprung entweder in der Schadstoffquelle selbst oder in mikrobiellen Abbauprozessen der Kontaminanten haben. Welche Abbauprodukte entstehen, hängt von der standortspezifischen Biozönose, vom Nahrungsangebot und der Bodenbeschaffenheit ab.

Im Hinblick auf die löslichkeitsbedingte höhere Toxizität der polaren Hetero-PAKs und PAK-Derivate kann eine Gefahrenabschätzung, die sich allein auf die 16 EPA PAKs stützt, die realen Verhältnisse nur verkürzt darstellen.

Ziel dieser Untersuchung ist es, das Ausbreitungsverhalten der polaren PAKs an einem teerbelasteten Standort aufzuzeigen und mit dem der unpolaren PAKs zu vergleichen. Dadurch soll geklärt werden, ob ihre höhere Mobilität auch zu einer größeren räumlichen Ausbreitung führt und sich damit das Gefahrenpotential der Altlast erhöht.

## **5.2 Teerhaltige Altlaststandorte**

Die Brisanz, die in der Problematik teerbelasteter Altlasten liegt wird deutlich, wenn man den Zuwachs vermuteter Standorte in Deutschland im Verlauf der letzten Jahre beobachtet. Noch 1998 wurde die Zahl ehemaliger Kokerei und Gaswerkstandorte in Deutschland auf insgesamt 500 geschätzt [Zitat aus Schmitt (1998)]. Zwei Jahre später werden dagegen allein im Ruhrgebiet bereits 800 vermutet [Mansfeldt (2000)]. Dies zeigt, dass ein Teil der Problematik in der

Unwissenheit um die Zahl und Lage dieser Altlasten liegt. Es ist daher notwendig, neben den bislang untersuchten unpolaren EPA PAKs weitere PAKs zu ermitteln, die aufgrund ihrer Persistenz und erhöhten Wasserlöslichkeit auch in größeren Entfernungen noch die Existenz solcher Kontaminationsherde signifikant anzeigen können.

### 5.3 Herkunft der PAKs

Die Verbreitung der PAKs und Hetero-PAKs ist groß. Sie sind in fossilen Brennstoffen, Teeren und synthetischen Ölen enthalten und werden durch Unfälle mit PAK-haltigen Stoffen, das Einatmen von Verbrennungsgasen fossiler Brennstoffe, das Rauchen und durch Nahrungsmittel (verbrannte Lebensmittel) vom Menschen aufgenommen. Eine besondere Rolle kommt den Nitro-PAKs zu, die in Ballungsgebieten aufgrund der hohen Verkehrsdichte, der Verwendung von Dieselfahrzeugen und der Verbrennung von Kohle in erhöhtem Maße auftreten und für Säugetiere genotoxische Wirkungen aufweisen [Moeller (1993)].

**Tabelle 1: Beispiel einer Steinkohlenteerzusammensetzung**

Anteile an PAKs in einem Steinkohlenteer [Franck, H.G., Stadelhofer, J.W. (1987)]

Polyzyklische Verbindung	Anteil am Steinkohlenteer	Polyzyklische Verbindung	Anteil am Steinkohlenteer
Naphthalin	10.0 %	1-Methylnaphthalin	0.7 %
Phenanthren	4.5 %	Diphenyl	0.4 %
Fluoranthren	3.0 %	Acenaphthen	0.2 %
Pyren	2.0 %	Carbazol	0.9 %
Acenaphthylen	2.5 %	Chinolin	0.3 %
Fluoren	1.8 %	Acridin	0.1 %
Chrysen	1.0 %	Isochinolin	0.1 %
Anthracen	1.3 %	Phenanthridin	0.1 %
Inden	1.0 %	Indol	0.2 %
2-Methylnaphthalin	1.5 %		

Am Beispiel der Zusammensetzung eines Steinkohlenteeres (**Tabelle 1**) soll eine mögliche Quelle der PAKs in Umwelt aufgezeigt werden. Der Steinkohlenteer ist eine dichte, nicht wässrige flüssige Phase (DNAPL, dense-non-aqueous-phase-liquid) [Ramaswami, Luthy (1997)]. Er ist in seiner Zusammensetzung sehr

komplex und besteht fast völlig aus aromatischen Verbindungen. Dazu gehören Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Acenaphthen, Anthracen, die Heterozyklen Carbazol, Chinolin und Isochinolin, daneben Phenole und Benzofuran-Derivate sowie schwefelhaltige Verbindungen wie Thionaphthen. [Franck, H.G., Stadelhofer, J.W. (1987)]. Die homozyklischen PAKs machen demnach mit ca. 29% im Verhältnis zu den Hetero-PAKs mit 1.7% den Großteil der polyzyklischen aromatischen Verbindungen im Steinkohlenteer aus.

## 5.4 Toxizität der PAKs

Die unpolaren EPA PAKs werden an sich als nur wenig toxisch angesehen. Sie werden aber nach der Inkorporation durch Oxidationsprozesse in genotoxische Metabolite transformiert. Diese lagern sich an die Zell-DNA an und fördern so maligne Transformationsprozesse, die zu Krebserkrankungen führen können [Jacob (2000)].

**Tabelle 2: Toxizitätsdaten ausgewählter PAKs**

Toxizitätsdaten ausgewählter PAKs [Bouchez (1996)]

n.b.: nicht beweiskräftig

PAK Name	cancerogen	genotoxisch	mutagen
Anthracen	nein	nein	nein
Benz[a]anthracen	ja	ja	ja
Benz[a]pyren	ja	ja	ja
Benzo[b]fluoranthen	ja	n.b.	ja
Benzo[k]fluoranthen	ja	n.b.	ja
Benzo[ghi]fluoranthen	n.b.	n.b.	ja
Chrysen	begrenzt	begrenzt	ja
Dibenz[a,h]anthracen	ja	ja	ja
Fluoranthen	nein	begrenzt	ja
Fluorene	n.b.	begrenzt	nein
Indeno[1,2,3-cd]pyren	ja	n.b.	ja
Phenanthren	n.b.	begrenzt	ja
Pyren	nein	begrenzt	ja

In der **Tabelle 2** sind die Toxizitätseinstufungen ausgewählter PAKs in unterschiedliche Wirkungsweisen aufgeschlüsselt. Diesen Angaben zufolge führt eine chemische Ähnlichkeit der PAKs nicht zwangsläufig auch zu einer ähnlichen Toxizität für den Menschen. Während Anthracen als nicht toxisch eingestuft wird, weist Phenanthren genotoxische und mutagene Wirkungen auf.

#### *Hetero-Paks: Steigerung der Toxizität durch Polarität*

Die Hetero-PAKs zeigen höhere Wasserlöslichkeiten als ihre homozyklischen Analoge. Eine größere Wasserlöslichkeit hat neben der erhöhten Mobilität im natürlichen Wasserkreislauf auch eine größere Toxizität zur Folge. So steigt die Wasserlöslichkeit vom Dreiring-N-Hetero-PAK Acridin zum Zweiring-N-Hetero-PAK Chinolin um den Faktor 160 an (s. Anhang: physikalische Eigenschaften der PAKs), während die Ökotoxizität um den Faktor 8 zunimmt [Blotevogel]. Deshalb ist eine Ausweitung des Monitorings teerbelasteter Standorte über die wenig mobilen EPA PAKs hinaus, auf die polaren Heterozyklen und Metabolite notwendig.

#### *PAK-Metabolite als Indikatoren einer Intoxikation*

Zum Nachweis einer erfolgten Belastung durch polyzyklische aromatische Verbindungen ist es notwendig, signifikante Indikatoren ihrer Anwesenheit zu identifizieren [Smith, Huang (2002), Smith, Walcott (2002)]. Die wenig wasserlöslichen unpolaren PAKs werden nach ihrer Aufnahme in den Körper schnell an die fettreiche organische Matrix gebunden. Die polaren Abbauprodukte dagegen werden aufgrund ihrer höheren Löslichkeit weniger stark gebunden, im Blutkreislauf als Fremdstoff erkannt, glucuronisiert und schließlich über die Niere im Urin ausgeschieden.

So lassen sich z.B. anhand der Identifikation von Pyrenol und der Isomerendifferenzierung der Phenanthrendiole im Urin Raucher von Nicht-Rauchern sicher unterscheiden [Jacob (2000), Heudorf (2001)].

## 5.5 Mikrobieller Abbau der PAKs

### 5.5.1 Funktion der Metabolisierung in Mikroorganismen

Der mikrobielle Abbau von PAKs kann sowohl durch Pilze [Cajthalm (2002), May (1997), Sutherland (2004)] als auch durch Bakterien [Leys (2005)] erfolgen. Die Funktion des Metabolisierungsprozesses wird in einem Review von Johnsen aus dem Jahre 2005 wie folgt beschrieben:

- Energiegewinn und Kohlenstoffgewinnung:  
Dieser Weg führt zu einer teilweisen oder völligen Mineralisierung der PAKs.
- Intrazelluläre Detoxifikation:  
Durch den Oxidationsprozess wird das betreffende PAK wasserlöslicher und kann so besser wieder aus der Zelle ausgeschieden werden.
- Kometabolisierung:  
Dieser Prozess ist ein unspezifischer enzymatischer Transformationsprozess, bei dem das PAK ungezielt umgesetzt wird. Der Vorgang dient weder der Energiegewinnung, der Kohlenstoffgewinnung noch der Detoxifikation.

### 5.5.2 Differenzierung der mikrobiellen Atmung

Zur Umsetzung von Nährstoffen benötigt ein Bakterium neben den Spurenelementen und Enzymen ein Oxidationsmittel (auch Elektronenakzeptor genannt). Anhand seines Umsatzes werden mikrobielle Abbauprozesse in verschiedene Typen unterteilt (s. Tabelle 3). Die Begriffe aerob, anaerob, oxisch und anoxisch werden in den verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen manchmal überschneidend oder gar widersprüchlich gebraucht. Daher sollen die Begriffe oxisch und anoxisch hier nicht angewendet und die Unterteilung von aerob und anaerob wie folgt vorgenommen werden:

### Tabelle 3: Einteilung mikrobieller Atmungstypen

Gliederung der mikrobiellen Abbauprozesse nach ihren Arten der Zellatmung

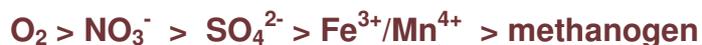
grobe Unterteilung	Reduktionstyp	Elektronenakzeptor
aerober Abbau	Sauerstoffreduzierend	Sauerstoff (O <sub>2</sub> )
anaerober Abbau	Denitrifizierend	Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
anaerober Abbau	Sulfatreduzierend	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
anaerober Abbau	Eisenreduzierend	Fe <sup>3+</sup>
anaerober Abbau	Manganreduzierend	Mn <sup>4+</sup>
anaerober Abbau	Methanogen	Disproportionierung von Kohlenstoff

#### Mikrobieller Abbau unter aeroben Bedingungen:

Die Metabolisierung unter aeroben Bedingungen beginnt unter der Einwirkung von Dioxygenasen mit der Oxidation des PAKs am Ringsystem. Das entstehende cis-Dihydrodiol wird anschließend zu einem Diol dehydriert und kann bei weiterer Oxydation über Ringspaltung bis zum Kohlendioxid völlig mineralisiert werden [Bamforth (2005)].

#### Mikrobieller Abbau unter anaeroben Bedingungen:

Mikrobielle Abbauprozesse von PAKs in Sedimenten oder tiefen Bodenschichten verlaufen durch einen limitierten Zustrom an Sauerstoff schnell unter anaeroben Bedingungen. Die Bakterien müssen dann auf andere Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Sulfat, Eisen III und Mangan IV ausweichen [Broholm (2000), Meckenstock (2000, 2004), Rockne (1998), Zhang (1997)].



#### **Abbildung 1: Rangfolge der Elektronenakzeptoren für die mikrobielle Atmung**

Anordnung der Elektronenakzeptoren nach ihrer Wichtigkeit für die Veratmung bei mikrobiellen Abbauprozessen.

Zwar können Abbauprozesse unter Verwendung der genannten Oxidationsmittel zeitweise auch parallel nebeneinander ablaufen [Thornton (2001)], doch werden im Konkurrenzfall bestimmte Atmungssysteme bevorzugt (**Abbildung 1**). Mit der Änderung der Atmung von aeroben zu methanogen Prozessen hin, nimmt auch die Abbaugeschwindigkeit in den meisten Fällen ab. Nur selten kann wie am Beispiel des Indols, Chinolins und Carbazols dargestellt, ein schnellerer Abbau

unter sulfatreduzierenden als unter nitratreduzierenden Bedingungen nachgewiesen werden [Dyreborg (1997)].

### 5.5.3 Einflussfaktoren auf den mikrobiellen Abbau

#### Schadstofftransport / Massentransfer im Boden-Grundwasser-System

Die Verteilung der PAKs im Boden ist nicht homogen. Sie können je nach Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit gasförmig in den Poren des Bodens, gelöst im Grundwasser, adsorbiert an der Bodenoberfläche oder bei sehr hohen Konzentrationen auch in Form von Teertropfen vorliegen [Johnsen (2005)]. Damit sie verstoffwechselt werden können, müssen sie von der Schadstoffquelle bis zum Bakterium transportiert werden. Dieser Transport wird auch als Massentransfer bezeichnet und gliedert sich wie folgt:

- Diffusion der PAKs vom Adsorbens ins mobile Medium
- Transport der PAKs zum Bakterium über das mobile Medium
- mikrobieller Abbau der PAKs in der Zelle

[Ramaswami (1997)].

Fasst man die ersten beiden Punkte zu dem Überbegriff Bioverfügbarkeit zusammen, so erhält man zwei räumlich voneinander getrennte Teilprozesse, die großen Einfluss auf den mikrobiellen Abbau haben. Einerseits die Vorgänge, die außerhalb der Bakterien für den Massentransfer der PAKs verantwortlich sind und andererseits die Prozesse, die mit dem Eintritt des Schadstoffes durch die Zellmembran ablaufen.

Im Hinblick auf eine Sanierungsmaßnahme über natürliche Schadstoffminderung ist allein die Geschwindigkeit, mit der diese Vorgänge ablaufen. Damit eine zu erwartende Abbaurate also richtig eingeschätzt werden kann, müssen die physikalischen und chemischen Teilprozesse und Einflussfaktoren erkannt und gewichtet werden.

## Temperatur:

Die Bodentemperatur übt auf die Bakterien, auf den Sauerstoffgehalt des Wassers und auf den Massentransfer der PAKs einen großen Einfluss aus.

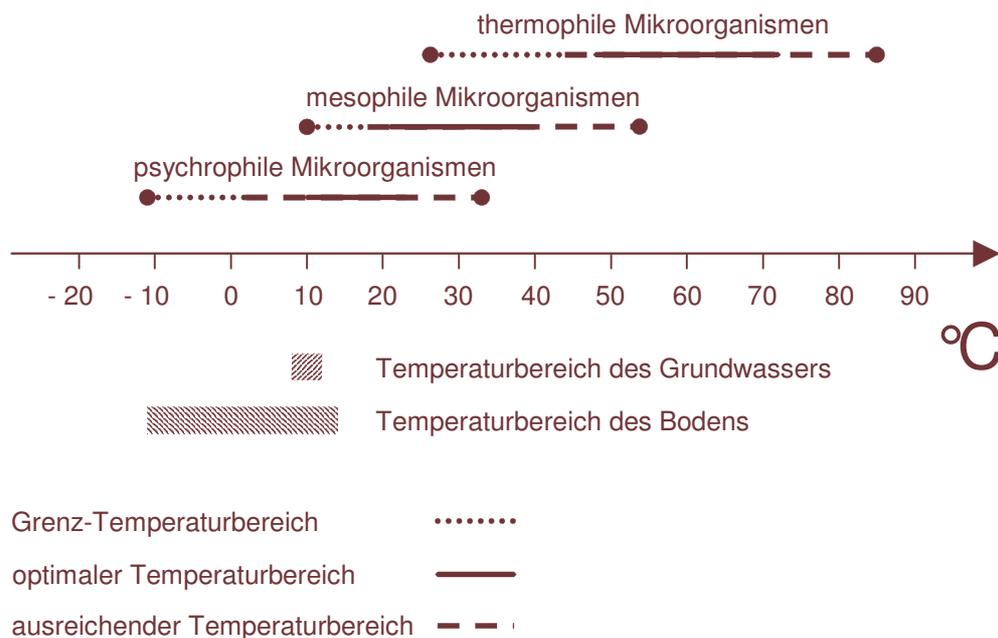
### *Einfluss der Temperatur auf den Sauerstoffgehalt:*

Mit steigender Temperatur sinkt der Sauerstoffgehalt im Wasser, so dass ein aerober Abbau der Schadstoffe benachteiligt wird.

### *Einfluss der Temperatur auf die PAK-Löslichkeit*

Die Löslichkeit einer chemischen Verbindung im Wasser ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur steigt auch die Wasserlöslichkeit der Schadstoffe an und die folgenden Diffusionsprozesse werden beschleunigt. In Summe führt dies zu einer erhöhten Bioverfügbarkeit.

[Bamforth (2005)]



## **Abbildung 2: Temperaturoptima unterschiedlicher Bakterienstämme**

Einteilung von Bakterienstämmen nach ihrem optimalen Temperatur-Arbeitsbereich

### *Einfluss der Temperatur auf die Biozönose*

Die Bakterienstämme werden je nach ihrem optimalen Temperaturarbeitsbereich in drei unterschiedliche Gruppen eingeteilt (s. **Abbildung 2**). Verändert man die

Bodentemperatur, so kann das einen empfindlichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Biozönose haben oder auch zu deren Absterben führen.

Fazit:

Eine Erhöhung der Temperatur führt zwar zu einer erhöhten Bioverfügbarkeit des Schadstoffes, kann aber durch die Beeinträchtigung der Biozönose auch zu einer verminderten Umsatzrate führen.

pH-Wert:

Wie bereits beschrieben, beeinflusst eine Veränderung des pH-Wertes die Wasserlöslichkeit der N-PAK. Die Pyridinderivate reagieren basisch und werden bei saurem pH-Wert protoniert. Die Pyrrolderivate reagieren dagegen leicht acid und deprotonieren im alkalischen pH-Bereich (s. Anhang Tabelle: *Liste der PAKs und ihre physikalische Eigenschaften/pK<sub>s</sub>-Werte*). Mit dem Übergang dieser PAK-Klasse in die ionische Form steigt ihre Wasserlöslichkeit und damit auch ihre Bioverfügbarkeit deutlich an.

[Bamforth (2005)]

Elektronenakzeptoren

Die standortspezifische Elektronenakzeptorzusammensetzung entscheidet nicht nur über den Atmungstyp des mikrobiellen Abbaus (s. **Abbildung 1**), sie beeinflusst auch die Abbaurate und den Abbauweg, mit dem die PAKs transformiert werden. Sauerstoff- und Nitratatmung bewirken ähnlich hohe Abbauraten und verlaufen deutlich schneller als methanogene und sulfatreduzierende Prozesse [Bamforth (2005)]. Gerät ein aerober Abbauprozess aufgrund von Sauerstoffmangel in einen langsamen anaeroben, so lässt er sich durch die Zufuhr von Sauerstoff oder Wasserstoffsuperoxid wieder deutlich beschleunigen [Maghon (1991)].

Nährstoffangebot

Neben den Elektronenakzeptoren, Energielieferanten und Kohlenstoffquellen benötigen die Bakterien zur Ausbildung leistungsfähiger Kolonien auch Spurenelemente wie Stickstoff, Phosphor und Kalium [Althoff (2001), Bamforth (2005)]. Leys ermittelte für die auf den PAK-Abbau spezialisierten Sphingomonas und Mycobakterium ein optimales Kohlenstoff-Stickstoff-Phosphor-Verhältnis von 100:10:1 [Leys (2005)].

### Kometabolisierung

Manche Metabolisierungen können nur dann erfolgen, wenn den Bakterien neben der abzubauenen Verbindung geeignete Kohlenstoffquellen und Energielieferanten zur Verfügung stehen. Die Bakterien sind zwar auf den betreffenden Schadstoff nicht adaptiert, können ihn aber über ihren Enzympool trotzdem metabolisieren. So konnte zum Beispiel im Laborversuch der Abbau von Phenanthren durch die Zugabe von Toluol beschleunigt [Ortiz (2003)] und der Abbau von 3-Ring Hetero-PAKs über *Sphingomonas* sp LH128 durch Zugabe von Phenanthren und Glukose überhaupt erst ermöglicht werden [van Herwijnen (2004)].

### Alterung der PAKs am Boden

Die Sorption der PAKs an den Kornoberflächen des Bodens ist nicht statisch sondern verändert sich mit der Zeit von einer leichten zu einer irreversiblen Bindungen hin [Northcott (2001)]. Die Folge ist eine Verschlechterung der PAK-Löslichkeit und Bioverfügbarkeit.

### Tensidische Begleitstoffe im Grundwasser

Die Löslichkeit der PAKs kann durch eine Anlagerung an fein verteilte organische Partikel oder gelöste Huminsäuren [Mackay (2001)] deutlich erhöht werden. Holmann (2002) konnte in Mikrokosmosuntersuchungen zeigen, dass sich durch die Anwesenheit von Huminsäuren die LAG-Phase des Pyrenabbaus von 168 Stunden auf zwei Stunden verkürzte. Er begründete diese Verkürzung mit dem Wegfall der zeitaufwendigen Entwicklung von Glykolipiden, die den Stofftransport der hydrophoben PAKs von der Schadstoffquelle zum Bakterium ermöglichen. Einige Sanierungskonzepte machen sich löslichkeitssteigernde Wirkungen zunutze und setzen dem Grundwasser Tenside oder Lösungsvermittler zu. Dadurch wird die Bioverfügbarkeit der hydrophoben Schadstoffe erhöht und die Abbaurate folglich beschleunigt.

### Abbaulimitierung durch die bakteriozide Schadstoffe

In Abhängigkeit von ihrer Konzentration können einige Teerbestandteile und ihre Abbauprodukte auch bakteriozide Wirkungen entfalten. Gerade die niedermolekularen und heterozyklischen PAKs haben eine so hohe Wasserlöslichkeit, dass sie eine Inhibitorwirkung des mikrobiellen Abbauprozesses bewirken können. Doukyu (1997) dokumentierte am Beispiel des mikrobiellen Indolabbaus mit *Pseudomonas* sp. ST 200 Bakterien eine Abbaulimitierung ab

einer Indolkonzentration von 300mg/l. Willumsen (2001) stellte Inhibitierungseffekte des aeroben Abbaus für 5,6-Benzochinolin ab 20mg/L fest.

#### Behinderung des Schadstofftransportes in NAPL-Phasen

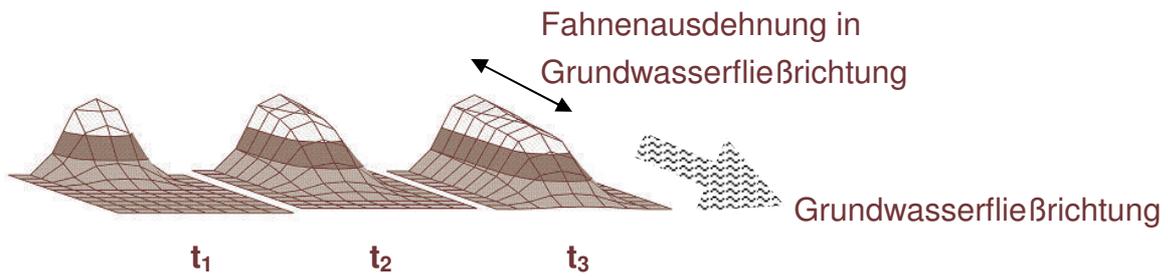
Ab einer bestimmten Konzentration bilden PAKs Teertropfen aus, die auch non-aqueous-phase-liquids (NAPL) genannt werden. Diese Tropfen sind wegen ihrer hydrophoben Eigenschaften klar vom umgebenden Wasser abgetrennt. Der Übergang der Schadstoffe aus den Teertropfen ins Wasser hängt von der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, von der Größe der Kontaktfläche zwischen NAPL und Wasser und der Beschaffenheit des Aquifers ab [Peters (1999)]. Luthy (1993) konnte in einem Experiment zeigen, dass sich auf der Oberfläche eines im Wasser hängenden Teertropfens ein Film ausbildete. Dieser behinderte den ohnehin schwierigen Übergang der hydrophoben Schadstoffe aus der Teerphase in die polare wässrige Phase. Somit muss bei der Beurteilung der Bioverfügbarkeit von PAKs der negative Einfluss von Teer in Phase zusätzlich berücksichtigt werden.

#### Abbauresistenz

In einer Vielzahl von Laborversuchen konnte für die PAKs gezeigt werden, dass sich mit steigender Anzahl kondensierter Aromaten [Bouchez (1996)] und der Einführung aliphatischer Seitenketten ihre biologische Abbaubarkeit reduzierte [Townsend (2003), Lundstedt (2003), Haiping (2003)]. Außerdem hat sich eine verminderte Abbaubarkeit des Acenaphthens [McNally (1998), Zwiener (1997), Zamfirescu 2001]), des 2,6-Xylenols [Schmitt (1998)], den Benzofuranen und Dibenzofuranen [Zamfirescu 2001]), den Methylderivaten der PAKs [Lundstedt (2003)], den Keto-Abbauprodukten der PAKs [Ondrus (1990), Lundstedt (2003)] und den höhermolekularen PAKs im allgemeinen gezeigt [Lundstedt (2003)].

### **5.6 Schadstoffausbreitung an teerkontaminierten Standorten**

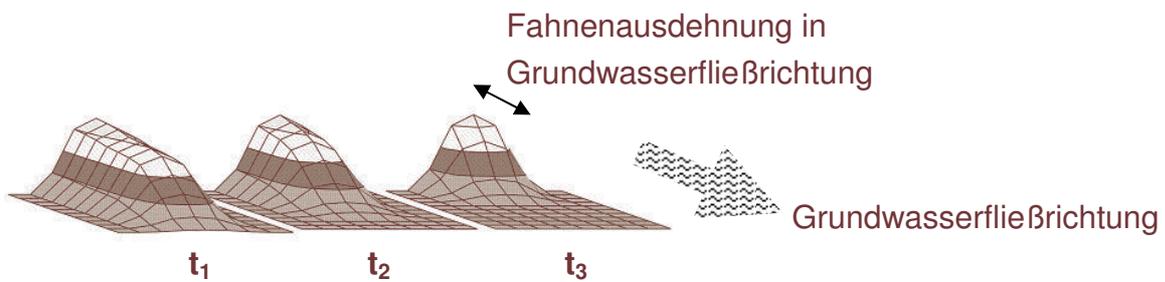
Teer, der unter der Erdoberfläche gelagert wird, dringt gravitationsbedingt je nach Viskosität langsam in tiefere Erdschichten vor. Dieser Prozess endet, wenn eine undurchdringliche Erdschicht erreicht wird. Ein Kontakt des Teeres mit dem Grundwasser führt zur Lösung von Teerbestandteilen und zur Ausbildung



**Abbildung 3: expandierende Schadstofffahne**

t : Zeit

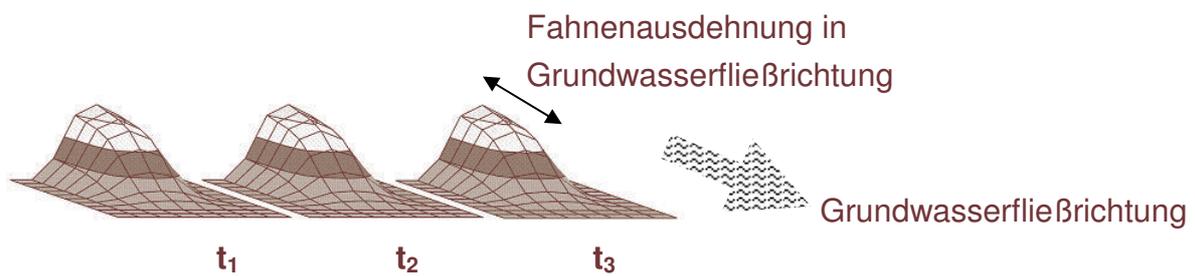
$$t_1 < t_2 < t_3$$



**Abbildung 4: schrumpfende Schadstofffahne**

t : Zeit

$$t_1 < t_2 < t_3$$



**Abbildung 5: stabile Schadstofffahne**

t : Zeit

$$t_1 < t_2 < t_3$$

einer kontaminierten Grundwasserfahne [Luthy (1994)]. Je nach Zusammensetzung und Bodenbeschaffenheit kann sich die Fahnenreichweite ändern [King (1999)]. So wird zwischen erschöpften, schrumpfenden, stabilen und expandierenden Fahnen unterschieden [Wiedemeier (1999)]. In der

**Abbildung 3**, **Abbildung 4** und **Abbildung 5** sind Beispiele einer expandierenden, schrumpfenden und stabilen Fahne skizzenhaft dargestellt. Die Zerstörung der Standort-Biozönose, eine Verschlechterung der Redoxverhältnisse oder eine Verringerung des Nährstoffangebotes führen zu einer Vergrößerung der Fahne.

#### *Redoxverhältnisse in der Fahne*

Schon nach kurzer Distanz sind die Redoxverhältnisse in einer Fahne anaerob, denn die Abbauprozesse unter sauerstoffreduzierenden Bedingungen verlaufen meist so schnell, dass die diffusionsbedingte Zufuhr von neuem Sauerstoff in die tieferen Bodenregionen nicht groß genug ist. Nur am Fahnenrand ist durch den Kontakt der Fahne mit nicht-kontaminiertem Grundwasser der Austausch an Sauerstoff groß genug, um einen aeroben Abbau der Schadstoffe zu ermöglichen. In der Fahnenmitte liegen meist sulfatreduzierende bis methanogene Redoxbedingungen vor. Szenarien dieser Art sind in einer Vielzahl von Publikationen hinreichend beschrieben worden [Baedecker 1993, Schmitt (1996), Cozzarelli (1994, 2001)]. Mit der Änderung der Redoxbedingungen ändert sich auch die Abbaurate, der Abbauweg und die Reichweite der Schadstoffe im Aquifer. Trotz der nachweislich langsameren Transformationsrate unter anaeroben Bedingungen ist für viele aromatische Verbindungen ein Abbau bis zur vollständigen Mineralisierung möglich [Vogel (1986), Lovley (1989), Baedecker 1993, Cozzarelli 2001]. Über die Gesamtheit der Fahne betrachtet, entspricht der Konzentrationsabfall durch Adsorption und mikrobiellen Abbau einer Funktion erster Ordnung [Zamfirescu (2001)].

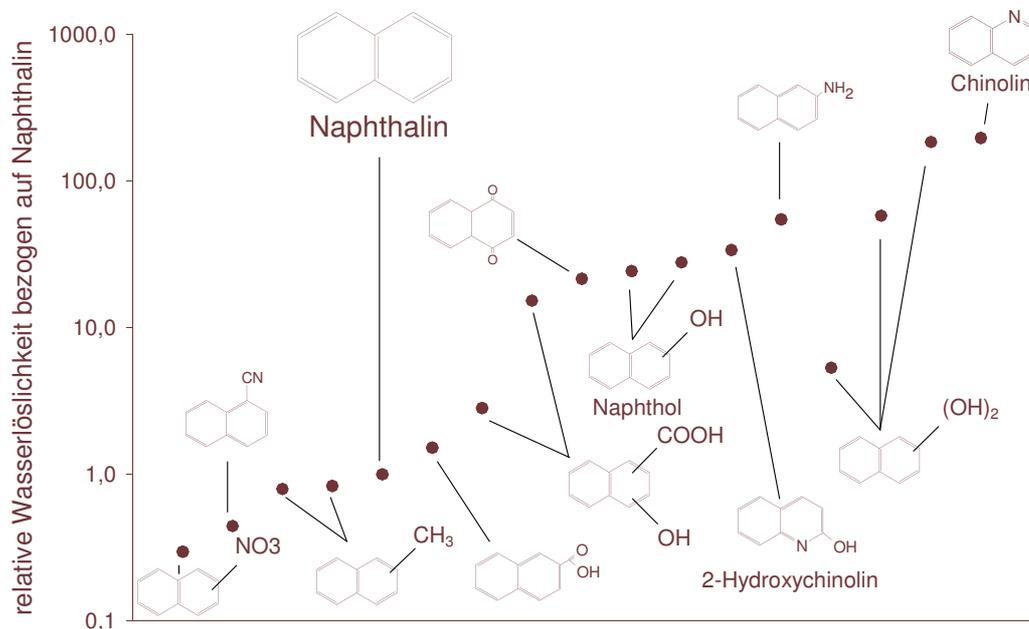
#### *Die Wasserlöslichkeit der PAKs*

Wie bereits erwähnt, hat die Wasserlöslichkeit der PAKs einen großen Einfluss auf deren Bioverfügbarkeit und die Fahnenreichweite [Fetzner (1998)]. Untersuchungen in den Fahnen teerkontaminierter Standorte haben ergeben, dass der Anteil der NSO-PAKs in der Fahne bis zu 40% der Teerbelastung ausmachen kann [Zamfirescu (2001), Johansen (1996)].

Wenn man dieses Ergebnis mit der Zusammensetzung eines Steinkohlenteeres [Franck (1987)] vergleicht:

- 29% EPA PAKs
- 1,7% Hetero-PAKs

wird deutlich, wie groß der Einfluss der erhöhten Wasserlöslichkeit heterozyklischer Verbindungen und Metaboliten auf ihre Mobilität im Aquifer ist. Die Verteilungsverhältnisse werden vom Schadstoffherd zum mobilen Medium hin zu Gunsten der heterozyklischen Verbindungen verschoben.

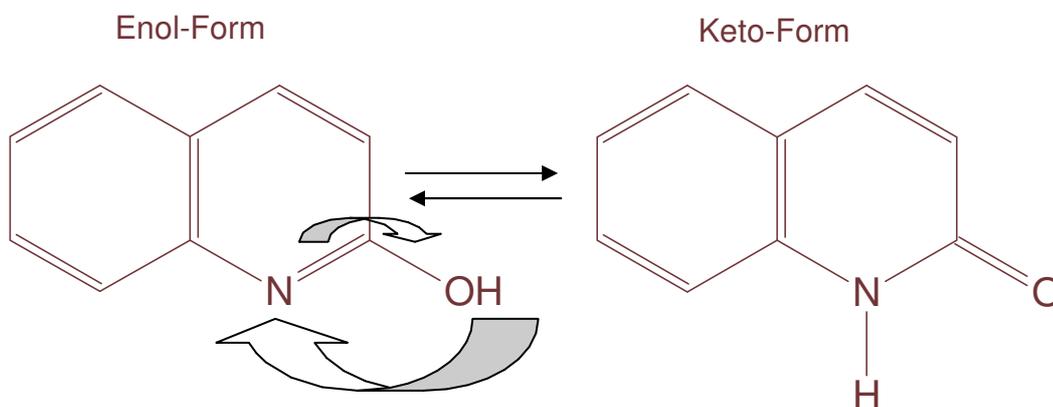


**Abbildung 6: Wasserlöslichkeit von Naphthalinderivaten**

Darstellung von Naphthalinderivate mit ihren relativen Wasserlöslichkeiten bezogen auf Naphthalin

In der **Abbildung 6** ist die relative Wasserlöslichkeit einiger Naphthalinderivate in Abhängigkeit vom Typ des Derivates dargestellt. Alle abgebildeten Wasserlöslichkeiten der Derivate sind auf die Wasserlöslichkeit des Naphthalins bezogen worden. Daher hat Naphthalin eine relative Wasserlöslichkeit von 1. Zur übersichtlichen Darstellung der großen Löslichkeitsunterschiede wurde eine logarithmische Einteilung X-Achse verwendet. Nicht alle Derivate sind wasserlöslicher als das Naphthalin selbst. Die Einführung einer Nitrogruppe senkt

die Wasserlöslichkeit deutlich. Naphthalinderivate mit Methyl- und Carboxy-Gruppen liegen im selben Bereich wie die Ursprungsverbindung. Erst die Einführung von Hydroxy-Gruppen führt zu einer deutlichen Erhöhung der Wasserlöslichkeit. Eine interessante Abweichung zum Naphthalin und Naphthol stellen das Chinolin und das 2-Hydroxychinolin dar. Die Wasserlöslichkeit des Chinolins liegt um mehr als Faktor 100 höher als die des Naphthalins. Während sich aber durch die Einführung einer Hydroxy-Gruppe die Wasserlöslichkeit des Naphthols gegenüber dem Naphthalin um den Faktor 25 steigert, wird sie vom Chinolin zum Hydroxychinolin hin gesenkt. Der Grund für diese Abweichung liegt wahrscheinlich in einer Keto-Enol-Tautomerie des 2-Hydroxychinolins, die die Eigenschaften der Hydroxy- und Keto-Derivate der N-PAKs verändert (s. **Abbildung 7**).



**Abbildung 7: Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel des 2-Hydroxychinolins**

Darstellung der Keto-Enol-Tautomerie anhand des 2-Hydroxychinolins. Auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt hängt von der Verbindung selbst und vom Lösungsmittel ab.

Weitere Einflussfaktoren wie das Vorhandensein von Lösungsvermittlern zwischen der Schadstoffphase und den PAKs (Huminsäuren, Tenside), Temperatur, Alterung der PAKs am Boden und Nährstoffangebot sind in dem vorherigen Kapitel unter dem Stichpunkt *Einflüsse auf den mikrobiellen Abbau* ausführlich beschrieben worden.

## **5.7 Schadensfallbeurteilung und Sanierungsmaßnahmen**

### **5.7.1 Schadensfallbeurteilung**

Wie die Kapitel über die Toxizität der PAKs und deren Ausbreitungsverhalten an teerkontaminierten Standorten zeigten, geht von diesen Altlasten eine Gefahr für den Menschen und seine Umwelt aus.

Damit das Gefahrenpotential einer Altlast in seinem ganzen Umfang erfasst wird, müssen alle Einzelaspekte untersucht und dargelegt werden. Eine mögliche Vorgehensweise wurde von Cozzarelli (1994) so skizziert:

- Datensammlung und Beurteilung
- Toxizitätsbewertung (Carzinogenität, Mutagenität, Ökotoxizität...)
- Gefahrenbeurteilung (jetzige und zukünftige Gefahren)
- Risikocharakterisierung (Zusammenführung der Toxizitätsdaten und der Gefahrenbeurteilung)

Da der Erkenntnisprozess im Bezug auf die genannten Unterpunkte stetig voranschreitet, ist auch die Gefahrenabschätzung für einen bestimmten Standort nie abgeschlossen. Dabei sind die Entwicklungen im Bereich der Analytik und der Toxikologie am wichtigsten. Denn erst mit dem Wissen um vorhandene Schadstoffe kann die Frage nach möglichen toxikologischen Auswirkungen beantwortet werden.

### **5.7.2 Sanierungsmaßnahmen**

Das Ziel einer Sanierung ist die Minimierung der Umweltschädigung unter ökonomischen Aspekten [Khan (2001)]. Das heißt, eine notwendige Maßnahme zum Schutz der Umwelt muss bezahlbar bleiben und in einem überschaubaren Zeitraum vollzogen sein. So hat Forschung im Bezug auf Sanierungstechniken immer auch die Entwicklung kostengünstiger Methoden im Blick.

Luthy führt in seiner Arbeit zur Auskoffnung teerkontaminierter Altlaststandorte folgende Maßnahmen auf [Luthy (1994)]:

- Beseitigung des Oberflächenbodens
- Ausgraben des stark kontaminierten Bodens
- Abpumpen von flüssigen Teeren

Zur Aufarbeitung der teerbelasteten Böden werden sowohl ex-situ wie auch in-situ Verfahren angewendet.

#### ex-situ Verfahren:

Es stehen mehrere erprobte ex-situ Verfahren zur Auswahl:

- thermische Desorption der Kontaminanten
- biologische Behandlung des Bodens in Bioreaktoren
- Auswaschen der Kontaminanten mit Wasser

#### in-situ Verfahren:

Folgende Nachteile sind mit in-situ Verfahren verknüpft:

- In-situ Verfahren bergen immer das Problem einer ungewollten Ausbreitung oder Umwandlung der Kontaminanten in schwer beherrschbare Derivate in sich
- Das Auswaschen der Schadstoffe mit Tensiden erhöht deren Mobilität, so dass sie über das Grundwasser abgepumpt und dann beseitigt werden können. Sowohl der Zusatz der Tenside, als auch die Erhöhung der Schadstoffmobilität ist problematisch. Denn zum einen kann aufgrund der Toxizität synthetischer Tenside eine Folgesanierung des Areals über Natural Attenuation (NA) unmöglich werden [Makkar (2003)] und zum anderen eine mobilisierte Fahne auch außer Kontrolle geraten.
- Die biologische Sanierung wie zum Beispiel NA ist auf die wasserlöslichen Kontaminanten begrenzt. Die übrigen Schadstoffe bleiben unverändert über einen langen Zeitraum erhalten.
- Techniken, die auf die Flüchtigkeit der PAKs abzielen, können nur ihren niedermolekularen Anteil erfassen.
- Das Abpumpen des Teeres erfasst nur dessen flüssigen Anteil. Der viskose Rest (dense-NAPL) macht etwa 5-25% des Gesamtvolumens aus, dessen Verflüssigung durch Lösen oder Erwärmen auch zu einem weiteren Absinken der Kontamination in tiefere Bodenschichten führen kann. [Luthy (1994)]

Eine Sanierung gilt dann als erfolgreich abgeschlossen, wenn der Schadstoff völlig beseitigt wurde. Ein Erfolgsnachweis, der sich nur auf die Schadstoffminderung stützt, kann fehlerhaft sein. Denn eine Schadstofftransformation ist nicht gleichbedeutend mit dessen vollständiger Mineralisierung. Manche Abbaureaktionen können aufgrund schlechter Voraussetzungen bei der Bildung von so genannten Dead-End-Produkten enden. Je nach Toxizität und Polarität dieser Folgeprodukte kann es sogar geschehen, dass sich die Situation nach einer Sanierungsmaßnahme ungewollt verschärft hat [Bamforth (2005)].

### **5.7.3 Grundlagen zu Natural Attenuation**

Im Vordergrund dieser Untersuchung steht eine teerbelastete Altlast in Castrop Rauxel (NRW), die über Monitored Natural Attenuation (MNA), das heißt kontrolliert, aber ohne menschliches Eingreifen saniert und der gewerblichen Nutzung wieder zugänglich gemacht werden soll. Daher wird dieses Verfahren jetzt ausführlicher beschrieben.

Natural Attenuation (NA) hat sich im Hinblick auf die Sanierung kontaminierter Altlasten zum Verfahren der Wahl entwickelt. Dabei handelt es sich um ein Sanierungskonzept, bei dem die standortspezifischen inneren Regenerierungskräfte der Natur genutzt werden sollen. In Übereinstimmung mit anderen Regenerierungsverfahren ist ihr Ziel die Reduktion der

- Schadstoffmenge
- Toxizität der Schadstoffe
- Schadstoffmobilität
- Volumina
- Schadstoffkonzentration.

Bei NA-Sanierungen handelt es um in-situ-Verfahren. In ihrer ursprünglichen Form werden sie ohne menschliches Eingreifen durchgeführt und gliedern sich in folgende Teilprozesse:

- Biologischer Abbau durch Mikroorganismen
- Dispersion
- Verdünnung durch Auswaschen
- Sorption an die Bodenmatrix
- Verdampfung der flüchtigen Schadstoffe
- Chemische Fixierung durch irreversible Bindung am Boden (Alterung)
- Biologische Fixierung
- Transformation durch biotische oder abiotische Abbauprozesse
- Zerstörung durch vollständige Mineralisierung

#### Vorteile von NA-Sanierungsmaßnahmen

- Die Schadstoffe können infolge biologischen Abbaus vollständig mineralisiert und so in harmlose Abbauprodukte wie Kohlendioxid und Wasser überführt werden.
- Das betroffene Areal bleibt vielseitig nutzbar.
- Da keine aufwendigen Sanierungsmaßnahmen ergriffen werden, ist NA weniger kostenintensiv.
- NA kann als Folgesanierung nach einer anderen Sanierungsmaßnahme eingesetzt werden.
- NA wird nicht durch den Einsatz mechanischer Mittel limitiert (Ausbaggern und Verfrachtung des Bodens). [Wiedemeier (1999)]

#### Nachteile von NA-Sanierungsmaßnahmen

- Für den vollständigen Abbau werden sehr lange Zeiträume benötigt [Cozzarelli (1993)].
- Es können Abbauprodukte entstehen, deren Toxizität höher ist, als die der Ausgangsverbindungen.
- Persistente Schadstoffe werden nicht abgebaut und werden über die Grundwasserfahne verteilt.
- Der Prozess kann sich durch unkontrollierte Änderungen der Redoxverhältnisse oder des Nahrungsangebotes in der Fahne schnell verändern.

Damit NA als Sanierungskonzept greifen kann, müssen am teerbelasteten Standort auch geeignete Bedingungen vorherrschen. Dazu gehört eine adaptierte Biozönose und ein ausreichendes Nährstoff- bzw. Elektronenakzeptorangebot. Wie bereits beschrieben, können Änderungen dieser Faktoren zu einem Zusammenbruch des Verfahrens führen. Deshalb muss ein NA-unterstütztes Sanierungskonzept von einem kontinuierlichen Monitoring begleitet werden.

## 5.8 Indikation und Kontrolle eines NA-Prozesses

Der Nachweis biologischer Abbauprozesse in einer Schadstofffahne kann über mehrere Wege geführt werden:

- a) Nachweis der Schadstoffminderung
- b) Bilanzierung der Elektronenakzeptoren
- c) Kohlenstoff- ( $^{12/13}\text{C}$ ), Schwefel- ( $^{32/34}\text{S}$ ), Sauerstoffisotopenmessung ( $^{16/18}\text{O}$ )
- d) Nachweis von Schadstoffmetaboliten

### zu a) Nachweis der Schadstoffminderung

Der alleinige Erfolgsnachweis einer Sanierungsmaßnahme durch Schadstoffminderung im Fahnen Grundwasser und -boden ist problematisch. Zum einen kann die Minderung auf eine einfache irreversible Sorption des Kontaminanten an festen organischen Partikeln oder am Boden zurückzuführen sein (Alterung) und zum anderen kann der biologische Abbau zu persistenten, polaren Abbauprodukten geführt haben, welche das Gefahrenpotential der Altlast noch verschärfen.

### zu b) Bilanzierung der Elektronenakzeptoren

Ein Nachweis des Sauerstoff- und Nitratverlustes in Fließrichtung der Grundwasserfahne sowie das Absinken des Redoxpotentials, der Anstieg an Methan, gelöstem Eisen und Mangan sind deutliche Hinweise auf biologische Abbauprozesse.

### zu c) Kohlenstoffisotopenmessung $^{12/13}\text{C}$

Ein Produkt des mikrobiellen Abbaus ist Kohlendioxid und dessen Salz das Carbonat. Bei konkurrierendem Angebot von  $^{12}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Isotopen nutzen Bakterien zunächst das leichtere Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$ . Dadurch wird die Fahne hinsichtlich der anorganischen Kohlenstoffverbindungen mit dem leichteren Isotop

$^{12}\text{C}$  angereichert. Der Nachweis einer solchen Isotopenverschiebung ist daher auch ein sicherer Nachweis von NA-Prozessen.

#### zu d) Nachweis von Schadstoffmetaboliten

Der Nachweis von Abbauprodukten, die sich direkt auf ursprünglich nachweisbare Schadstoffe bezieht, ist ein sicherer Nachweis von NA. Vor allem organische Säuren haben sich als Abbauprodukte von PAKs in einer Vielzahl von Altlast- und Laboruntersuchungen nachweisen lassen [Knezovich (1990), Cozzarelli (1994), Schmitt (1996), Meckenstock (2000, 2004), Meyer (2001), Gieg (2002), Annweiler (2002), Griebler (2004)].

Damit Metaboliten als eindeutiger Nachweis von NA-Prozessen gelten können, müssen sie nach Beller mehrere Bedingungen erfüllen:

- Sie müssen eindeutig auf ihr Mutter-PAK zugeordnet werden können.
- Sie müssen von den Mikroorganismen in der Umgebung freigesetzt werden.
- Sie dürfen weder kommerziell noch industriell an diesem Ort hergestellt worden sein.
- Sie müssen chemisch und biologisch stabil sein.
- Sie müssen das Zwischenprodukt einer Mineralisation sein und nicht das Produkt einer Kometabolisierung [Beller (2000)].

## 5.9 Zusammenfassung und Konsequenzen

Die Gruppe der zu untersuchenden polyzyklischen aromatischen Verbindungen umfasst neben den unpolaren EPA PAKs, die heterozyklischen NSO-PAKs und die durch Metabolisierung entstandenen PAK-Derivate. Sie sollen in der Klasse der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) zusammengefasst werden. Durch ihre starke Verbreitung über fossile Brennstoffe, Verbrennung von organischem Material und teerhaltige Altlasten sind sie sowohl im Boden, im Wasser als auch in der Luft zu finden. Sie können nach der Inkorporation im Organismus bereits originär oder durch eine folgende Metabolisierung toxische Wirkungen entfalten. Sie stellen daher ein beträchtliches Risiko für den Menschen und seine Umwelt dar.

Während die homozyklischen PAKs lange Zeit als inert betrachtet wurden, konnten durch verbesserte analytische Methoden in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von mikrobiologischen Abbauprodukten und heterozyklischen PAK-Analogen an teerbelasteten Standorten nachgewiesen werden. In dieser Hinsicht sind vor allem organische Säuren, (Di)Benzofurane, (Di)Benzothiophene und Chinolinderivate zu nennen. Diese Hetero-PAKs sind wesentlich wasserlöslicher und somit auch stärker bioverfügbar als die 16 EPA PAKs. Ob sie aufgrund ihrer erhöhten Mobilität größere Schadstofffahnen als die 16 EPA PAKs ausbilden, stärker abbaubar sind oder zur Bildung abbauresistenter polarer Metaboliten neigen muss in vielen Bereichen noch erforscht werden.

Dieser Sachverhalt ist vor allem in Hinblick auf noch unentdeckte oder durch NA-Prozesse zu sanierende Altlasten von besonderer Bedeutung. Sollte das Gefahrenpotential der polaren PAKs und ihrer Metaboliten aufgrund ihrer Mobilität oder ihrer Abbauresistenz wesentlich größer sein als das der unpolaren PAKs (16 EPA PAKs), dann sind Sanierungsmaßnahmen die nicht auf eine schnelle Entgiftung des Standortes abzielen, besonders risikoreich.

In einem ersten Schritt ist es daher notwendig, teerbelastete Altlasten auf die Vielfalt der PAKs und deren Ausbreitungs- und Abbauverhalten hin zu untersuchen. Aus den qualitativen und quantitativen Ergebnissen der PAKs muss dann eine signifikante Gruppe der PAKs ausgewählt werden, die durch ihre Abbauresistenz die Fahnenreichweite und ihre toxikologischen Eigenschaften das Gefahrenpotential der teerbelasteten Fahne für die Umwelt wiedergeben.

## 6 Aufgabenstellung der Untersuchung

### 6.1 Einführung zum Forschungsvorhaben KORA

Die Untersuchungen dieser Arbeit fanden im Rahmen eines Forschungsvorhabens des Ministeriums für Bildung und Forschung mit Namen KORA statt. Ziel ist die Untersuchung des natürlichen Rückhaltes und Abbaus von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden.



Das Forschungsvorhaben KORA ist in 8 Teilprojekte gegliedert:

- TV 1: Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöle
- TV 2: Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz-)Imprägnierung
- TV 3: Chemische Industrie, Metallverarbeitung
- TV 4: Deponien, Altablagerungen
- TV 5: Rüstungsaltslasten
- TV 6: Bergbau und Sedimente
- TV 7: Modellierung, Prognose
- TV8 : Rechtliche Aspekte, behördliche und öffentliche Akzeptanz

Die Aufgaben dieser Untersuchung sind im Themenverbund TV 2 eingebunden. In ihm sollen teerhaltige Altlasten ehemaliger Gaswerke, Kokereien und Teerverarbeitungen mit dem Ziel untersucht werden eine routinefähige Analytik für die Hetero-PAKs zu entwickeln, standortspezifische PAKs zu identifizieren, wenn möglich zu quantifizieren und über mikrobielle Abbauversuche Aussagen zu den NA-Prozessen an verschiedenen Standorten des Projektes machen zu können.

#### *Altlast Standort Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel*

Die Landes Entwicklungsgesellschaft (LEG) in Dortmund ist Betreiber der teerbelasteten Altlast: ehemalige Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel. Seit 1905 wurde bis in die 70er Jahre hinein an diesem Standort Kohleverarbeitung betrieben. Das Gelände enthält mehrere große teerhaltige Schadstoffherde, die über das Grundwasser eine Fahne ausbilden. In Zusammenarbeit mit dem Umwelttechnischen Labor Dr. Weßling in Altenberge (NRW) wurde auf diesem

Gelände ein Testfeld eingerichtet. Dieses Testfeld ist mit 45 Brunnen in verschiedenen Tiefen versehen worden, um durch Grundwasser- und Bodenuntersuchungen das Sanierungskonzept: *Natural Attenuation* intensiv untersuchen zu können.

Messungen, die im Vorfeld des Projektes durchgeführt wurden, haben bereits gezeigt, dass sich im Grundwasser des Testfeldes große Mengen an BTEX, den 16 EPA PAKs und einige Hetero-PAKs nachweisen lassen. Durch die ausgewiesene hohe Teerbelastung des Aquifers und die Einrichtung von 45 Probenahmestellen auf engem Raum, ist zu erwarten, dass sich hier NA-Prozesse gut untersuchen lassen.

## **6.2 Analytik der PAKs**

Die für die Untersuchung der 16 EPA PAKs empfohlene Analysenmethode ist auf die Extraktion unpolarer PAKs abgestimmt. Diese lassen sich mit Ausnahme des Acenaphthylens sehr empfindlich mit Fluoreszenz detektieren und wegen der Selektivität dieser Detektionsmethode mit der HPLC störungsfrei messen.

Die übrigen Hetero-PAKs und PAK-Metabolite unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften von den EPA PAKs und werden sich daher nicht auf die gleiche Weise extrahieren und detektieren lassen. Daher soll im Analytik-Teil der Untersuchung die Extraktion der PAKs und ihre chromatographische Trenn- und Detektierbarkeit überprüft werden.

### **6.3 Untersuchung des Altlaststandortes Castrop Rauxel**

Die am Standort Zeche Victor angewendete Sanierungsmaßnahme ist Natural Attenuation. Mit der umfangreichen Untersuchung von Grundwasserproben sollen mehrere Ziele verfolgt werden:

1. Identifikation von polaren PAKs im Grundwasser
2. Quantifizierung ausgewählter PAKs in den Grundwasserproben
3. Beweis von Natural Attenuation Prozessen auf dem Testgelände durch den Nachweis einer mikrobiell oder sorptionsbedingten Schadstoffminderung
4. Darstellung des Ausbreitungsverhaltens der nachweisbaren PAKs
5. Vergleich des Ausbreitungsverhaltens polarer und unpolarer PAKs
6. Identifikation von Metaboliten der PAKs
7. Zuordnung von Metaboliten zu ihren Mutter-PAKs
8. Gefahrenabschätzung im Hinblick auf das Ausbreitungsverhalten der polaren und unpolaren PAKs
9. Reduktion der nachweisbaren PAKs auf eine signifikante Auswahl, die Aufschluss über das Ausbreitungsverhalten der Fahne geben können.

### **6.4 Zusammenfassung der Ziele**

#### Optimierung der PAK-Analytik:

- Ausweitung der zu untersuchenden Polyzyklischen Aromatischen Verbindungen auf die heterozyklischen PAKs und PAK-Metaboliten.
- Untersuchung analytischer Trenn- und Detektionsverfahren auf ihre Leistungsfähigkeit eine Vielzahl von PAKs mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften gleichzeitig getrennt darstellen zu können
- Optimierung der Probenvorbereitung zur Analytik polarer und unpolarer PAKs

#### Untersuchung von Grundwasserproben des Altlaststandortes Zeche Victor III/IV:

- Identifizierung und Quantifizierung nachweisbarer PAKs
- Nachweis von Natural Attenuation Prozessen auf dem Testgelände
- Vergleich des Ausbreitungsverhaltens polarer und unpolarer PAKs
- Reduzierung der nachzuweisenden PAKs auf eine signifikante Auswahl.

## **7 Analytik der PAKs mit chromatographischen Trennverfahren**

### **7.1 Allgemeines**

Für die Untersuchung der PAKs werden nach Literaturangaben verschiedene analytische Verfahren angewendet. Unter den chromatographischen Verfahren kommen dabei vor allem die High Performance Liquid Chromatographie (HPLC) und die Gaschromatographie (GC) zur Anwendung. Daneben kommen heute auch Systeme wie Kapillarelektrophorese [Marlow (2004)] und Gelchromatographie [Titato] hinzu. Zur Detektion der Analyten werden die Trennsysteme mit verschiedenen Detektoren gekoppelt. Für die HPLC sind das UV/VIS- [Platt (1990), Kenzovich (1990), Rivera (1996), Meyer (2001)], Fluoreszenzdetektoren [Ondrus (1990), Meyer (2001)] und Szintillationsdetektoren [Becher (1983)]. Die GC wird mit Flammenionisations- [Gieg (1996), Broholm (1999)] und massenselektiven Detektoren [Pfeifer (1977), Zink (1995), Schmitt (1998), Mössner (1999), Zamfirescu (2001), Meyer (2001), Gmeiner (2002), van Herwijnen (2004), Quantin (2005)] gekoppelt. Ausschlaggebend für die Verfahrensauswahl der oben genannten Anwender waren neben technischen Gegebenheiten die Einfachheit der Handhabung, die Notwendigkeit der Selektivität, ein geforderte Trennleistung oder die Möglichkeit, unbekannte Verbindungen über Bibliotheken identifizieren zu können.

### **7.2 Ziel der Untersuchung**

Die Hauptaufgabe dieser Untersuchung war die Analytik stark belasteter Grundwasserproben teerkontaminierter Standorte. Dazu muss ein geeignetes chromatographisches Trennverfahren die Differenzierung einer Vielzahl standortspezifischer Verbindungen störungsfrei ermöglichen.

Ein weiteres Problem der PAK-Analytik stellen deren physikalischen und chemischen Eigenschaften dar. Sie reichen von:

- niedermolekular bis hochmolekular
- niedrigsiedend bis hochsiedend
- polar bis unpolar

Dadurch war ein Clean-Up-Schritt zur Reinigung der Probenextrakte, der störende Begleitstoffe entfernen könnte, nicht möglich. Denn jeder Schritt in diese Richtung

kann auch einen Teil der zu untersuchenden PAKs eliminieren. Die Untersuchung musste also ohne besondere Abtrennung der Matrix durchgeführt werden.

Laborbedingt standen für diese Untersuchung mehrere chromatographische Methoden zur Verfügung:

- HPLC mit DAD UV/VIS Kopplung
- GC mit MS Kopplung
- LC mit MS Kopplung

Technische, laborinterne und projektbezogene Gründe schlossen im Rahmen des Projektes die Untersuchung der PAKs an der LC/MS aus. Die Auswahl möglicher chromatographischer Methoden war daher auf die analytischen Verfahren HPLC mit UV/VIS-Detektion und Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) beschränkt.

Auf eine allgemeine Einführung in die Chromatographie und Spektroskopie wird verzichtet. Dafür sei auf eine Vielzahl von Fachbüchern und Artikeln in der Fachpresse verwiesen [Grob (1986), Rood (1991), Biedermann (2002), Bieri (2004)]. An dieser Stelle soll nur auf die besonderen Einzelheiten der verwendeten Messgeräte eingegangen werden, die die folgende Analytik maßgeblich beeinflusst haben.

### **7.3 Entwurf eines PAK-Pools**

Damit die Verhältnisse eines teerbelasteten Probenextraktes im Bezug auf die Analytenvielfalt möglichst real simuliert werden konnten, war es wichtig, in einer Testlösung die große Bandbreite der PAKs mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften wiederzugeben. Dazu wurde ein Pool aus 79 PAKs in Acetonitril gelöst. Sie sind im Anhang in der Tabelle: *Liste der PAKs ihre physikalischen Eigenschaften* aufgeführt.

## 7.4 Die Analytik der PAKs mittels HPLC

Die Analytik von organischen Verbindungen mittels HPLC (High Performance Liquid Chromatographie) ist weit verbreitet. Das liegt vor allem an ihrer Robustheit, ihrer leichten Handhabung und den geringen Ansprüchen, die an die Probenmatrix gestellt werden [Steiner (2003)]. Bekannt ist aber auch, dass ihre Trennleistung gegenüber gaschromatographischen Methoden verhältnismäßig schlecht ist und das komplexe Gemische organischer Verbindungen nur schwer zu analysieren sind.

### 7.4.1 HPLC Geräte-Beschreibung

Für die Untersuchung des PAK-Pools mittels HPLC stand das Messsystem der Serie 1100 von Agilent Technologies (s. Anhang: Verwendete Messgeräte und Methodenparameter) zur Verfügung. Zur Ausstattung gehört ein Vier-Pumpensystem, ein UV/VIS DAD-Detektor und eine Varian Polaris HPLC-Säule.

Bei diesem Messgerät sind folgende Vorteile besonders herauszustellen:

- Der Degasser ermöglicht es, die Laufmittel ohne vorherige Entgasung direkt zu verwenden. Dadurch wird auch im Verlauf längerer Analysenserien eine störungsfreie Analytik möglich, ohne das eine lösungsmittelbedingte Gasbildung in der Trennsäule zu Problemen führt.
- Das Vier-Pumpensystem ermöglicht es, auch komplexe Gradienten zu erzeugen.
- Der Dioden-Array-Detektor ermöglicht die Aufnahme von UV/VIS-Spektren.
- Die verwendete HPLC-Säule ist eine C18-Phase, die polar modifizierte Alkylgruppen enthält. Dadurch können unpolare, nicht-ionische und ionische Verbindungen gleichzeitig analysiert werden.

### 7.4.2 Zuordnung der PAKs in der HPLC

Vor dem Test wurde eine Zuordnung der PAKs über Einzelinjektionen aus verdünnten Stammlösungen durchgeführt. Die Konzentration der PAKs in dieser Untersuchung lag zwischen 5 bis 10 µg/ml. Zur Verdünnung der Stammlösungen (1 mg/ml) wurde Acetonitril verwendet. Die Messungen wurden mit der HPLC-Methode: *79 PAKs mit HPLC* durchgeführt. Die Spektren der PAKs wurden ermittelt und in einer Spektrenbibliothek zusammen mit den GC/MS-Spektren und Strukturformeln im Anhang (UV/VIS und Massenspektrenbibliothek der PAKs) abgelegt.

### 7.4.3 Untersuchung des PAK-Pooles mit der HPLC

Vorversuche hatten gezeigt, dass die gleichzeitige Untersuchung der ausgewählten PAKs zu keiner ausreichenden Trennung führte. Daher wurden sie für diese Untersuchung so in 6 Gruppen aufgeteilt, dass sich keine Peak-Überlagerungen im Chromatogramm ergeben konnten. Die Konzentration der PAK-Stammlösungen betrug jeweils 1mg/ml. Nur die 16 EPA PAKs lagen bereits als Mischung mit einer Konzentration von 10µg/ml je PAK fertig vor. Die übrigen fünf Teilmischungen wurden durch ein einfaches Mischen der einzelnen PAK-Stammlösungen hergestellt. Daher haben die PAKs in den Teilmischungen unterschiedliche Endkonzentrationen (s. **Tabelle 4**). Da nur die Trennleistung der Systeme verglichen wird, hat das auf die nachfolgenden Tests keinen Einfluss.

**Tabelle 4: PAK Standardkonzentrationen in der HPLC**

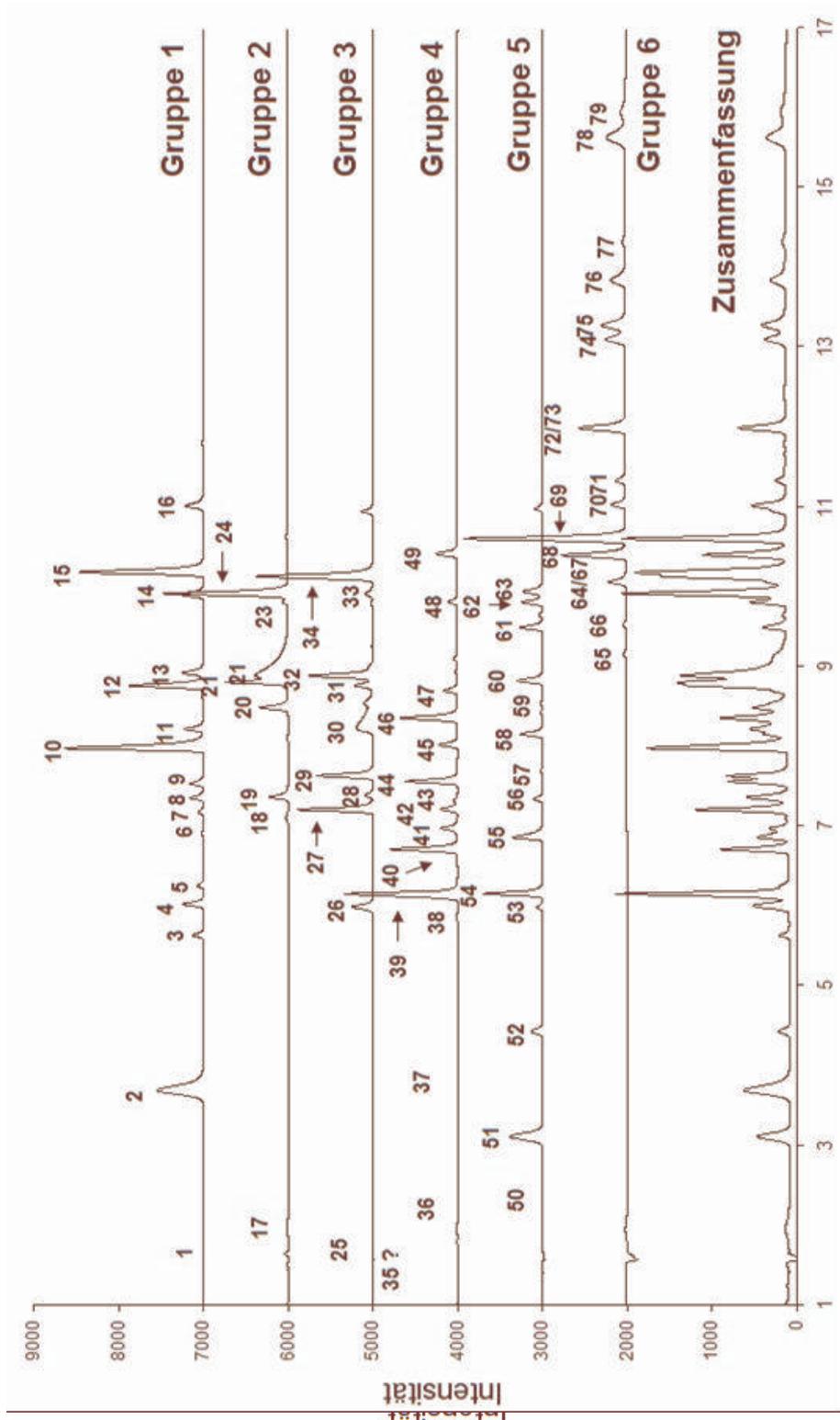
Konzentrationen der PAKs in den 6 Testmischungen für die Trennung auf der HPLC.  
n : Anzahl der PAKs in der Testmischung

Gruppe	C <sub>PAK</sub> [µg/ml]	n	von/bis
1	0.0625	16	1 bis 16
2	0.1250	8	17 bis 24
3	0.1000	10	25 bis 34
4	0.0666	15	35 bis 49
5	0.0666	14	50 bis 63
6	0.0050	16	64 bis 79

Die Untersuchung der 6 Testlösungen wurde mit der HPLC-Methode: *Standard auf der HPLC sechs Gruppen* durchgeführt (s. Anhang: 1.1 *Verwendete Messgeräte und Methodenparameter*). Die HPLC-Methode ist das Resultat mehrerer Vorversuche die nicht dokumentiert werden. Es wurden Acetonitril/Tetrahydrofuran- und Methanol/Wasser-Gradienten auf ihre Trennleistung untersucht. Der verwendete pH-Bereich war jedoch immer <7. Das Ergebnis ergab eine eindeutig höhere Trennleistung über den Acetonitril/Wasser-Gradienten.

### 7.4.4 Auswertung des HPLC-Chromatogramms

In der **Abbildung 8** sind die Chromatogramme der sechs Gruppen für die Wellenlänge 250nm zusammen dargestellt. Das siebte Chromatogramm ist ein Summenchromatogramm, das nicht durch die Messung aller PAKs in einem



**Abbildung 8: 79 PAKs in der HPLC**

Retentionszeit [min]

Darstellung der Chromatogramme für 79 PAKs, unterteilt in 6 Gruppen plus einem rechnerisch ermittelten Summenchromatogramm. Die Messung erfolgte mit der HPLC-Methode: 79 PAKs über HPLC. Zur besseren Übersicht sind die Chromatogramme auf der Intensitätskala verschoben worden:

- Chromatogramm. 1 : + 7000
- Chromatogramm. 2 : + 6000
- Chromatogramm. 3 : + 5000
- Chromatogramm. 4 : + 4000
- Chromatogramm. 5 : + 3000
- Chromatogramm. 6 : + 2000
- Zusammenfassung aller Chromatogramme: +100

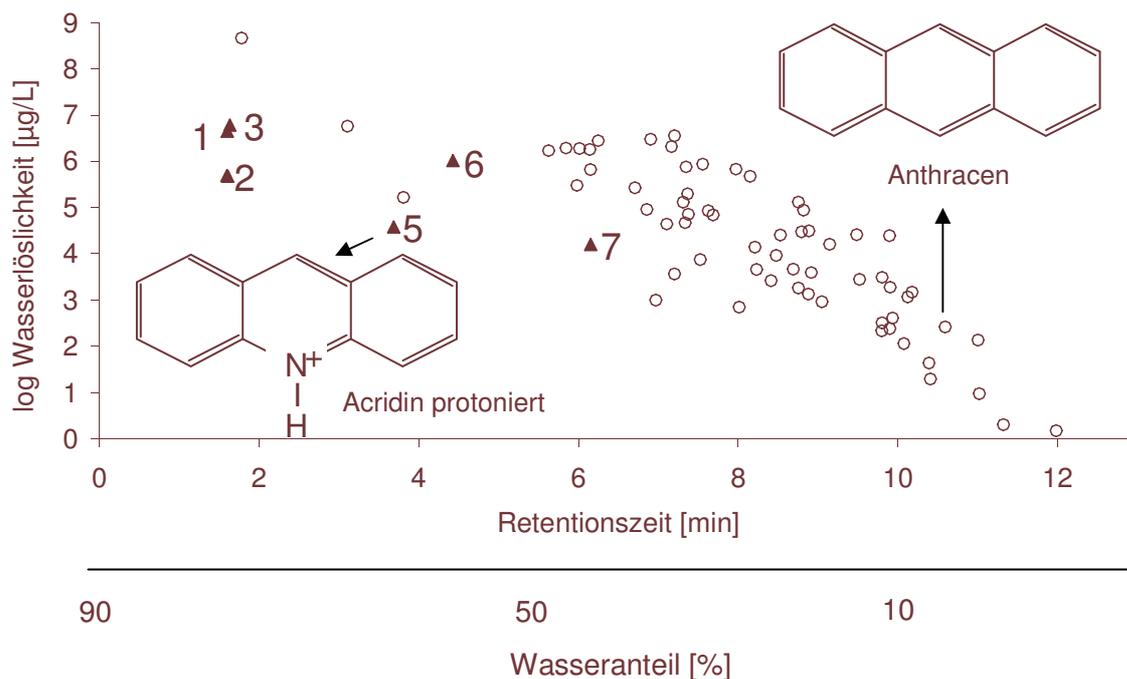
**Tabelle 5: Zuordnung der 79 PAKs in der HPLC**

Zuordnung eines PAK-Pools unter den Bedingungen der HPLC-Methode 79 PAKs, der aus 79 Verbindungen besteht.

Nr.	PAK Name	RT [min]	Nr.	PAK Name	RT [min]
<b>Chromatogramm 1</b>			<b>Chromatogramm 2</b>		
1	Isochinolin	1.6	17	Chinolin	1.6
2	Acridin	3.7	18	Thiophen	7.1
3	1,7-Naphthalindiol	5.6	19	2-Naphthalincarbonsäure	7.4
4	1-Indanon	6.0	20	Xanthon	8.5
5	1,3-Naphthalindiol	6.2	21	Carbazol	8.8
6	1-Acenaphthenol	6.9	22	1-Hydroxy-2-naphthoesäure	8.9
7	1,8-Naphthalinanhydrid	7.2	23	1-Methylnaphthalin	9.8
8	9-Fluorenol	7.4	24	9-Cyanophenanthren	9.9
9	2,6-Dinitro-4-methyl-phenol	7.5			
10	9-Anthracencarbonsäure	8.0			
11	2-Hydroxybiphenyl	8.2			
12	9-Fluorenol	8.8			
13	Anthrachinon	8.9			
14	Dibenzofuran	9.9			
15	9-Nitroanthracen	10.2			
16	3-Nitrofluoranthen	11.0			
<b>Chromatogramm 3</b>			<b>Chromatogramm 4</b>		
25	2-Methylchinolin	1.6	35	Anilin	n.n.
26	1-Aminonaphthalin	6.0	36	Hydrochinon	1.8
27	2-Hydroxycarbazol	7.2	37	Brenzcatechin	3.8
28	2-Naphthol	7.4	38	1,5-Naphthalindiol	5.8
29	9,10-Phenanthrenchinon	7.6	39	Phenanthridin	6.1
30	3-Hydroxy-2-naphthoesäure	8.2	40	1,4-Naphthochinon	6.7
31	Anthron	8.8	41	1,2-Acenaphthenchinon	7.0
32	9-Phenanthrol	8.9	42	Nitrobenzol	7.2
33	2-Methylnaphthalin	9.9	43	Dibenzothiophensulfon	7.3
34	9-Cyanoanthracen	10.1	44	2-Hydroxy-9-fluorenol	7.6
			45	2-Hydroxydibenzofuran	8.0
			46	1-Aminoanthracen	8.5
			47	1-Nitronaphthalin	8.7
			48	2-Nitrofluoren	9.8
			49	Dibenzothiophen	10.4
<b>Chromatogramm 5</b>			<b>Chromatogramm 6</b>		
50	4-Methylchinolin	1.6	64	Naphthalin	10.1
51	p-Benzochinon	3.1	65	Acenaphthen	9.1
52	2-Hydroxychinolin	4.4	66	Acenaphthylen	9.5
53	Cumarin	6.2	67	Fluoren	10.1
54	9(10H)-Acridinon	6.2	68	Phenanthren	10.4
55	2,4-Dinitrophenol	6.9	69	Anthracen	10.6
56	Indol	7.3	70	Fluoranthen	11.0
57	1-Naphthol	7.7	71	Pyren	11.3
58	Benzo[b]furan	8.2	72	Benzo[a]anthracen	12.0
59	1-Cyanonaphthalin	8.4	73	Chrysen	12.0
60	1-Benzothiophen	8.8	74	Benzo[b]fluoranthen	13.1
61	5-Nitroacenaphthen	9.5	75	Benzo[k]fluoranthen	13.3
62	1-Pyrenol	9.8	76	Benzo[a]pyren	13.8
63	Benzanthron	9.9	77	Dibenzo[a,h]anthracen	14.3
			78	Indeno[1,2,3-cd]pyren	15.6
			79	Benzo[ghi]perylen	15.9

HPLC-Lauf, sondern durch die rechnerische Aufsummierung der Einzelchromatogramme entstanden ist. Einige Verbindungen werden im Chromatogramm zwar durch eine Ziffer dargestellt, sind aber als Peak bei dieser Wellenlänge nicht zu sehen. Diese Verbindungen haben bei 250nm keinen ausreichenden Response. Sie lassen sich aber bei einer der nicht abgebildeten drei Wellenlängen (270, 290, 320nm) sicher zuordnen (s. **Tabelle 5**).

Anhand des Summenchromatogramms wird deutlich, dass sich eine Basislinientrennung für die untersuchten PAKs unter diesen chromatographischen Bedingungen nicht erreichen lässt. Eine Optimierung der Analytik durch die Verwendung anderer Wellenlängen, Variation des Gradienten und der Säulenlänge kann zu einer Erhöhung der Analysenqualität führen. Es ist allerdings nicht anzunehmen, dass sich nach einer solchen Optimierung die gewünschte Basislinientrennung der PAKs erreichen lässt.



**Abbildung 9: Wasserlöslichkeit der 79 PAKs gegen den Wasseranteil im HPLC Gradient**

Darstellung der Wasserlöslichkeit der PAKs als Funktion des Wasseranteils im Gradienten und der Retentionszeit unter den Bedingungen der HPLC-Methode 79 PAKs Wasserlöslichkeit gegen Wasseranteil im Gradienten in der HPLC .

- ▲ : bei saurem pH-Wert ionisch vorliegende PAKs
- : bei saurem pH-Wert neutral vorliegende PAKs

Entsprechend den Herstellerangaben ist die HPLC-Säule in der Lage, auch die ionischen Verbindungen zu retardieren. In der **Abbildung 9** sind die Wasserlöslichkeiten der PAKs gegen ihre Retentionszeit im Chromatogramm und dem dazugehörigen Wasseranteil im HPLC-Gradienten aufgetragen. Die mit einem Kreis gekennzeichneten Verbindungen liegen bei diesem pH-Wert nicht ionisch vor. Die mit einem schwarzen Dreieck markierten PAKs sind Pyridinderivate und liegen bei diesem pH-Wert ionisch vor.

Der verwendete saure Acetonitril/Wasser-Gradient enthält konstant 0.02% Ameisensäure. Je nach ihrem  $pK_s$ -Wert liegen die protonierbaren Pyridinderivate bei diesem pH-Wert ionisch vor (s. **Tabelle 6**) und können auf einer einfachen C18-Phase nicht retardiert werden [Stray (1985)]. Mit ihrer Protonierung steigt auch ihre Wasserlöslichkeit gegenüber der nicht-ionischen Form deutlich an. Die erhöhte Wasserlöslichkeit spiegelt sich in einer verkürzten Retentionszeit, dass heißt, einer Elution bei hohem Wasseranteil im Gradienten wider.

**Tabelle 6: protonierbare Pyridinderivate**

Auflistung der N-PAKs, die in einem sauren Eluenten protoniert werden.

Nr.	PAK Name	RT [min]	Wasserlöslichkeit [ $\mu\text{g/l}$ ]	$pK_s$
1	2-Methylchinolin	1.60	499000	5.71
2	Isochinolin	1.60	4520000	5.42
3	4-Methylchinolin	1.61	479000	5.67
3	Chinolin	1.64	6110000	4.90
4	Acridin	3.69	38400	5.45
5	2-Hydroxychinolin	4.43	1050000	k.a.
7	9(10H)-Acridinon	6.15	16093	k.a.

Ein Vergleich des Acridins mit Naphthalin verdeutlicht diesen Sachverhalt. Naphthalin (31 mg/L) hat eine ähnliche Wasserlöslichkeit wie die nicht-ionische Form des Acridins (38.4 mg/L). Sie sollten daher auch ein ähnliches Elutionsverhalten auf der modifizierten C18 Phase der HPLC-Säule aufzeigen. Naphthalin wird aber bei 10.1min (~10% Wasseranteil) und Acridin bei 3.7min (~70% Wasseranteil) eluiert. Der Stickstoff des Acridins ist protoniert worden und die Wasserlöslichkeit somit deutlich angestiegen.

#### **7.4.5 Zusammenfassung zur PAK-Analytik an der HPLC**

- Es konnten bis auf das Anilin alle Verbindungen des PAK-Pools zugeordnet werden. Eine ausreichende Trennung der 79 PAKs konnte unter diesen chromatographischen Bedingungen nicht erreicht werden.
- Der verwendete Säulentyp ist in der Lage ionische Verbindungen zu retardieren.
- Es sollte der gleiche Test mit einer längere HPLC-Säule des selben Typs (250mm statt 100mm) wiederholt werden.

## 7.5 Die Analytik der PAKs mit GC/MS Kopplung

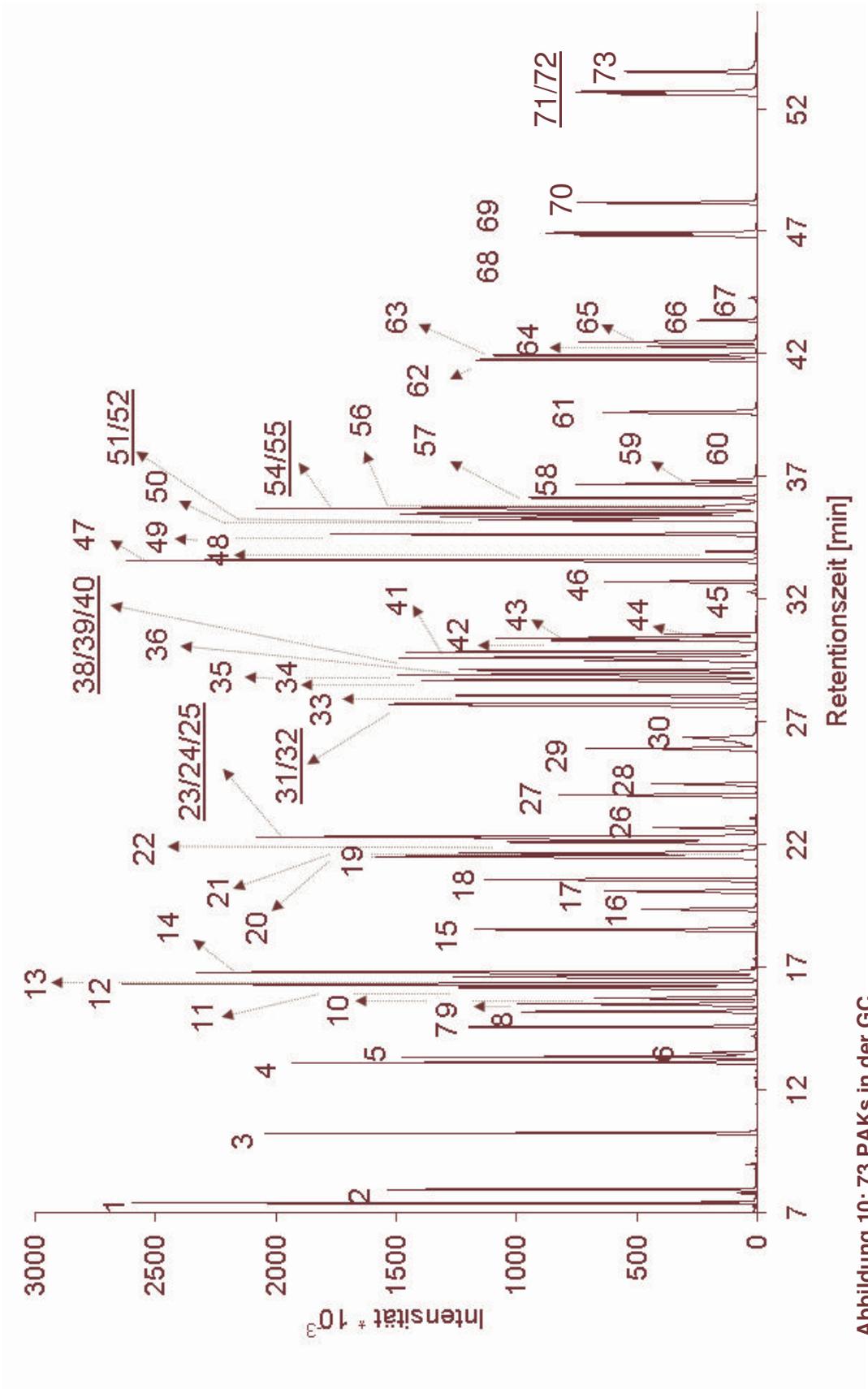
Die Gaschromatographie (GC) ist ein weit verbreitetes Trennverfahren für die Analytik komplexer Gemische organischer Verbindungen. Vor allem für die Untersuchung flüchtiger und mittelflüchtiger Verbindungen in Umweltproben ist die GC und GC/MS die vorherrschende Technik [Koester (2003)]. Die Voraussetzung der gaschromatographischen Untersuchung eines Analyten ist dessen zersetzungsfreie Verdampfbarkeit. Daher wird die Analytik schwerflüchtiger und polarer Verbindungen an der GC problematisch. Vor allem die Pyridinderivate, Nitroaromaten [Levsen (1993), Walsh (1998)], Aminoverbindungen [Walsh (1998)] und Oxo-Metabolite der PAKs [Zink (1995), Johansen (1996)] können möglicherweise ohne Vorbehandlung auf der GC nicht untersucht werden. Zur Überprüfung der Trennleistung und möglicher Probleme bei der Untersuchung der polaren und schwerflüchtigen PAKs soll der PAK-Pool analysiert werden.

### 7.5.1 GC/MS Geräte-Beschreibung

Das Messsystem der Serie Trace DSQ von Thermo Finnigan ist ein GC/MS Benchtop Messgerät (s. Anhang: *Verwendete Messgeräte und Methodenparameter*). Der gekrümmte Prefilter ermöglicht die Aufnahme besonders rauschfreier Massenspektren und vergleichsweise niedriger Nachweisgrenzen im FullScan-Betrieb.

### 7.5.2 Zuordnung der PAKs mittels GC/MS

Eine Zuordnung der PAKs wurde über die Injektion von verdünnten Stammlösungen durchgeführt. Die Konzentration der PAKs in den Lösungen betrug 10 µg/ml. Zur Verdünnung wurde Acetonitril verwendet. Die Messungen wurden an der GC/MS der Serie Turbomass von Perkin Elmer mit der GC/MS-Methode: *70g4m10gm280g5m25gm330g0m* durchgeführt. Die Spektren der PAKs wurden ermittelt und in der Spektrenbibliothek (s. Anhang: *UV/VIS und Massenspektrenbibliothek der PAKs*) mit den HPLC-Spektren und Strukturformeln abgelegt. Für die später ermittelten Spektren der derivatisierbaren aciden PAKs wurde ebenso verfahren.



**Abbildung 10: 73 PAHs in der GC**

Darstellung des GC-Chromatogramms mit 73 PAHs. Es wurden 10ng absolut je PAK am GC/MS Trace DSQ unter den Bedingungen der GC-Methode: 70g3m5gm320g1m gemessen.

**Tabelle 7: 73 PAKs an der GC/MS**

Auflistung von 73 PAKs sortiert nach ihrer Retentionszeit unter den Bedingungen der GC/MS-Methode 70g3m5gm320g1m.

T<sub>Elution</sub> : Temperatur zum Zeitpunkt der Detektierung

Nr.	PAK Name	RT [min]	Nr.	PAK Name	RT [min]
1	Anilin	7.35	38	1,3-Naphthalindiol	29.60
2	Benzo[b]furan	7.90	39	1,7-Naphthalindiol	29.60
3	Nitrobenzol	10.20	40	Phenanthridin	29.62
4	Naphthalin	13.11	41	Carbazol	29.85
5	1-Benzothiophen	13.34	42	2-Hydroxydibenzofuran	30.22
6	Brenzcatechin	13.50	43	Xanthon	30.42
7	Chinolin	14.56	44	1,2-Acenaphthenchinon	30.58
8	Isochinolin	15.19	45	Anthron	32.29
9	Hydrochinon	15.50	46	Anthrachinon	32.72
10	1-Indanon	15.74	47	5-Nitroacenaphthen	33.58
11	Indol	16.17	48	1,8-Naphthalinanhydrid	33.95
12	2-Methylnaphthalin	16.31	49	Fluoranthen	34.66
13	2-Methylchinolin	16.62	50	9-Cyanoanthracen	35.23
14	1-Methylnaphthalin	16.78	51	2-Hydroxy-9-fluorenol	35.31
15	4-Methylchinolin	18.54	52	9-Cyanophenanthren	35.37
16	1,4-Naphthochinon	19.37	53	2-Nitrofluoren	35.49
17	Cumarin	20.11	54	Pyren	35.70
18	Acenaphthylen	20.57	55	Dibenzothiophensulfon	35.70
19	Acenaphthen	21.51	56	9-Phenanthrol	35.80
20	1-Cyanonaphthalin	21.68	57	9-Nitroanthracen	36.15
21	2,4-Dinitrophenol	21.76	58	2-Hydroxycarbazol	36.68
22	1-Naphthol	22.10	59	9,10-Phenanthrenchinon	36.84
23	2-Hydroxybiphenyl	22.23	60	1-Aminoanthracen	38.60
24	2-Naphthol	22.31	61	9 (10 H)-Acridinon	39.61
25	Dibenzofuran	22.35	62	Benzo[a]anthracen	41.75
26	1-Aminonaphthalin	22.69	63	Chrysen	41.93
27	Fluoren	24.04	64	1-Pyrenol	42.30
28	1-Nitronaphthalin	24.49	65	Benzanthron	42.48
29	1-Acenaphthenol	25.91	66	3-Nitrofluoranthren	43.36
30	2-Hydroxychinolin	26.39	67	1-Nitropyren	44.28
31	9-Fluorenol	27.67	68	Benzo[b]fluoranthren	46.82
32	9-Fluorenol	27.73	69	Benzo[k]fluoranthren	46.93
33	Dibenzothiophen	28.08	70	Benzo[a]pyren	48.17
34	Phenanthren	28.71	71	Indeno[1,2,3-cd]pyren	52.59
35	Anthracen	28.93	72	Dibenzo[a,h]anthracen	52.69
36	Acridin	29.13	73	Benzo[ghi]perylen	53.49
37	1,5-Naphthalindiol	29.50			

### 7.5.3 Untersuchung des PAK-Pools an der GC/MS

Vorversuche haben gezeigt, dass der PAK-Pool nicht wie bei der HPLC in mehrere Gruppen unterteilt werden muss. Die Trennleistung ist hoch genug, um die meisten Verbindungen dieser Gruppe getrennt darzustellen. Die Untersuchung des Pools wurde mit der GC/MS-Methode: *70g3m5gm320g1m* durchgeführt.

### 7.5.4 Auswertung des GC/MS-Chromatogramms

In der **Abbildung 10** ist das Chromatogramm der GC/MS-Bestimmung von 79 PAKs dargestellt. Bis auf eine kleine Gruppe von sechs PAKs (s. **Tabelle 8**) haben sich die übrigen Verbindungen des Pools alle zuordnen lassen (s. **Tabelle 7**). Die Gründe für die fehlende Detektierbarkeit dieser PAKs sind unterschiedlich. Die Carbonsäuren sind thermolabil und müssen vor der Bestimmung mittels GC derivatisiert werden [Drozd (1981)]. Das p-Benzochinon hat einen so niedrigen Siedepunkt, dass es mit dem ausgeblendeten Lösungsmittelpeak zusammenfällt. Der Grund für die schlechte Messbarkeit des 2,6-Dinitro-4-methylphenols ist unklar. Auch für einige der nachweisbaren PAKs bestehen bei der injizierten Konzentration von 10µg/ml Probleme. Verbindungen wie Anthron, 9,10-Phenanthrenchinon und 1-Aminoanthracen haben einen vergleichsweise schlechten Response. 2-Hydroxychinolin, Isochinolin, Naphthochinon und 9(10H)-Acridinon weisen ein starkes Tailing auf. Dies wird mit sinkender Konzentration ein stark nicht-lineares Verhalten von Peakfläche zu Konzentration zur Folge haben.

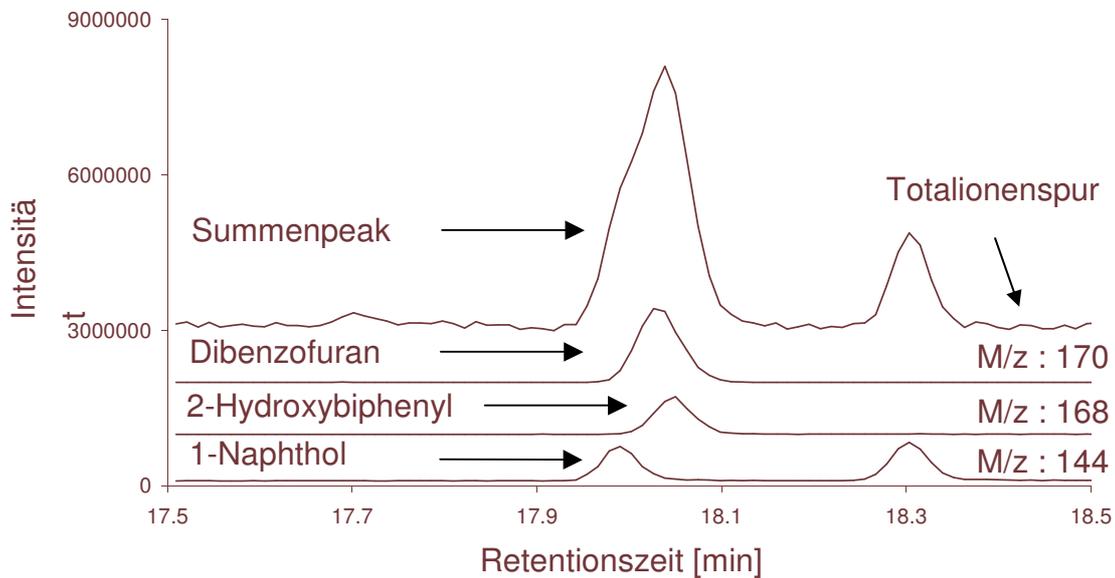
**Tabelle 8: Liste der nicht nachweisbaren PAKs über die GC/MS**

Auflistung der nicht nachweisbaren PAKs über die GC/MS

PAK Name	M [g/mol]
p-Benzochinon	108.10
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	188.18
3-Hydroxy-2-naphthoesäure	188.18
9-Anthracencarbonsäure	222.25
2,6-Dinitro-4-methylphenol	198.13
2-Naphthalincarbonsäure	172.18

Die analytischen Probleme mit einigen der PAKs stehen im Widerspruch zur einwandfreien Elution chemisch ähnlicher PAKs. So lässt sich 1-Aminonaphthalin

im Gegensatz zu 1-Aminoanthracen sehr gut nachweisen und Chinolin weist im Gegensatz zu Isochinolin kein deutliches Tailing auf. Die Gründe für diese Differenzen sind unklar und werden auch in der Literatur nur selten aufgeführt [Broholm (1999)].



**Abbildung 11: Darstellung einer masseselektiven Differenzierung in der GC/MS**

Darstellung einer Peaküberlagerung für 3 PAHs in der GC/MS. Das Chromatogramm ist mit der GC/MS-Methode 80g5m4gm310g0m aufgenommen worden.

M/z : Massenspur des betreffenden PAHs auf dessen Molekulargewicht

Trotz der beobachteten Probleme können die analysierten PAHs als weitestgehend getrennt angesehen werden. Die Kopplung der GC mit einem Massenspektrometer ermöglicht auch die Trennung von PAHs die sich im Chromatogramm überlagern. In der **Abbildung 11** überlagern sich Dibenzofuran (M=170 g/mol), 2-Hydroxybiphenyl (M=168g/mol) und 1-Naphthol (M=144g/mol) zu einem Peak (s. Totalionenspur).

Differenziert man die Totalionenspur anhand der Molekulargewichte zu den 3 Ionenspuren der entsprechenden der PAHs, so werden die Analyten klar voneinander getrennt abgebildet. Diese Trennung ist auf die Selektivität des Detektionssystems und nicht auf die Trennleistung der GC zurückzuführen.

### 7.5.5 Zusammenfassung zur PAK-Analytik an der GC/MS

- Von den 79 PAKs lassen sich sechs PAKs ohne Vorbehandlung nicht nachweisen. Davon sind vier Verbindungen Carbonsäuren, ein Nitrophenol und ein Chinon.
- Die PAKs, die sich im Chromatogramm überlagern, lassen sich über ihre Ionenspuren massenselektiv gut trennen. Eine Ausnahme bildet nur das 1,3- und 1,7-Naphthalindiol. Diese beiden Naphthalindiole besitzen ein nahezu identisches Massenspektrum und haben die gleiche Retentionszeit in der GC.
- Anthron, 9,10-Phenanthrenchinon und 1-Aminoanthracen haben einen schlechten Response.

## 7.6 Zusammenfassung und Bewertung der chromatographischen Trennverfahren

### *GC:*

Aus den Chromatogrammen der HPLC- und GC-Messung lässt sich eine erheblich höhere Trennleistung der GC ableiten. Durch die Kopplung der GC an die Massenspektrometrie wird die Möglichkeit der Analytendifferenzierung erhöht.

Es werden auch die in der Literatur zitierten Nachteile der GC bestätigt. Einige polare und thermolabile Verbindungen (Carbonsäuren, Ketone, Amine etc.) können nicht oder nur schlecht erfasst werden. Ihre Untersuchung erfordert ein hohes Maß an Probenvorbereitung und gerätetechnischer Pflege.

### *HPLC:*

Für die HPLC spricht die einfache Handhabung und die problemlose Analyse polarer und schwerflüchtiger Stoffe. Die schlechte Trennleistung kann durch die Kopplung mit einem Massenspektrometer ausgeglichen werden. Sie steht aber für diese Untersuchungen nicht zur Verfügung.

### *Fazit:*

Im Hinblick auf die zu erwartende große Anzahl an chemischen Verbindungen in den Grundwasserproben teerkontaminierter Standorte wurde als Entscheidungskriterium für die Auswahl des analytisches Messverfahrens die jeweilige Trennleistung festgelegt. Diese ist bei der GC eindeutig höher als bei der HPLC.

## 8 Optimierung der GC-Analytik

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die Analytik der PAKs an der GC/MS mit einer höheren Trennleistung als mit der HPLC durchgeführt werden kann. Einige der polaren und hochsiedenden PAKs zeigten jedoch in der GC schlechte Nachweisgrenzen und Peakformen. Diese Probleme können teilweise durch die Optimierung der GC-Parameter [Grob, K. (1986), Rood (1991), Brodacz (1998), Blumberg (2000), Biedermann (2002)] oder Derivatisierungsverfahren der Analyten [Drozd (1981), Blau (1997)] behoben werden.

### 8.1 Erhöhung der Reproduzierbarkeit

#### 8.1.1 Deuterierte interne Standards

Die routinemäßige Arbeit mit gaschromatographischen Verfahren zeigt für die Mehrfachinjektion eines Analyten eine erhebliche Streuung um den Mittelwert. Grund dafür sind vor allem Schwankungen beim Injektionsvolumen und Adsorptionseffekte im GC-Liner. Zur Eliminierung dieser Probleme wird zur Bestimmung der 16 EPA PAK von der US EPA in der Methode 525.1 die Verwendung von drei internen Standards empfohlen [Eichelberger, US EPA Method (1991)]:

- Acenaphthen D<sub>10</sub> ( zehnfach deuteriertes Acenaphthen)
- Phenanthren D<sub>10</sub> ( zehnfach deuteriertes Phenanthren)
- Chrysen D<sub>12</sub> ( zwölfmal deuteriertes Chrysen)

Es handelt sich bei diesen Verbindungen um drei der 16 EPA PAKs, deren Wasserstoffe durch Deuterium ersetzt wurden. Die Bezeichnung D<sub>10</sub> oder D<sub>12</sub> gibt an, wie viele Wasserstoffe durch Deuterium ersetzt wurden. Das Molekulargewicht des Deuteriums ist doppelt so hoch wie das des Wasserstoffs. Daher steigt auch das Molekulargewicht der deuterierten Verbindungen um die entsprechende Masse an. Trotz des nahezu gleichen Elutionsverhaltens von Anthracen (M=178g/mol) und Anthracen D<sub>10</sub> (M=188g/mol), können beide Analyten von einem massenselektiven Detektor über ihr Massenspektrum klar unterschieden werden.

Unregelmäßigkeiten bei der GC-Analytik, wie Schwankungen des Injektionsvolumens oder des Gasflusses, betreffen sowohl den deuterierte

internen Standard als auch die zu untersuchenden Verbindungen. Verwendet man also bei allen Proben einer Messserie einen deuterierten internen Standard, so lassen sich Schwankungen von Messung zu Messung rechnerisch eliminieren. Dazu werden die Peakflächen aller Analyten ( $A_{\text{Analyt}}$ ) durch die Peakfläche des internen Standards ( $A_{\text{ISTD}}$ ) dividiert (Standardisierung) und alle folgenden Berechnungen nur noch mit diesen standardisierten Peakflächen ( $A'_{\text{Analyt}}$ ) durchgeführt.

$$A'_{\text{Analyt}} = A_{\text{Analyt}} / A_{\text{ISTD}}$$

Es werden zur Analyse der 16 EPA PAKs von der EPA Methode 525.1 drei interne Standards empfohlen. Sie decken den Siedebereich beziehungsweise den Retentionsbereich der 16 EPA PAKs gut ab. Damit ein interner Standard die Schwankungen in der GC-Messung eliminieren kann, muss er dem Analyten chemisch ähnlich sein. Das heißt, die gerätetechnisch bedingten Schwankung bei der GC-Bestimmung von Benzo[k]fluoranthen können nicht über den niedrig siedenden internen Standard Acenaphthen D<sub>10</sub> ausgeglichen werden.

### 8.1.2 Erhöhung der Reproduzierbarkeit durch drei interne Standards

#### *Versuchsziel*

Die internen Standards der EPA Methode sind auf die GC-Analytik der unpolaren EPA PAKs ausgelegt. Wie wirkt sich die Verwendung unpolarer deuterierter interner Standards auf die Reproduzierbarkeit für polare und unpolare PAKs aus?

#### *Herstellung eines Pools aus 73 PAKs*

- je 10µl einer PAK Stammlösung von  $C_{\text{PAK}} = 1000\mu\text{g/ml}$
- auffüllen auf 1ml mit Acetonitril (1:100 Verdünnung je PAK)
- mischen der Lösung
- Zugabe von je 40µl Naphthalin D<sub>8</sub>, Anthracen D<sub>10</sub> und Benzo[k]fluoranthen D<sub>12</sub> mit einer Konzentration von 10 µg/ml in Acetonitril
- mischen der Lösung

#### *Durchführung*

Ein PAK-Pool wird mit drei internen Standards (Naphthalin D<sub>8</sub>, Anthracen D<sub>10</sub>, Benzo[k]fluoranthen D<sub>12</sub>) versetzt und dreimal unter gleich bleibenden Messbedingungen an der GC/MS mit der GC/MS-Methode: 3 ISTDs bestimmt.

### *Ermittlung der Peakfläche*

Für die Ermittlung der Peakfläche eines PAKs wurde aus dem Totalionenchromatogramm (TIC) entsprechend seiner Quantifizierungsmasse das jeweilige Einzelionenchromatogramm oder Singelionenchromatogramm (SIS) gefiltert. An der Retentionszeit des PAKs wurde im Einzelionenchromatogramm durch Integration des zugehörigen Peaks die Peakfläche ( $A_{\text{PAK}}$ ) errechnet. So wurde für alle PAKs und die internen Standards verfahren.

Die Peakflächen der PAKs wurden anschließend über jeden der 3 internen Standard standardisiert ( $A'_{\text{PAK}}$ ). Das heißt, für jedes PAK liegen 3 verschiedene standardisierte Peakflächen aus jedem Lauf der Dreifachbestimmung vor.

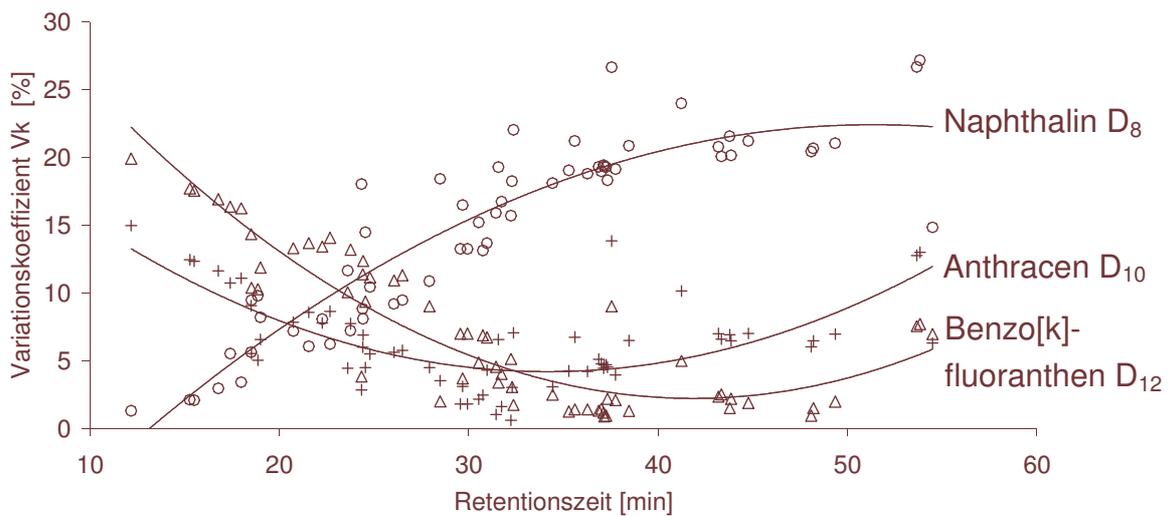
Am Beispiel des Naphthalins heißt das:

$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Naphthalin $D_8$ )	/ 1. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Anthracen $D_{10}$ )	/ 1. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Benzo[k]fluoranthren $D_{12}$ )	/ 1. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Naphthalin $D_8$ )	/ 2. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Anthracen $D_{10}$ )	/ 2. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Benzo[k]fluoranthren $D_{12}$ )	/ 2. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Naphthalin $D_8$ )	/ 3. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Anthracen $D_{10}$ )	/ 3. Injektion der Dreifachmessung)
$A'_{\text{Naphthalin}}$ (über Benzo[k]fluoranthren $D_{12}$ )	/ 3. Injektion der Dreifachmessung)

Aus den standardisierten Peakflächen der Dreifachmessungen wurde für jedes PAK der Variationskoeffizient  $V_{K\text{PAK}}$  berechnet. Die Ergebnisse der Messung sind im Anhang *Einfluss verschiedener interner Standards auf die Bestimmung der PAKs an der GC* wiedergegeben.

### *Diskussion*

Technische Schwierigkeiten mit der GC erlaubten nur die Auswertung von 62 statt der eingesetzten 73 PAKs. In der **Abbildung 12** sind die Variationskoeffizienten der Dreifachmessungen in Abhängigkeit zur Retentionszeit dargestellt. Der Variationskoeffizient der Dreifachbestimmung ist der Reproduzierbarkeit indirekt proportional.



**Abbildung 12: Drei interne Standards in der GC**

Darstellung der Variationskoeffizienten der Dreifachbestimmung für jedes PAK.

○ : Variationskoeffizienten der PAKs nach Standardisierung über Naphthalin D<sub>8</sub>

+ : Variationskoeffizienten der PAKs nach Standardisierung über Anthracen D<sub>10</sub>

△ : Variationskoeffizienten der PAKs nach Standardisierung über Benzo[k]fluoranthen D<sub>12</sub>

Alle 3 Serien weisen niedrige und hohe Variationskoeffizienten für die PAKs auf. Die Reproduzierbarkeit einer Mehrfachinjektion ist dann am höchsten, wenn der Variationskoeffizient am niedrigsten ist. Daher werden die Peakflächen der niedrigsiedenden PAKs am besten über Naphthalin D<sub>8</sub>, die der mittelsiedenden PAKs über Anthracen D<sub>10</sub> und die der hochsiedenden über Benzo[k]fluoranthen D<sub>12</sub> standardisiert.

### Fazit

Der interne Standard muss so gewählt werden, dass er in einem ähnlichen Retentionsbereich (Siedebereich) wie die zu untersuchende Verbindung eluiert. Eine notwendige Ähnlichkeit zwischen dem Analyten und dem internen Standard hinsichtlich der Polarität oder gar der funktionellen Gruppe muss nach diesem Ergebnis nicht bestehen.

### 8.1.3 Erhöhung der Reproduzierbarkeit durch Glaswolle im GC-Liner

Einige Unreproduzierbarkeiten bei der GC-Injektion können schon durch die Verwendung geringer Mengen an Glaswolle [Biedermann (2002)] im GC-Liner beseitigt werden.

Es gibt 3 Gründe für die Verwendung von Glaswolle im GC-Liner:

- Die hohe Standardabweichung bei dreckigen Proben muss mit dem hohen Freiheitsgrad der eingespritzten Probentropfen zusammenhängen. Die Glaswolle verringert diesen Freiheitsgrad und reduziert die Standardabweichung.
- Einige eingespritzte Tropfen fallen direkt nach der Injektion im Liner nach unten, die darin gelösten Substanzen sind für die weitere Analyse verloren.
- Die Glaswolle teilt große Tropfen in kleine auf und vergrößert so die Oberfläche der Flüssigkeit. Aus diesem dünnen Film können die Bestandteile leichter verdampfen. Die Diffusionsrate der Analyten aus nicht verdampften Lösungsmittel ist oft nur schwach. [Grob, K. (1986)]

Gerade bei polaren Verbindungen kann im Injektor durch Adsorptionseffekte die Verwendung von Glaswolle auch zu ungewollten thermischen Zersetzungen an aktiven Oberflächen führen [Bieri (2004)]. Deshalb werden sowohl GC-Liner als auch Glaswolle deaktiviert angeboten.

#### *Versuchsziel*

Wie wirkt sich die Verwendung deaktivierter Glaswolle auf die Reproduzierbarkeit der GC-Injektion für polare und unpolare PAKs aus?

#### *Durchführung*

Wie im vorherigen Test wird ein PAK-Pool aus 73 PAKs hergestellt. Dieser wird je zweimal in Dreifachbestimmung in die GC injiziert. Bei der ersten Dreifachinjektion ist der GC-Liner ohne und bei der zweiten Dreifachinjektion mit deaktivierter Glaswolle ausgestattet. Die Messung wird mit der GC/MS-Methode: *Glaswolle* durchgeführt.

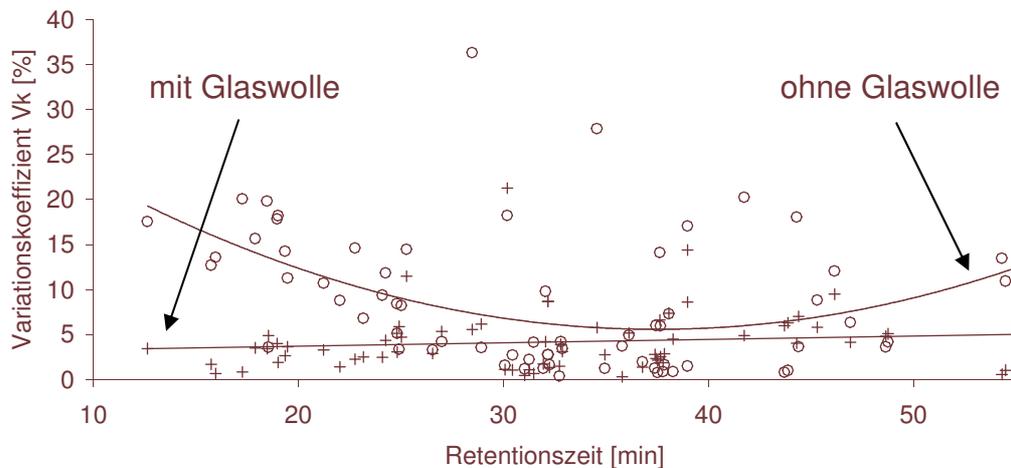
#### *Berechnung*

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben werden die Peakflächen der PAKs ermittelt, über den internen Standard Anthracen  $D_{10}$  standardisiert und der Variationskoeffizient der Dreifachbestimmung für jede Versuchsserie berechnet.

#### *Diskussion*

Die Ergebnisse der Messung sind im Anhang: *Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der PAKs an der GC/MS durch die Verwendung von Glaswolle im GC-Liner* wiedergegeben.

In der **Abbildung 13** sind die Variationskoeffizienten der PAKs für die beschriebenen Versuchserien in Abhängigkeit zur Retentionszeit dargestellt. Wie beim Versuch mit den 3 ISTDs weisen die Variationskoeffizienten der Dreifachbestimmung nach Standardisierung über Anthracen D<sub>10</sub> die Form einer nach oben geöffneten Parabel auf. Das heißt, die niedrigsiedenden und hochsiedenden PAKs haben höhere Variationskoeffizienten als die mittelsiedenden PAKs. Die zweite Kurve (mit Glaswolle) zeigt über den ganzen Retentionsbereich eine hohe Reproduzierbarkeit durch niedrige Variationskoeffizienten an.



**Abbildung 13: Verbesserung der Reproduzierbarkeit in der GC durch den Gebrauch von Glaswolle im GC-Liner**

Darstellung der Variationskoeffizienten für polare und unpolare PAKs mit und ohne Glaswolle im GC-Liner nach Standardisierung über Anthracen D<sub>10</sub>.

o : standardisierte Peakflächen der PAKs ohne Glaswolle im GC-Liner

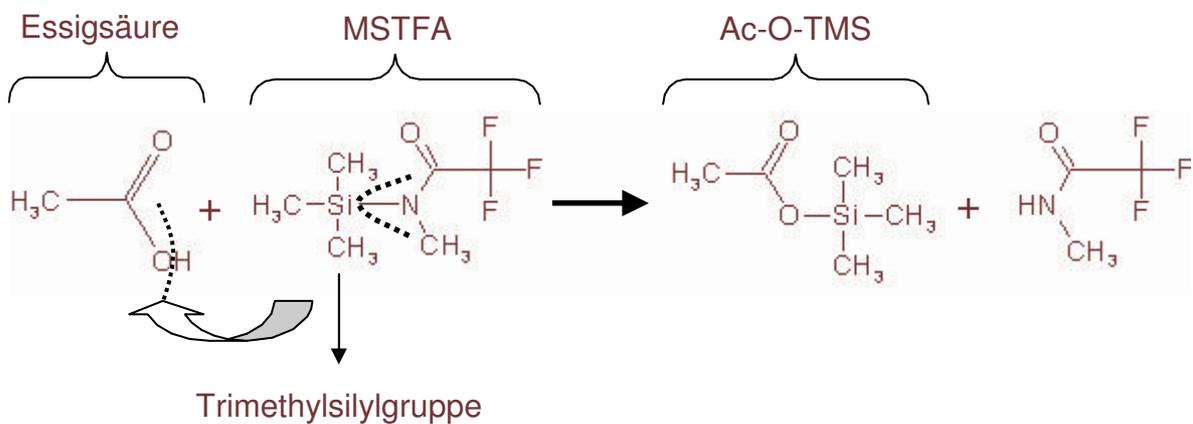
+ : standardisierte Peakflächen der PAKs mit Glaswolle im GC-Liner

### Fazit

Die Einführung von deaktivierter Glaswolle in den GC-Liner kann wie von Grob beschrieben injektionsbedingte Streuungen mindern. Die Verwendung von nur einem internen Standard statt der wie von EPA empfohlen drei internen Standards ist möglich.

## 8.2 Derivatisierung acider PAKs

Die GC-Analyse acider Verbindungen ist in einigen Fällen ohne vorherige Derivatisierung nur schwer (Hydroxy-PAK, Keto-PAK, Amino-PAK) oder gar nicht möglich (Carboxy-PAK) [Zink (1995), Blau (1997), Jacob (2000)]. Die polaren Verbindungen haften im GC-Injektor an polaren (aktiven) Oberflächen, sind thermisch labil und zeigen im Chromatogramm häufig ein Tailing. Ziel der Derivatisierung ist die Abschirmung der polaren Gruppe durch Reaktion mit einem Derivatisierungsmittel. Nach der Reaktion liegt die polare Gruppe chemisch verändert und von einer unpolaren Schutzgruppe umgeben vor. Dadurch wird nicht nur die Flüchtigkeit des Analyten erhöht, sondern auch seine Peakform im Chromatogramm verbessert [Jacob (2000)].



**Abbildung 14: Silylierung von Essigsäure mit MSTFA**

Darstellung einer Silylierung von Essigsäure mit MSTFA

Ein solcher Derivatisierungsprozess soll anhand der Silylierung von Essigsäure mit MSTFA (N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid) näher erläutert werden (s. **Abbildung 14**). Die Essigsäure spaltet ihren aciden Wasserstoff an der Hydroxygruppe als positives Ion ab. Es wird durch die Trimethylsilyl-Gruppe (-TMS) des MSTFA's ersetzt. Als Ergebnis der Reaktion tritt N-Methyltrifluoroacetamid als Nebenprodukt und die silylierte Essigsäure als gewünschtes Hauptprodukt auf. Bei der Methylierung mit Diazomethan, TMSH (Trimethylsulfoniumhydroxide) und Methyljodid wird ein acider Wasserstoff durch einer Methylgruppe (-CH<sub>3</sub>) und bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid durch eine Acetyl-Gruppe ersetzt. Die diversen Silylierungs- und Methylierungsreagenzien können sowohl mit Carbonsäuren als auch mit Hydroxy-

und Amino-Verbindungen reagieren. Bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ist das Derivatisierungsmittel ein Säurederivat und kann daher nur mit Alkoholen und Aminen, aber nicht mit Carbonsäuren reagieren. Daher wird sie zur Analytik der polaren PAKs vergleichsweise selten eingesetzt [de Vogt (1999), Acetylierung von N-PAK-Metaboliten]

### 8.2.1 Versuchsbeschreibung

Ziel der Untersuchung war es, den Response für die PAKs mit acidem Wasserstoff zu erhöhen oder wie im Fall der Carbonsäuren eine GC-Untersuchung überhaupt zu ermöglichen. Für die Amine und Alkohole sollte der Response verbessert werden. Dazu wurde ein Standardgemisch, welches die in der **Tabelle 10: Derivatisierungstest** aufgeführten polaren PAKs enthielt in 5 verschiedenen Versuchsansätzen jeweils entweder silyliert (MSTFA), methyliert (Methyliodid oder Diazomethan) oder acetyliert (Essigsäureanhydrid: Ac. anhydr.). Zum Vergleich wurde das PAK-Gemisch parallel auch underivatisiert gemessen. Die Versuche wurden in Dreifachbestimmung durchgeführt.

#### *Derivatisierungsreagenzien*

Die verwendeten Derivatisierungsmittel ließen sich bis auf das Diazomethan alle über den Chemikalienhandel beziehen. Das Diazomethan musste im Labor frisch hergestellt werden und ist nur für einige Tage bei  $-18^{\circ}\text{C}$  haltbar [Organikum (2001)].

#### *Praktische Durchführung*

##### *Herstellung der PAK-Mischung*

- je  $40\mu\text{l}$  der PAK-Stammlösung mit einer Konzentration  $C_{\text{PAK}} = 1000\mu\text{g/ml}$
- auffüllen auf 4ml mit Pentansäuremethylester  
(1:100 Verdünnung je PAK)
- mischen der Lösung
- Zugabe von  $40\mu\text{l}$  deuteriertem Anthracen  $\text{D}_{10}$  als interner Standard
- mischen der Lösung
- Konzentration der PAKs in der Mischung  $C_{\text{PAK}} = 10\mu\text{g/ml}$

Je  $100\mu\text{l}$  der PAK-Mischung wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeeengt.

*Methylierung mit Diazomethan:*

- Getrocknete PAK-Mischung
- Zugabe von 100µl Diazomethan in Ether
- Zugabe von 500µl Methanol
- Inkubation bei 50 °C für 1 Stunde

*Methylierung mit Methyljodid:*

- Getrocknete PAK-Mischung
- Zugabe von 200 µl Tetramethylammoniumhydroxid /Dimethylsulfoxid (1:20)
- Inkubation für 5min bei 20 °C
- Zugabe von 10µl Methyiodid
- Inkubation für 10 min bei 20 °C
- Zugabe von 200µl 0.1M Salzsäure
- Zugabe von 200µl Toluol
- gut schütteln
- Die Phasen 5 Minuten trennen lassen
- das Toluol abnehmen, es enthält das methylierte PAK

*Acetylierung:*

- Getrocknete PAK-Mischung
- Aufnehmen in 100µl Pyridin
- Zugabe von 100µl Essigsäureanhydrid
- Inkubation bei 70 °C für 1 Stunde

*Silylierung:*

- Getrocknete PAK-Mischung
- Zugabe von 100µl MSTFA
- Inkubation bei 50 °C für 1 Stunde

Nach dem Derivatisierungsschritt wurden die Reaktionslösungen zur Beseitigung des Derivatisierungsreagenzes bei Raumtemperatur bis zur Trockene eingeeengt und sofort mit 100µl Toluol wieder aufgenommen. Die Untersuchung wurde an der GC/MS der Serie Turbomass von Perkin Elmer mit der GC/MS-Methode: *Derivatisierungstest* durchgeführt.

### **8.2.2 Auswertung der Ergebnisse**

Zur Auswertung der Chromatogramme wurden zunächst die Molekulargewichte der derivatisierten PAKs berechnet (s. **Tabelle 9**). Dazu muss das

Molekulargewicht des PAK für jedes abgespaltene Wasserstoff um 1g/mol reduziert werden. Anschließend wird die Molekularmasse des PAKs für jede addierte Derivatisierungsgruppe wie folgt erhöht:

- Silylierung: + 73 g/mol (MSTFA)
- Methylierung: + 15 g/mol (Methyljodid, Diazomethan)
- Acetylierung: + 43 g/mol (Essigsäureanhydrid)

**Tabelle 9: Molmassen Derivatisierungstest**

Molekularmassen der derivatisierbaren PAKs. Die PAKs sind unterteilt in Amino-, Carboxy- und Hydroxy-PAKs.

MSTFA : N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid      MeJ : Methyljodid  
 underiv.: underivatisiert      Diazo.: Diazomethan  
 Ac. anhydr. : Essigsäureanhydrid

PAK Name	M MSTFA	M underiv.	M MeJ	M Diazo.	M Ac. anhydr.
<b>Amino-PAK</b>					
1-Aminoanthracen	265	193	207	207	235
1-Aminonaphthalin	215	143	157	157	185
<b>Carboxy-PAK</b>					
2-Naphthalincarbonsäure	244	172	186	186	-
2-Hydroxy-1-naphthoesäure	332	188	216	216	-
9-Anthracen-carbonsäure	294	222	236	236	-
<b>Hydroxy-PAK</b>					
2-Hydroxybiphenyl	242	170	184	184	212
2-Hydroxychinolin	217	145	159	159	187
1-Naphthol	216	144	158	158	186
2-Naphthol	216	144	158	158	186
1-Acenaphthenol	242	170	184	184	212
9-Fluorenol	254	182	196	196	222
1,3-Naphthalindiol	304	160	188	188	244
1,5-Naphthalindiol	304	160	188	188	244
1,7-Naphthalindiol	304	160	188	188	244
2-Hydroxy-9-fluorenol	268	196	210	210	238
2-Hydroxycarbazol	253	183	207	207	225
2-Hydroxydibenzofuran	256	184	198	198	226
9-Phenanthrol	263	194	208	208	236
1-Pyrenol	290	218	232	232	260

### *Ermittlung der Peakfläche*

Wie im Kapitel *Erhöhung der Reproduzierbarkeit durch drei interne Standards* bereits ausführlich beschrieben, werden die Peakflächen der PAKs ( $A_{\text{PAK}}$ ) ermittelt

und über den internen Standard Anthracen D<sub>10</sub> standardisiert ( $A'_{PAK}$ ). Aus den Dreifachansätzen wird dann eine mittlere standardisierte Peakfläche für jedes PAK in jeder Derivatisierungsform berechnet ( $A_{PAK}$ ). Da die Konzentration der einzelnen PAKs bei allen Derivatisierungstests gleich war, sind die Peakflächen dem jeweiligen Response proportional. Um den Vergleich dieser

**Tabelle 10: Derivatisierungstest**

Mittlere standardisierte Peakflächen für derivatisierbare PAKs relativiert auf die mittlere standardisierte Peakfläche der Silylierung mit MSTFA. Die PAKs sind unterteilt in Amino-, Carboxy- und Hydroxy-PAK.

MSTFA : N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamid

MeJ : Methyljodid

underiv.: unterderivatisiert

Diazo.: Diazomethan

Ac. anhydr. : Essigsäureanhydrid

1.00 : mittlere standardisierte Peakfläche der Dreifachbestimmung bezogen auf die Silylierung

PAK Name	MSTFA	underiv.	MeJ	Diazo.	Ac. anhydr.
<b>Amino-PAK</b>					
1-Aminoanthracen	1.00	<b>6.58</b>	0.00	0.00	<u>3.96</u>
1-Aminonaphthalin	1.00	<b>5.15</b>	0.00	0.26	<u>3.72</u>
<b>Carboxy-PAK</b>					
2-Naphthalincarbonsäure	1.00	0.00	2.81	1.80	0.00
2-Hydroxy-1-naphthoesäure	1.00	0.00	<b>7.87</b>	2.77	0.00
9-Anthracencarbonsäure	1.00	0.00	<b>2.86</b>	1.75	0.00
<b>Hydroxy-PAK</b>					
2-Hydroxybiphenyl	1.00	<b>2.64</b>	1.67	1.08	0.35
2-Hydroxychinolin	1.00	1.41	<b>1.49</b>	0.53	0.00
1-Naphthol	1.00	<b>1.29</b>	0.98	0.59	0.34
2-Naphthol	1.00	<b>1.72</b>	1.63	0.96	0.46
1-Acenaphthenol	<b>1.00</b>	0.80	0.78	0.01	0.09
9-Fluorenol	<b>1.00</b>	0.93	0.00	0.00	0.69
1,3-Naphthalindiol	<b>1.00</b>	0.00	0.00	0.40	0.20
1,5-Naphthalindiol	<b>1.00</b>	0.75	0.00	0.36	0.17
1,7-Naphthalindiol	<b>1.00</b>	0.74	0.00	0.35	0.14
2-Hydroxy-9-fluorenol	<b>1.00</b>	0.91	0.50	0.15	0.16
2-Hydroxycarbazol	<b>1.00</b>	0.47	0.00	0.31	0.25
2-Hydroxydibenzofuran	1.00	<b>1.24</b>	0.00	0.00	0.42
9-Phenanthrol	<b>1.00</b>	0.57	0.62	0.51	0.32
1-Pyrenol	<b>1.00</b>	0.52	0.49	0.32	0.23

standardisierten Peakflächen zu vereinfachen werden sie alle auf die standardisierten Peakflächen nach Silylierung bezogen ( $A_{PAK}$ ). Dies geschieht, indem die gemittelte standardisierte Peakfläche eines PAKs ( $A_{PAK}$ ) durch die

gemittelte standardisierte Peakfläche der Silylierung dividiert wird. Daher sind die Ergebnisse für silylierten PAKs auch alle gleich 1 (**Tabelle 10**).

$$PAK = \frac{PAK}{PAK \text{ (nach Silylierung)}}$$

Ist der Response einer Derivatisierung höher als der der Silylierung, dann ist ihr Wert größer als eins, andernfalls ist er kleiner. Am Beispiel des 2-Hydroxychinolins heißt das:

Die Methylierung mit Methyljodid hat mit 1.49 einen höheren Response als die Silylierung (1.00) und die Methylierung mit Diazomethan mit 0.53 einen schlechteren.

Da die Derivatisierung des 2-Hydroxychinolins sowohl mit Methyljodid als auch mit Diazomethan zu 2-Methoxychinolin führt, kann der Grund für den unterschiedlichen Response nicht in einer unterschiedlichen Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte am Massenspektrometer begründet werden. Der Responseunterschied ist in diesem Fall auf einen besseren mengenmäßigen Umsatz des 2-Hydroxychinolins mit Methyljodid als mit Diazomethan zurückzuführen.

### 8.2.3 Diskussion der Ergebnisse

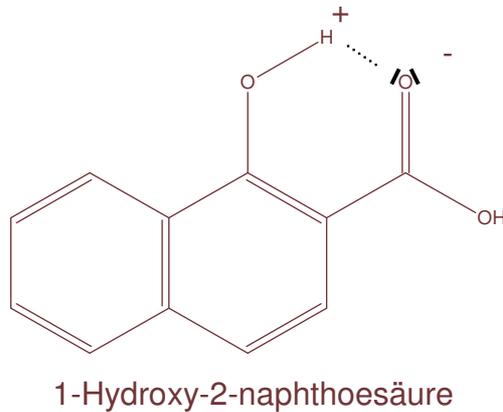
#### Amine

Wie in der Literatur angegeben, lassen sich die aromatischen Amine nur schlecht derivatisieren. Von den angewendeten Derivatisierungsformen gelingt die Acetylierung aber am besten [Drozd (1981)]. Die Ergebnisse des Test bestätigen Drozd's Aussage, dass die Amine an der GC am besten underivatisiert bestimmt werden.

#### Carbonsäuren

Die Carboxy-PAKs lassen sich wie angegeben an der GC nur derivatisiert bestimmen. Für die Hydroxy-Carboxy-PAKs ist sowohl eine Derivatisierung der Hydroxy-Gruppe und auch der Carboxy-Gruppe möglich. Die Chromatogramme weisen aber eine unvollständige Derivatisierung dieser PAKs aus. Es gibt für sie jeweils zwei Peaks im Chromatogramm. Sie sind sowie einfach- als auch zweifach derivatisiert worden. Die Derivatisierungsprodukte der Einfachderivatisierung müssen an der Carboxy-Gruppe derivatisiert worden sein. Denn die Carbonsäuren

lassen sich underivatisiert an der GC nicht analysieren. Es ist anzunehmen, dass der Wasserstoff der Hydroxygruppe durch eine Anlagerung an die benachbarten Sauerstoffe der Carboxygruppe in ihrer Acidität nachlassen (s. **Abbildung 15**). Sie sind daher für eine Derivatisierung nicht mehr zugänglich.



**Abbildung 15: Wasserstoff Bindung**

Begründung für die Verringerung der Hydroxy-Acidität der 1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure  
Durch die Brückenbindung des Hydroxy-Wasserstoffs zum Sauerstoff der Carboxygruppe verliert der Wasserstoff an Acidität.

### Hydroxy-PAK

Die Hydroxy-PAKs zeigen nach der Silylierung im Durchschnitt den höchsten Response. Außerdem ließ sich nur nach Silylierung für die 3 Naphthalindiole eine Trennung in 3 Peaks erzielen. Bei allen anderen Derivatisierungsformen und im underivatisierten Zustand fallen zwei der drei Diole im Chromatogramm immer in einem Peak zusammen. Die Methylierungsverfahren mit Diazomethan und Methyljodid haben sich nicht bewährt.

### Fazit

Die Silylierung ergibt für die aciden PAKs mit Ausnahme der Amine im Durchschnitt den besten Response. Trotzdem wurden in den nachfolgenden Untersuchungen an der GC/MS die aciden PAKs sowohl underivatisiert als auch silyliert bestimmt. Welche Darstellungsform des PAKs für die Auswertung dann verwendet wurde, hing vom Gerätezustand der GC ab.

### 8.3 Indizierung der PAKs auf der GC

Die Retentionszeit der PAKs in einem GC-Lauf ist abhängig von der verwendeten GC-Säule, dem Gasfluss durch die GC-Säule und dem GC-Ofen-Temperaturprogramm. Daher ist die direkte Übertragung von Retentionsdaten von einem GC-System auf ein anderes nur unter absolut gleichen Bedingungen möglich. Die Einhaltung dieser Prämisse ist aufgrund von Schwankungen in der GC-Steuerung und der Säulenparameter (Säulenlänge) in der Praxis nicht möglich. Ziel der Indizierung ist es daher, den Austausch von Retentionsdaten zwischen verschiedenen Analysensystemen trotz der abweichenden Geräteparameter zu ermöglichen. Die Verwendung des gleichen GC-Säulentyps (Phasentyp) bleibt aber eine notwendige Voraussetzung.

Das Indizierungssystem ist von E. Kovats für isotherme GC-Ofenprogramme eingeführt und von van Dool und Kratz auf variable Temperaturprogramme erweitert worden [Mössner (1999)].

Zur Indizierung wird eine homologe Reihe von Eluenten die auch Indexmarker genannt werden (z.B. die n-Alkane) benötigt. Den Indexmarkern wird ein Index-Wert zugemessen. Bei einem n-Alkan entspricht sein Index-Wert seiner Kohlenstoffanzahl multipliziert mit 100. So hat Decan (10 C-Atome) einen Index von 1000 und Dodecan (12 C-Atome) einen Index von 1200. Zur Indizierung einer Substanz auf der GC muss die Reihe der verwendeten n-Alkane dessen Retentionszeit (RT) umschließen. Das heißt, das erste n-Alkan muss vor und das letzte n-Alkan nach dieser Verbindung eluieren. Aus der Retentionszeit der Verbindung und den Retentionszeiten der Indexmarker wird der Retentionsindex (RI) über Interpolation berechnet.

Beispiel : Berechnung des Retentionsindexes von Acenaphthylen:

RT<sub>Acenaphthylen</sub> : 11.77 min

RT<sub>Tetradecan (C<sub>14</sub>)</sub>: 10.93 min

RT<sub>Pentadecan (C<sub>15</sub>)</sub>: 12.33 min

RI<sub>Tetradecan (C<sub>14</sub>)</sub>: 1400

RI<sub>Pentadecan (C<sub>15</sub>)</sub>: 1500

$$(RI_{C15} - RI_{C14}) / (RT_{C15} - RT_{C14}) = (RI_{Acenaphthylen} - RI_{C14}) / (RT_{Acenaphthylen} - RT_{C14})$$

$$RI_{Acenaphthylen} = \{[(RI_{C15} - RI_{C14}) / (RT_{C15} - RT_{C14})] * (RT_{Acenaphthylen} - RT_{C14})\} + RI_{C14}$$

$$RI_{\text{Acenaphthylen}} = \left\{ \left[ \frac{1500-1400}{12.33-10.92} \right] * (11.77-10.92) \right\} + 1400$$

$$RI_{\text{Acenaphthylen}} = \left\{ \left[ \frac{100}{1.41} \right] * (0.85) \right\} + 1400$$

$$RI_{\text{Acenaphthylen}} = 1460$$

Im Anhang sind die Retentionsindizes für die underivatisierten, silylierten, acetylierten und methylierten PAKs in einer Tabelle aufgeführt. Die Bestimmungen sind nicht in einer Mehrfachbestimmung durchgeführt worden. Daher ist eine Streuung der Werte möglich. Trotzdem gibt die Auflistung der RIs wichtige Hinweise zur Zuordnung und Elutionsreihenfolgenbestimmung bei Isomeren.

## 8.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Für die Untersuchung der PAKs in der GC/MS wird nur Anthracen D<sub>10</sub> als interner Standard verwendet. Die Verwendung von deaktivierter Glaswolle im GC-Liner ermöglicht es, auf weitere interne Standards zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit zu verzichten.

Für die Untersuchung der aciden PAKs in der GC/MS werden die Proben silyliert. Der Vorteil der Silylierung liegt in der breiten Anwendbarkeit für alle aciden PAKs und der aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit sich ergebenden scharfen Peaks im GC-Chromatogramm.

Mit der Silylierung sind je nach Verfahrensweise Nachteile verbunden:

Die Direkteinspritzung silylierter Proben ohne Beseitigung des Silylierungsmittels führt zu einer starken Kontamination der GC und der GC-Säule.

Die Beseitigung des Silylierungsmittels durch Einengung der Proben zur Trockne führt möglicherweise zu Verlusten der leichtflüchtigen Analyten und zur Hydrolyse der Silylierungsprodukte.

## 9 Optimierung der PAK-Extraktion aus wässrigen Proben

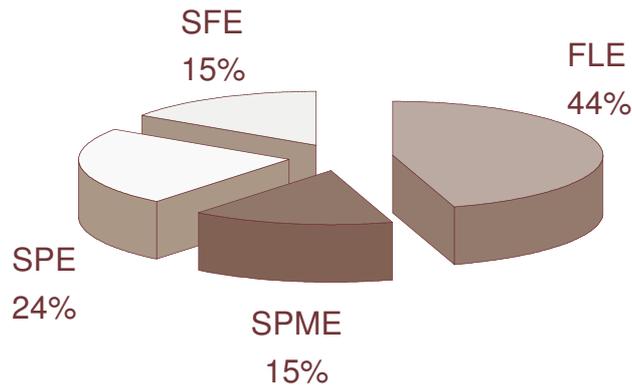
### 9.1 Einführung

Die Bestimmung der PAKs aus teerkontaminierten Grundwasserproben über gaschromatographische Verfahren erfordert die Extraktion der Analyten in ein wasserfreies organisches Lösungsmittel. Wasserreste im Injektionsmittel führen in der GC für polare Substanzen zu einer Verminderung der Peakhöhe und zu einer Verschlechterung der Peakform [Walsh (1998)].

Die klassischen Verfahren zur Extraktion der unpolaren 16 EPA PAKs aus wässrigen Proben werden mit n-Hexan oder Dichlormethan durchgeführt [Hodgeson/EPA Methode 550 (1990), Eichelberger (1991)/ EPA Methode 525.1 (1991)]. Die erhöhte Wasserlöslichkeit der polaren PAKs (s. Anhang: Physikalische Eigenschaften der PAKs) erschwert ihre Extrahierbarkeit aus wässrigen Proben. Daher ist es notwendig, über die klassischen Verfahren hinaus weitere Extraktionsmittel und -techniken wie die Extraktion mit polaren Lösungsmitteln und Festphasenextraktionen auf ihre Eignung zu überprüfen. Leistungsvergleiche zu verschiedenen Extraktionstechniken sind im Hinblick auf die Abtrennung von PAKs aus Boden, Wasser und Körperflüssigkeiten in vielen Publikationen erschienen [Cautreels (1976), Levsen (1993), Johansen (1996), Kilbane (1998), Smith (2002), Bergknut (2004)]. Die Auswahl der untersuchten PAKs war mit wenigen Ausnahmen [Meyer 2001] meist auf eine bestimmte Gruppe wie den N-PAKs, unpolaren PAKs, Hydroxy-PAKs etc. beschränkt.

Literaturvergleiche aus dem Jahre 1998 haben gezeigt, dass zwischen 1987 bis 1997 der Anteil der klassischen Flüssig-Flüssig-Extraktion gegenüber anderen Verfahren auf 44% (s. **Abbildung 16**) zurück gegangen ist [Dimov, N. (1998)].

Neben den aufgeführten Extraktionsverfahren sind weitere aber weniger verbreitete, wie die Gelchromatographie [Titato], die Wasserdampfdestillation [Richard (1984)], die Immunoextraktion [Schedl (2001)] und die Flüssig-Flüssig-Flüssig-Extraktion [Marlow (2004)] auf die Analytik der PAKs angepasst worden. Gerade die einfache Handhabung dieser der Festphasenextraktion, die Entwicklung polarer Festphasen und Ionenaustauscherphasen haben diese Technik zu einem weit verbreiteten Verfahren zur Probenvorbereitung gemacht [Moors (1994)].



**Abbildung 16: Differenzierung der Publikationen zu Extraktionsverfahren**

Prozentuale Verteilung der Publikationen über Extraktionsverfahren zwischen 1987 bis 1997.

FFE : Flüssig-Flüssig-Extraktion      SPE : Solid Phase Extraction  
 SPME : Solid Phase Micro Extraction      SFE : Super Critical Fluid Extraction

Aber nicht nur die Festphasen, sondern auch das herkömmliche Verfahren der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist durch die Entwicklung der Flüssig-Flüssig-Flüssig-Extraktion (FFFE) weiter verfeinert worden:

Eine zu extrahierende wässrige Donatorphase und eine wässrige Akzeptorphase sind durch eine lösungsmittelgetränkte poröse Polypropylenfaser räumlich voneinander getrennt. Der Analyt wechselt pH-Wert-bedingt von der Donatorphase über das organische Lösungsmittel in den Poren der Trennwand in die Akzeptorphase. Das Resultat sind kleine und sehr saubere Extraktionsvolumina [Marlow (2004)].

Aus labortechnischen Gründen beschränkte sich der Methodenvergleich in dieser Untersuchung auf den Vergleich von verschiedenen Festphasen und Flüssig-Flüssig-Extraktionen.

## 9.2 Ziel der Extraktionsversuche

Ziel der Untersuchung war die Entwicklung einer Methode zur erschöpfenden aber nicht selektiven Extraktion [Warzecha (1999), Meyer (2001)] der PAKs aus wässrigen Proben. Dazu wurden sechs Flüssig-Flüssig-Extraktionen und fünf Festphasenextraktionen auf ihre Leistungsfähigkeit überprüft, eine Palette von 79 PAKs aus Wasser zu extrahieren. Der verwendete PAK-Pool sollte die Bandbreite der möglichen Analyteigenschaften in Bezug auf Molekulargewicht, Siedebereich und Polarität in Realproben teerkontaminierter Grundwasserproben widerspiegeln (s. Anhang : *Liste der PAKs und ihre physikalischen Eigenschaften*).

## 9.3 Auswahl der Extraktionsmittel

### 9.3.1 Auswahl der Lösungsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Tests zur Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden mit sechs organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Sie umfassen sowohl die unpolaren Lösungsmittel wie n-Hexan (EPA-Methode) und Toluol, wenig polare wie Pentansäuremethylester und Dichlormethan (EPA-Methode) als auch mittelpolare wie Essigsäureethylester [Gieg (1996)] und Diethylether [Licht (1996)].

Die entscheidende Voraussetzung für den Einsatz eines organischen Lösungsmittels zur Flüssig-Flüssig-Extraktion wässriger Medien ist natürlich, dass es nicht oder nur sehr begrenzt mit Wasser mischbar ist. Andererseits muss die Polarität des Lösungsmittels ausreichen die polaren und gut wasserlöslichen PAKs aus der wässrigen Phase extrahieren zu können.

**Tabelle 11: organische Lösungsmittel für LLE**

Liste der organischen Lösungsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion.

M: Molekulargewicht CAS: Chemical Abstract Service – Nummer  
 log K<sub>OW</sub>: log Werte des Octanol/Wasser Koeffizienten, experimentell, s. Hansch, C.; 1995  
 K<sub>p</sub>: Siedepunkt, Syracuse Research Corporation 1999-2004  
 L<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: Wasserlöslichkeit bei 25 °C, experimentell bestimmt  
 (<http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>, Syracuse Research Corporation 1999-2004)

Lösungsmittel	CAS	M [g/mol]	Formel	K <sub>p</sub> [°C]	L <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [mg/L]	log K <sub>OW</sub>
n-Hexan	110-54-3	86.18	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	68.7	9.5	3.90
Toluol	108-88-3	92.14	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	110.6	526	2.73
Pentansäuremethylester	624-24-8	116.16	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	127.4	5060	1.96
Dichlormethan	75-09-2	84.93	C H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40.0	13000	1.25
Diethylether	60-29-7	74.12	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	34.5	60400	0.89
Essigsäureethylester	141-78-6	88.11	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	77.1	80000	0.73

In der **Tabelle 11** sind wichtige physikalische Eigenschaften der verwendeten Extraktionsmittel aufgelistet. Ihre vom n-Hexan zum Essigsäureethylester hin wachsende Polarität ist an der steigenden Wasserlöslichkeit und den parallel dazu sinkenden K<sub>OW</sub>-Werten abzulesen. n-Hexan ist ein gebräuchliches Lösungsmittel für die Extraktion der unpolaren 16 EPA PAK aus Wasserproben. Durch seine unpolaren Eigenschaften werden unerwünschte polare Kontaminanten im Wasser nicht erfasst und sehr saubere Extrakte erhalten. Für die Extraktion der polaren

PAKs wird n-Hexan sich wahrscheinlich nicht eignen. Toluol ist auch relativ unpolar, aber sein aromatischer Ring wird sich positiv auf die Extraktionsausbeuten der PAKs auswirken. Dichlormethan [Millette (1998)] ist für seine guten Extraktionseigenschaften bekannt und wird in der EPA Methode 550 verwendet. Diethylether [Schmitt (1998)] hat in der Mitte des Moleküls ein Sauerstoffatom und kann so polare Verbindungen besser als n-Hexan und Toluol extrahieren. Essigsäureethylester sollte vor allem wegen der polaren Estergruppe und deren Extraktionskraft für Carbonsäuren getestet werden. Vorversuche haben gezeigt, dass Essigsäureethylester [Gieg (1995)] gute Extraktionseigenschaften für polare und unpolare PAKs besitzt. Nachteilig wirkte sich für die praktische Handhabung wie beim Diethylether seine hohe Wasserlöslichkeit aus. Dadurch wird zum einen viel Extraktionsmittel an die wässrige Phase verloren und zum anderen enthalten auch die organischen Phasen nach der Extraktion viel Wasser. Die Verwendung des Pentansäuremethylesters sollte die positiven Extraktionseigenschaften der Estergruppe und die geringere Wasserlöslichkeit der langen Alkylgruppe vereinen.

In der Literatur werden Flüssig-Flüssig-Extraktionen oft mit großen Lösungsmittelvolumina durchgeführt [Zink (1995), Johansen (1996), Zamfirescu (2001), Sauvain (2001)]. Eine Überprüfung der  $K_{OW}$ -Werte der PAKs zeigt aber, dass für viele PAKs das Verteilungsgleichgewicht auf Seiten der organischen Phase liegt ( $K_{OW} > 2$ ). Ziel dieser Untersuchung ist es, die Leistungsfähigkeit der organischen Lösungsmittel die PAKs aus wässrigen Proben zu extrahieren zu vergleichen. Durch die Verwendung kleiner Lösungsmittelvolumina (2ml je Extraktionsschritt) werden die Verteilungsgleichgewichte der PAKs zur wässrigen Phase (100ml Wasser) hin verschoben und so die Anforderungen an das Lösungsmittel erhöht. Die Leistungsunterschiede zwischen den Lösungsmitteln werden so deutlicher hervorgehoben.

Einige PAKs verändern mit dem pH-Wert ihre Wasserlöslichkeit. Je nach pH-Bereich und  $pK_s$ -Wert des PAKs liegt es entweder undissoziiert (weniger wasserlöslich) oder ionisch (besser wasserlöslich) vor. Die  $pK_s$ -Werte der PAKs sind im Anhang *Physikalische Eigenschaften der PAKs* aufgeführt. Dieser Effekt konnte auch im Kapitel *Die Analytik der PAKs mittels HPLC* für die Elution des Acridins mit saurem Gradienten in der HPLC gezeigt werden. Die Folge kann eine stark verminderte Extraktionsausbeute sein. Daher müssen diese PAKs bei geeigneten pH-Werten in ihrer nicht ionischen Form extrahiert werden. Dieser Effekt ist schon in früheren Publikationen beschrieben und diskutiert worden [Doorn (1998), Johansen (1996), Gieg (1996)].

## Fazit

Die Flüssig-Flüssig-Extraktionen werden in dieser Untersuchung sukzessive mit kleinen Lösungsmittelmengen (2ml je Extraktion) bei pH 7, ~1 und ~13 und durchgeführt.

### 9.3.2 Auswahl der Phasen für die Festphasenextraktion

Die Auswahl der eingesetzten Festphasen erfolgte in erster Linie anhand von Herstellerempfehlungen für die Extraktion polarer Verbindungen aus wässrigen Medien (s. **Tabelle 12**).

**Tabelle 12: Festphasen für den Extraktionstest**

Liste der verwendeten Festphasen für den Extraktionstest

m : Menge an Adsorbens in Milligramm

V : Volumen der Säule in Milliliter

Name	Hersteller	m [mg]	V [ml]	Eigenschaften
Bond Elut C18 OH	Varian	500	3	C18 Phase : <ul style="list-style-type: none"><li>- non-encapped Version der C18 Phase</li><li>- erhöhte Retention für basische und polare Substanzen gegenüber der encapped Version</li></ul>
Isolute PAH	IST	750	3	C18 Phase (Tandem-Phase): <ul style="list-style-type: none"><li>- NH<sub>2</sub>-Schicht über der C18 Phase</li><li>- polare Substanzen werden auf der NH<sub>2</sub>-Schicht zurückgehalten</li><li>- bei der Elution mit einem unpolaren Lösungsmittel werden nur die unpolaren Stoffe eluiert, die polaren Stoffe bleiben auf der Säule</li></ul>
Bond Elut PPL	Varian	200	3	Polymerphase : <ul style="list-style-type: none"><li>- Styroldivinylbenzol ist für hochpolare Verbindungen geeignet</li><li>- Extraktion großer Wassermengen möglich</li><li>- schnelle Extraktion möglich</li><li>- für Phenole aus Wasser geeignet</li><li>- große Oberfläche und somit hohe Retention für polare Analyte</li></ul>
Chromabond Easy	Machery Nagel	200	3	Polymerphase : <ul style="list-style-type: none"><li>- polar modifiziertes Styroldivinylbenzol, Copolymer</li></ul>
SDB-1	J.T.Baker	200	3	Polymerphase : <ul style="list-style-type: none"><li>- Styroldivinylbenzol (keine weiteren Angaben)</li></ul>

Die verwendeten Festphasen lassen sich grob in C18- und Styroldivinylbenzolphasen unterteilen:

#### *C18-Phasen*

Die C18-Phasen haben ein Grundgerüst aus Siliziumdioxid, das an seiner polaren Oberfläche mit Octadecylgruppen (C18) versehen wird. Produktionsbedingt bleiben dabei auf der Säulenoberfläche einige polare Stellen des Siliziumdioxidgerüsts C18-frei und üben weiterhin gegenüber polaren Stoffen starke Rückhaltekräfte aus. Daher wird für die Herstellung unpolarer C18 Phasen zum Abschluss ein Endcapping durchgeführt, bei dem diese polaren Stellen zur Gänze beseitigt werden. Für die *Bond Elut C18 OH* ist durch Unterlassen des Endcappings gezielt ein Teil der polaren Rückhaltekräfte erhalten geblieben.

Die *Isolute PAH Festphase* ist eine zweigeteilte (Tandem-) Phase. Der untere Teil der Säule besteht aus einer gewöhnlichen unpolaren C18-Phase. Der obere Part enthält eine NH<sub>2</sub>-modifizierte C18-Phase die die Eigenschaft einer Anionenaustauschers besitzt. Dadurch werden sowohl polare und unpolare Verbindungen als auch Kationen retardiert, die anschließend selektiv mit unpolaren und polaren Lösungsmitteln eluiert werden können. Im Gegensatz dazu werden die Anionen (z.B. Carbonsäure Ionen) von der NH<sub>2</sub>-Phase gebunden und können erst durch Verwendung von basischen Lösungsmitteln eluiert werden (z.B. Methanol + Ammoniak). In der folgenden Versuchsdurchführung wird auf die Möglichkeit der selektiven Abtrennung der polaren PAKs und der Carbonsäuren verzichtet und die Säule im Sinne eines PAK-Screenings nur mit polaren Lösungsmitteln eluiert.

#### *Styroldivinylbenzolphasen*

Die Styroldivinylbenzolphasen haben kein Siliziumdioxidgerüst. Sie bestehen aus einem polymerisierten Styrol-Butadien-Netz und werden je nach analytischer Zielgruppe so modifiziert, dass sie für spezielle funktionelle Gruppen wie Carbonsäure-, Amino- oder Hydroxygruppen besonders gute Adsorptionseigenschaften besitzen. Über ihre genauen Modifikationen liegen aus patentrechtlichen Gründen keine Herstellerangaben vor.

Die Festphasenextraktion soll einfacher in der Handhabung sein und weniger Lösungsmittel als die FFE verbrauchen. Eine Mehrfachextraktion mit pH-Wechsel

würde diesem Zweck entgegenlaufen. Obwohl eine Leistungssteigerung durch eine Einstellung des pH-Wertes für die Analytik der pH-sensiblen PAKs bereits ausführlich beschrieben worden ist [Doorn (1998)]. Daher werden im Gegensatz zu den Flüssig-Flüssig-Extraktionen die Festphasenextraktionen nicht bei 3 pH-Werten, sondern nur im Neutralbereich durchgeführt.

#### **9.4 Durchführung der Extraktionsversuche**

Die Extraktionstests wurden mit aufgestockten Wasserproben in Dreifachbestimmung durchgeführt. Eine Überprüfung der Extraktion mit teerbelasteten Grundwasserproben fand nicht statt. Zur anschließenden Berechnung der Extraktionsausbeuten wurde für jeden Extraktionstyp ein Extrakt benötigt, der die PAKs in ihrer Ursprungskonzentration enthält. Dazu ist parallel zum jedem Dreifachansatz immer ein nicht aufgestockter Blank mitgeführt und erst nach der Extraktion mit der gleichen Menge an PAKs aufgestockt worden wie die Proben vor der Extraktion. Diese Probe hat jetzt die gleiche Matrix wie die extrahierten Proben, enthält aber die PAKs zu 100%. Durch die unterschiedliche Vorgehensweise bei den Extraktionsverfahren liegen die Extrakte der FFEs und SPEs in unterschiedlichen Lösungsmitteln vor. Dies kann zu unerwünschten Signalsuppressionen an der GC und damit zu einer verminderten Vergleichbarkeit der Extraktionsergebnisse führen. Daher wurden alle Extrakte zum Schluss über den Rotationsverdampfer in ein einheitliches Lösungsmittel (Pentansäuremethylester) überführt.

Die aciden PAKs wurden vor der GC/MS-Bestimmung noch mit MSTFA in ihre Silylester überführt.

##### Herstellung des PAK Pools:

Die Herstellung des 79 PAKs umfassenden Pools erfolgte wie im Kapitel: *Optimierung der GC-Analytik / Derivatisierung acider PAKs*.

##### Herstellung der aufgestockten Wasserproben:

Für die 11 Extraktionstypen wurden jeweils dreimal 100ml destilliertes Wasser im Becherglas vorgelegt. Mit dem PAK-Pool wurden die Wasserproben auf eine Konzentration von 10 µg/L je PAK aufgestockt.

#### 9.4.1 Durchführung der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Vor der Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden die Wasserproben mit dem jeweiligen Extraktionsmittel gesättigt und dann jeweils bei pH 7, 1 und 13 mit 2ml des Extraktionsmittels für 10 min am Überkopfschüttler extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeengt.

- 100ml Messkolben
- 100ml Wasserprobe vorlegen
- 2ml organisches Extraktionsmittel zugeben
- Messkolben mit Glasstopfen verschließen
- 10 Minuten am Überkopfschüttler extrahieren
- ca. 5 Minuten bis zur Phasentrennung warten
- mit einer Pipette die organische Phase quantitativ abnehmen
- die organische Phase in ein 8ml Braunglasfläschchen überführen
- der Wasserprobe 1ml 35% (~10 M) Salzsäure zusetzen, pH Wert ca. pH 1
- 2ml organisches Extraktionsmittel zugeben
- Messkolben mit Glasstopfen verschließen
- 10 Minuten am Überkopfschüttler extrahieren
- Messkolben entnehmen und ca. 5 Minuten bis zur Phasentrennung warten
- mit einer Pipette die organische Phase quantitativ entnehmen
- organische Phasen im 8ml Braunglasfläschchen vereinigen
- der Wasserprobe 2ml 10M Natronlauge zusetzen, pH Wert ca. pH 13
- 2ml organisches Extraktionsmittel zugeben
- Messkolben mit Glasstopfen verschließen
- 10 Minuten am Überkopfschüttler extrahieren
- Messkolben entnehmen und ca. 5 Minuten bis zur Phasentrennung warten
- mit einer Pipette die organische Phase quantitativ entnehmen
- organische Phasen im 8ml Braunglasfläschchen vereinigen
- die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat trocknen

#### 9.4.2 Durchführung der Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktionen wurden an einer Vakuumkammer durchgeführt.

**Tabelle 13: SPE Extraktion**

Beschreibung der PAK-Extraktionen mit den verwendeten SPE-Phasen.

<b>SPE Bond Elut C18 OH von Varian</b>	
Konditionierung:	a) 3ml Methanol b) 3ml destilliertem Wasser
Extraktionszeit für 100ml Probe:	12 bis 15 Minuten
Waschen der Säule:	nicht notwendig
Trocknung der Säule:	5 Minuten Luftstrom durch Vakuum
Elution:	a) 3ml Methanol b) 3ml Aceton
Vereinigung der organischen Phasen	

<b>SPE Isolute von IST</b>	
Konditionierung:	a) 3ml Aceton b) 3ml destilliertem Wasser
Extraktionszeit für 100ml Probe:	12 bis 15 Minuten
Waschen der Säule:	nicht notwendig
Trocknung der Säule:	5 Minuten Luftstrom durch Vakuum
Elution:	a) 3ml Aceton b) 3ml Toluol
Vereinigung der organischen Phasen	

<b>SPE SDB1 von J.T.Baker</b>	
Konditionierung:	a) 3ml Acetonitril/Methanol (1:1) b) 3ml Methanol c) 3ml destilliertes Wasser
Extraktionszeit für 100ml Probe:	12 bis 15 Minuten
Waschen der Säule:	nicht notwendig
Trocknung der Säule:	5 Minuten Luftstrom durch Vakuum
Elution:	a) 3ml Acetonitril/Methanol (1:1)
Vereinigung der organischen Phasen	

<b>SPE Chromabond Easy von Machery Nagel</b>	
Konditionierung:	a) 3ml Methanol/destilliertes Wasser (5:95)
Extraktionszeit für 100ml Probe:	12 bis 15 Minuten
Waschen der Säule:	nicht notwendig
Trocknung der Säule:	5 Minuten Luftstrom durch Vakuum
Elution:	a) zweimal 3ml Methanol/Tetrahydrofuran (1:1)
Vereinigung der organischen Phasen	

<b>SPE Bond Elut von Varian</b>	
Zugabe von iso-Propanol zu allen Proben bis zu 15%	
Konditionierung:	a) zweimal 3ml iso-Propanol b) zweimal 3ml Wasser/iso-Propanol (85:15)
Extraktionszeit für 100ml Probe:	12 bis 15 Minuten
Waschen der Säule:	nicht notwendig
Trocknung der Säule:	5 Minuten Luftstrom durch Vakuum
Elution:	a) 3 ml Dichlormethan
Vereinigung der organischen Phasen	

Nach dem Adsorptionsschritt wurden die Säulen unter Vakuum im Luftstrom getrocknet, die PAKs entsprechend den Herstellerangaben mit unterschiedlichen Lösungsmittelkombinationen eluiert (s. **Tabelle 13**) und anschließend die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet.

Zur Bestimmung der aciden PAKs wurde eine Silylierung mit MSTFA durchgeführt:

- Überführung von 100µl Probenextrakt in ein 1.5ml Vial mit 200µl Insert
- Zugabe von 100µl MSTFA
- Gasphase im Vial mit Stickstoff spülen
- Vial verschließen
- Inkubation des Ansatzes auf der Heizplatte bei 120°C 2h
- Vial abkühlen lassen und messen

Die Bestimmung der PAKs erfolgte an einem GC/MS-Messgerät. Zur Messung der derivatisierten und underivatisierten Extrakte wurde die Analyse in 2 Serien unterteilt. Die derivatisierten PAKs wurden an der GC/MS der Serie Turbomass von Perkin Elmer mit der GC/MS-Methode: *Extraktionstest TMS* und die underivatisierten PAKs an der GC/MS der Serie Trace DSQ von Thermo Finnigan mit der GC/MS-Methode: *Extraktionstest under* bestimmt.

## 9.5 Auswertung der Extraktionsergebnisse

Für jedes der elf Extraktionsverfahren existieren acht Chromatogramme. Vier Chromatogramme für die underivatisierten und vier Chromatogramme für die derivatisierten Extrakte. Drei von vier Chromatogrammen enthalten die Ergebnisse des Dreifachansatzes der Extraktion und eines das Ergebnis des 100% Ansatzes. Die Chromatogramme werden jeweils für alle PAKs und den internen Standard wie bereits früher beschrieben ausgewertet. Dazu werden entsprechend den Quantifizierungsmassen (s. Anhang: *Retentionsindex für derivatisierte und underivatisierte PAKs*) die Peakflächen der Analyten zu ihrer Retentionszeit durch Integration ( $A_{\text{PAK}}$ ) ermittelt. Nach der Standardisierung der Peakflächen ( $A'_{\text{PAK}}$  und  $A'_{100\% \text{ Standard}}$ ) über den internen Standard (s. Kapitel: *Optimierung der GC Analytik über interne Standards*) liegen für alle PAKs jeweils vier standardisierte Peakflächen vor. Drei Flächen stammen aus dem Dreifachansatz der Extraktionstests und die vierte gehört zum 100% Standard. Die standardisierten Peakflächen der Extraktion und die des 100% Standards werden zueinander ins Verhältnis gesetzt und so die Ausbeuten ( $E_{\text{PAK}}$ ) der Extraktion errechnet.

Die 3 Ausbeuten werden für jedes PAK gemittelt und die zugehörige Streuung und Variationskoeffizient ( $V_{K\ PAK}$ ) berechnet.

$$A'_{PAK} = A_{PAK} / A_{ISTD}$$

$$E_{PAK} [\%] = A'_{PAK} / A'_{100\% \text{ Standard}}$$

$$V_{K\ PAK} = \{ [E(1)_{PAK} + E(2)_{PAK} + E(3)_{PAK}] / 3 \} / s$$

Die Ergebnisse der Extraktionstests sind im Anhang: *Ausbeuten zum Extraktionstest* aufgelistet.

## 9.6 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

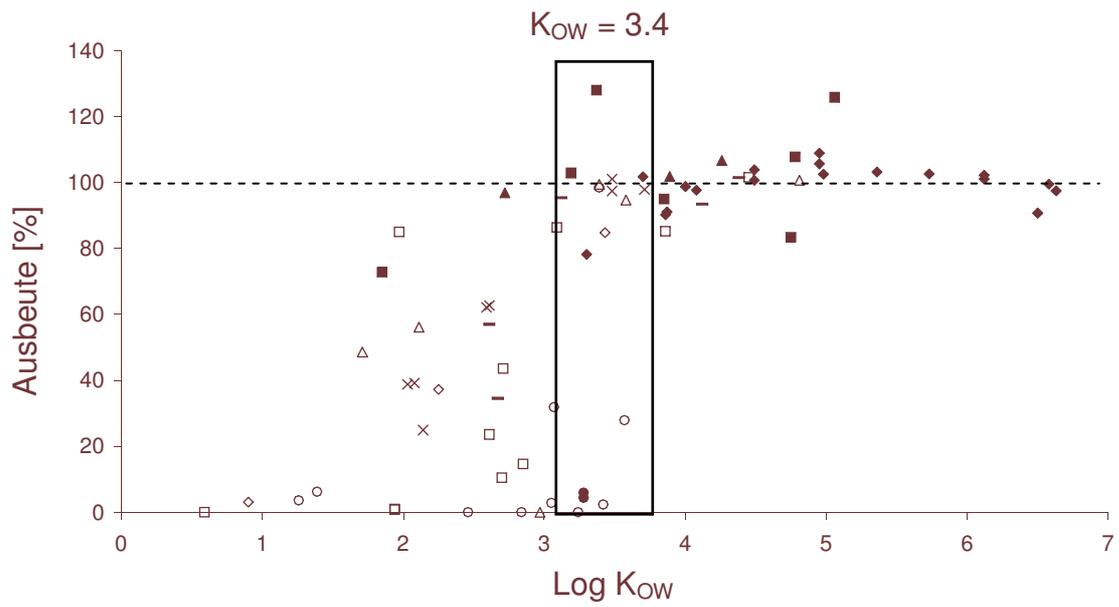
Die Diskussion der Extraktionsausbeuten wird auf 2 Wegen durchgeführt:

- Im ersten Verfahren werden die Ausbeuten der 79 PAKs zur besseren Übersicht in Gruppen zusammengefasst. Die Gruppen enthalten jeweils die gemittelten Ausbeuten der unpolaren-, der Carboxy- und der Hydroxy-PAKs etc. (s. **Tabelle 14** und **Tabelle 15**).
- Im zweiten Verfahren werden zur graphischen Auswertung der Extraktionstest zu jedem der elf Extraktionsverfahren die Ausbeuten der PAKs in Abhängigkeit zur ihren  $K_{OW}$ -Werten in Diagrammen dargestellt.

### 9.6.1 Interpretation der Ergebnisse über PAK-Gruppen

#### *EPA & Methyl EPA-, O-, S-, Cyano-, Nitro- und Keto-PAKs*

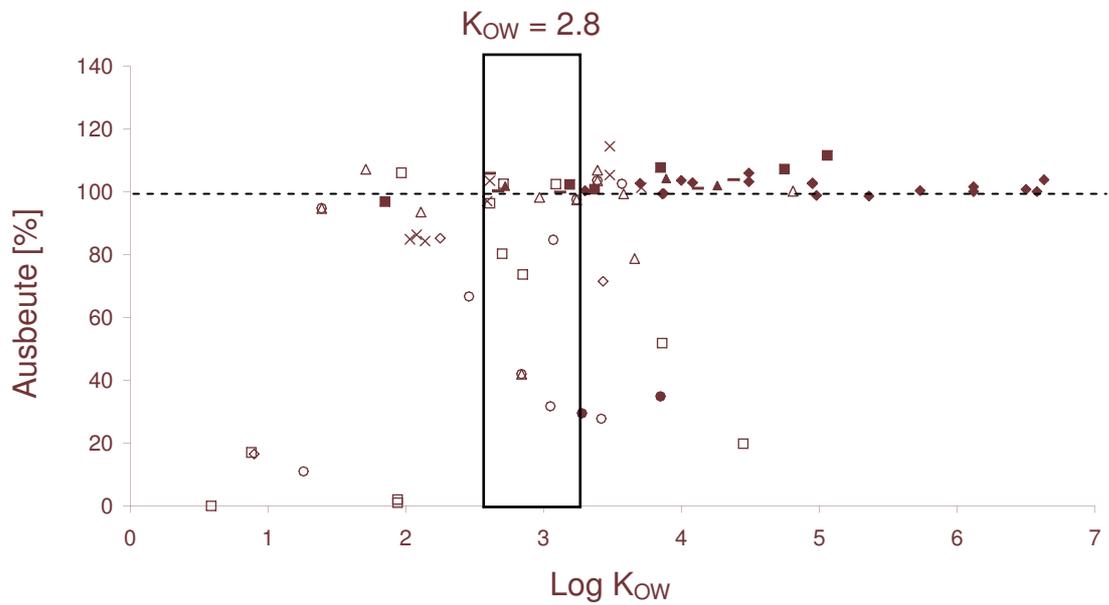
Die benannten PAK-Gruppen verhalten sich gegenüber den verwendeten Lösungsmitteln in der FFE indifferent und werden gut erfasst. Gleiches gilt, wenn auch in geringerem Maße für die SPE-Extraktionsphasen. Die geringeren Ausbeuten bei der C18-OH - und SDB1-Phase sind vermutlich nicht auf eine schlechte sondern eine zu starke Adsorption der unpolaren PAKs an die Festphase zurückzuführen. Beide Phasen sind nach dem Adsorptionsschritt nur mit den sehr polaren Lösungsmitteln Methanol, Aceton und Acetonitril eluiert worden. Deren Lösungseigenschaften sind für die unpolaren Analyten im Verhältnis zu deren Bindungsstärke an die Festphase zu schwach.



**Abbildung 17: FF-Extraktion mit n-Hexan**

Extraktion der PAKs mit n-Hexan

- ◆ : EPA und Methyl EPA PAKs     □ : Carboxy-PAKs     ○ : Diff-PAKs
- X : N-PAKs                             △ : Keto-PAKs             ○ : Nitro-PAKs
- : O,S-PAKs                            ● : Hydroxy PAK            ○ : Cyano-PAKs



**Abbildung 18: FF-Extraktion mit Toluol**

Flüssig-Flüssig-Extraktion der PAKs mit Toluol

Die anderen drei Festphasen sind dagegen jeweils mit einem der Lösungsmittel Toluol, Dichlormethan oder Tetrahydrofuran eluiert worden, die für die Elution der unpolaren PAKs besser geeignet sind. Ähnliche Probleme konnten auch in der Veröffentlichung von Sauvain (2001) beobachtet werden. Die Elution der unpolaren PAKs von einer C18 Säule erfolgte hier ausschließlich mit Acetonitril. Die Folge waren wie in unserem Versuch eine geringe Ausbeute für die unpolaren PAKs.

**Tabelle 14: FF-Extraktionsergebnisse in Gruppen**

Zusammenfassung der Extraktionsergebnisse in 10 PAK-Gruppen.

Hex: n-Hexan

DCM: Dichlormethan

DEE: Diethylether

EE: Essigsäureethylester

PME: Pentansäuremethylester

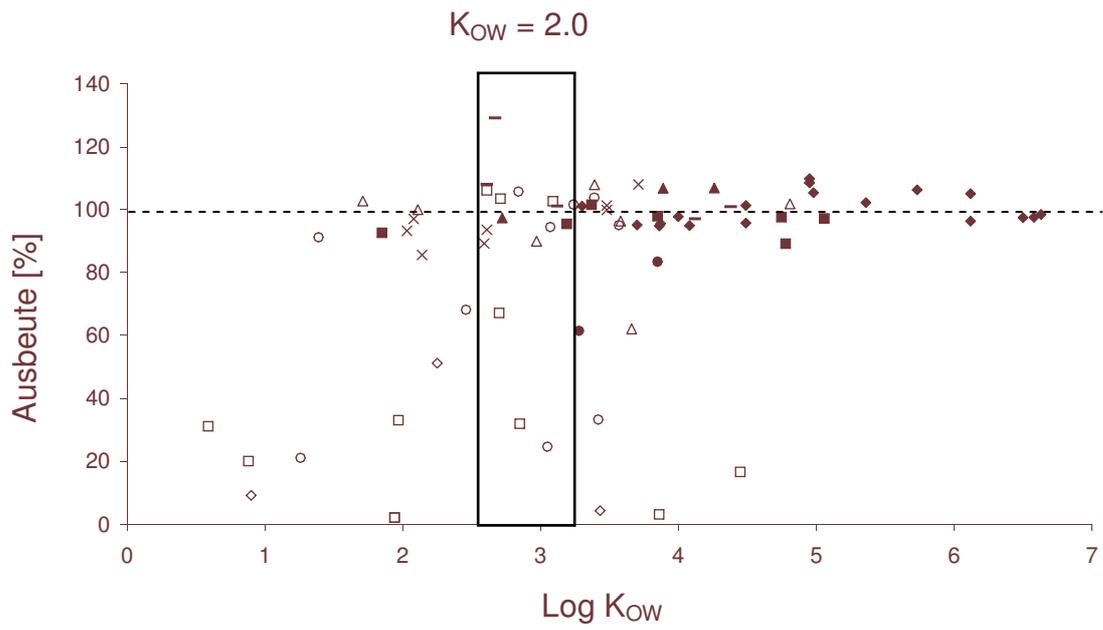
E : Extraktionsausbeute in %     $N_i$  : Anzahl der PAKs in der zusammengefassten Gruppe

Diff-PAK: mehrfach unterschiedlich substituierte PAKs

PAK Gruppe	$N_i$	$E_{Hex}$ [%]	$E_{Toluol}$ [%]	$E_{DCM}$ [%]	$E_{DEE}$ [%]	$E_{EE}$ [%]	$E_{PME}$ [%]
EPA & Methyl EPA PAKs	18	99	101	100	94	102	98
O-, S- Hetero PAKs	5	76	102	107	93	102	99
Cyano-PAKs	3	102	103	104	95	106	99
Nitro-PAKs	7	102	111	96	100	91	102
Keto-PAKs	7	67	98	94	89	89	101
N-PAKs	8	66	97	96	67	85	88
Carboxy-PAKs	2	5	32	72	72	93	81
Hydroxy-PAKs	12	38	54	43	71	80	71
Amino-PAKs	3	42	58	21	55	66	60
Diff-PAKs	10	17	66	74	87	92	84

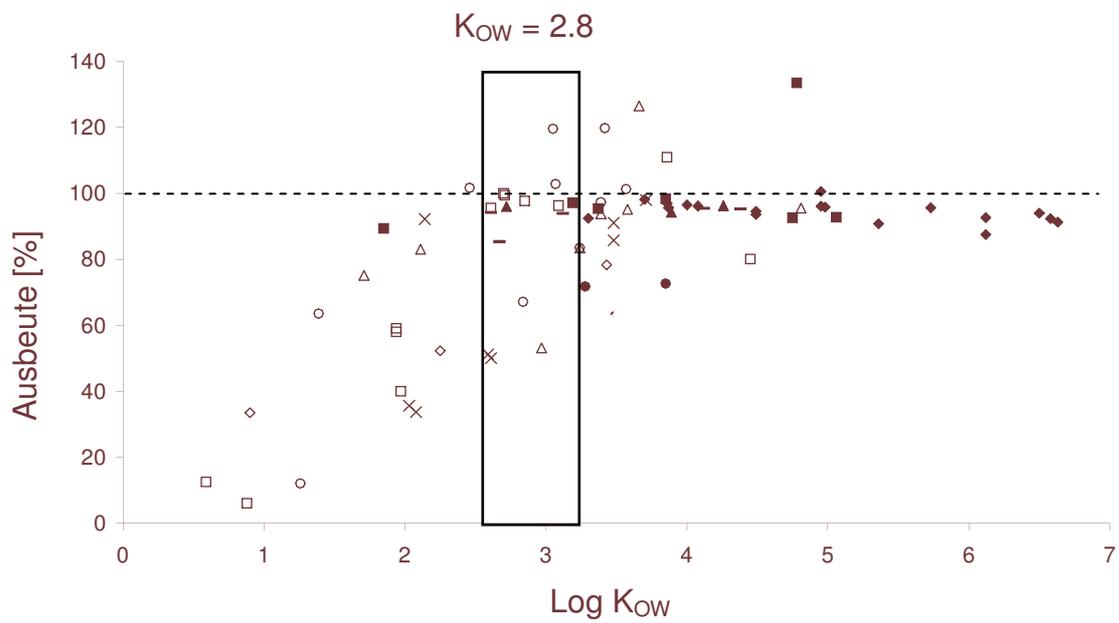
#### *Carboxy-PAK (saure PAKs)*

Wie zu erwarten haben die unpolaren Lösungsmittel Toluol und n-Hexan im Gegensatz zu den polaren für diese Analyten trotz des pH-Wechsels keine guten Extraktionsausbeuten erbracht. Die schlechten Ausbeuten bei den Festphasenextraktionen und FFEs mit weniger polaren Lösungsmitteln sind wahrscheinlich auf die Dissoziation der Carbonsäuren zurückzuführen. Diese erhöht ihre Wasserlöslichkeit und verschlechtert so ihre Extrahierbarkeit. Die Dissoziation der Carboxy-PAKs behinderte ihre Extraktion sowie im neutralen als auch im alkalischen pH-Bereich. Dadurch wurde für die Carbonsäuren die Extraktion bei der FFE von einer Dreifach- auf eine Einfachextraktion reduziert.



**Abbildung 19: FF-Extraktion mit Dichlormethan**

Extraktion der PAKs mit Dichlormethan



**Abbildung 20: Extraktion mit Diethylether**

FF-Extraktion der PAKs mit Diethylether

Während das beschriebene Problem der Dissoziation für 4 der 5 SPEs sicherlich eine Rolle spielte, ist das schlechte Extraktionsergebnis der Carbonsäuren für die Isolute-Festphase auf einen anderen Effekt zurückzuführen. Die Isolute-SPE enthält als Tandemphase auch einen Anionenaustauscher. Die dissoziierten Carbonsäuren werden auf ihr sehr gut adsorbiert. Zu ihrer Elution muss ein basisches Elutionsmittel wie zum Beispiel Methanol und Ammoniak eingesetzt werden, das die Aktivität des Anionenaustauschers herabsetzt und so die Carbonsäuren wieder freigibt.

**Tabelle 15: SPE-Extraktionsergebnisse in Gruppen**

Zusammenfassung der Extraktionsergebnisse in 10 PAK-Gruppen.

Festphasentypen : SDB 1, C18 OH, Isolute, PPL und Easy

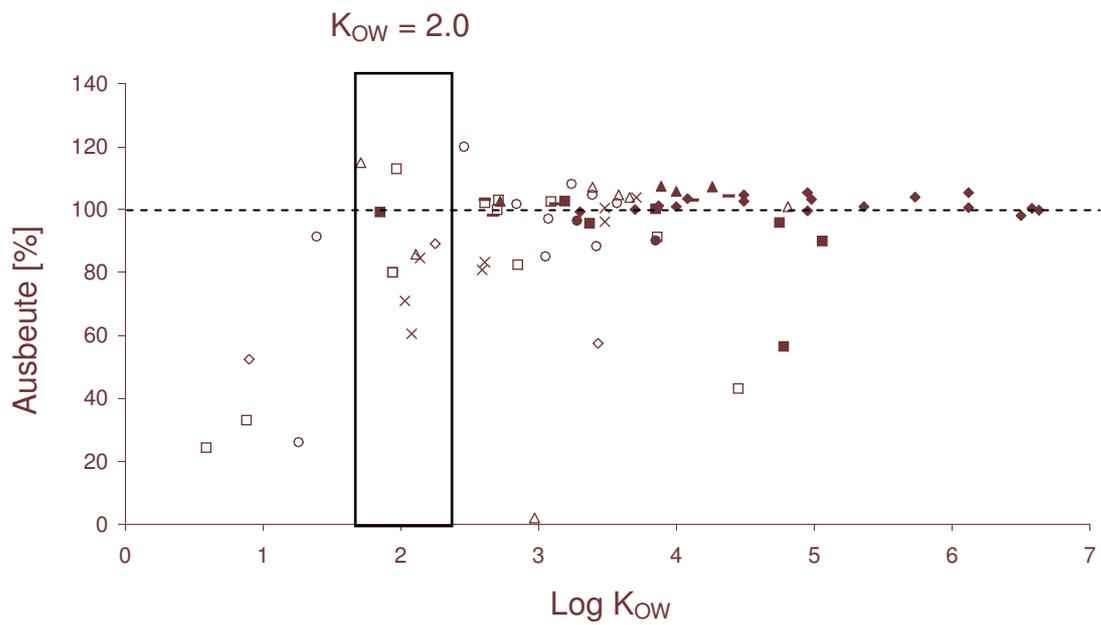
E : Extraktionsausbeute in %       $N_i$  : Anzahl der PAK in der Gruppe

Diff-PAKs: mehrfach unterschiedlich substituierte PAKs

<b>PAK Gruppe</b>	<b><math>N_i</math></b>	<b><math>E_{SDB1}</math> [%]</b>	<b><math>E_{C18OH}</math> [%]</b>	<b><math>E_{Easy}</math> [%]</b>	<b><math>E_{Isolute}</math> [%]</b>	<b><math>E_{PPL}</math> [%]</b>
EPA & Methyl EPA PAKs	18	27	63	76	85	88
O-, S- Hetero PAKs	5	72	84	84	87	96
Cyano-PAKs	3	46	91	96	98	103
Nitro-PAKs	7	37	89	91	93	74
Keto-PAKs	7	42	87	82	73	90
N-PAKs	8	79	55	89	94	73
Carboxy-PAKs	2	29	18	26	3	35
Hydroxy-PAKs	12	62	79	93	64	53
Amino-PAKs	3	55	22	67	-	36
Diff-PAKs	10	81	76	79	67	83

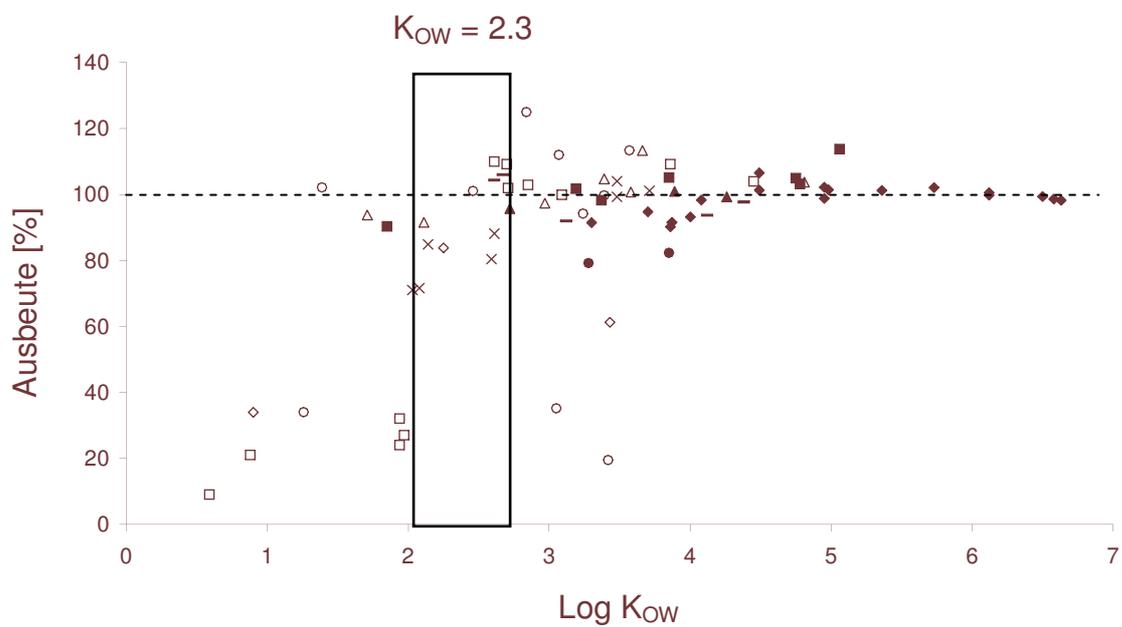
#### *N-PAKs (basische PAKs)*

Sie werden sowohl von den polaren Lösungsmitteln, als auch von den verschiedenen Festphasen gut erfasst. n-Hexan ist als Extraktionsmittel wie bei den pH-sensiblen Carboxy-PAKs am schlechtesten geeignet doch blendet es diese Gruppe nicht komplett aus. Die im Vergleich zu Dichlormethan schlechtere Extraktionskraft des Diethylethers für die N-PAKs ist im Hinblick auf die höhere Polarität des Ethers (s. Wasserlöslichkeit) überraschend, wird aber durch Literaturangaben bestätigt [Voogt (1999)]. Die N-PAKs sind ein gutes Beispiel dafür, dass auch polare und pH-sensible PAKs nicht mit großen Lösungsmittelmengen extrahiert werden müssen. Trotz geringerem



**Abbildung 21: FF-Extraktion mit Essigsäureethylester**

Extraktion der PAKs mit Essigsäureethylester



**Abbildung 22: Extraktion mit Pentansäuremethylester**

Extraktion der PAKs mit Pentansäureethylester

Lösungsmiteinsatzes (1 zu 50) konnten mit Dichlormethan ähnlich gute Ausbeuten erzielt werden, wie bei den Versuchen von Johansen (1996), der bei der Dreifachextraktion ein Lösungsmittel-Wasser-Verhältnis von 1 zu 5 einsetzte.

PAKs mit amphoterem Charakter wie zum Beispiel das 2-Hydroxychinolin können über eine Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht gut erfasst werden. Die **Tabelle 16** zeigt sehr schlechte Ausbeuten für die FFEs und sehr gute Ausbeuten für die SPEs. 2-Hydroxychinolin deprotoniert an der Hydroxy-Gruppe im alkalischen Milieu und wird im sauren am heterozyklischen Stickstoff protoniert. Dadurch liegt es in jedem pH-Bereich ionisch und so für die FFE schlecht extrahierbar vor.

Ein weiteres Problem für die FFE stellt die Keto-Enol-Taotomerie dieser Verbindung dar (s. Kapitel Schadstoffausbreitung an teerkontaminierten Standorten), da diese sich im allgemeinen schlechter aus Wasser extrahieren lassen [Ondrus (1990)]. Von den Festphasen können solche Verbindungen im neutralen pH-Bereich offensichtlich wesentlich besser erfasst werden.

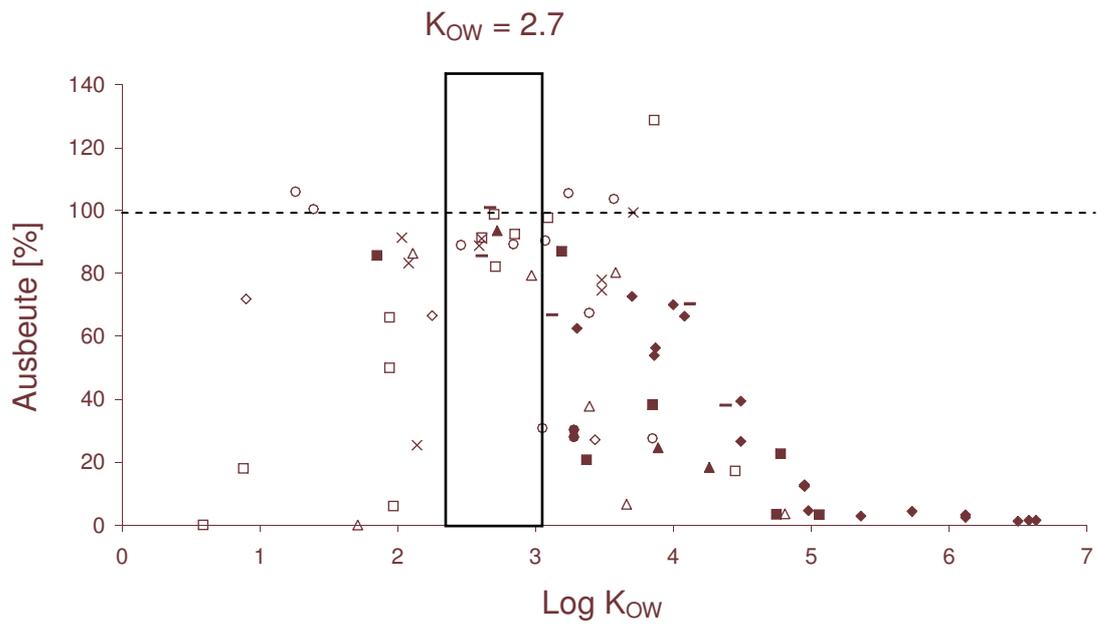
**Tabelle 16: Extraktionsausbeuten für 2-Hydroxychinolin**

Extraktionsausbeuten für 2 Hydroxychinolin über 6 FF- und 5 SP-Extraktionen

Extraktionsausbeuten E [%] für 2-Hydroxychinolin										
Hex	Toluol	DCM	DEE	EE	PME	SDB1	C18OH	Isolute	PPL	Easy
4	11	21	12	26	34	106	89	89	81	101

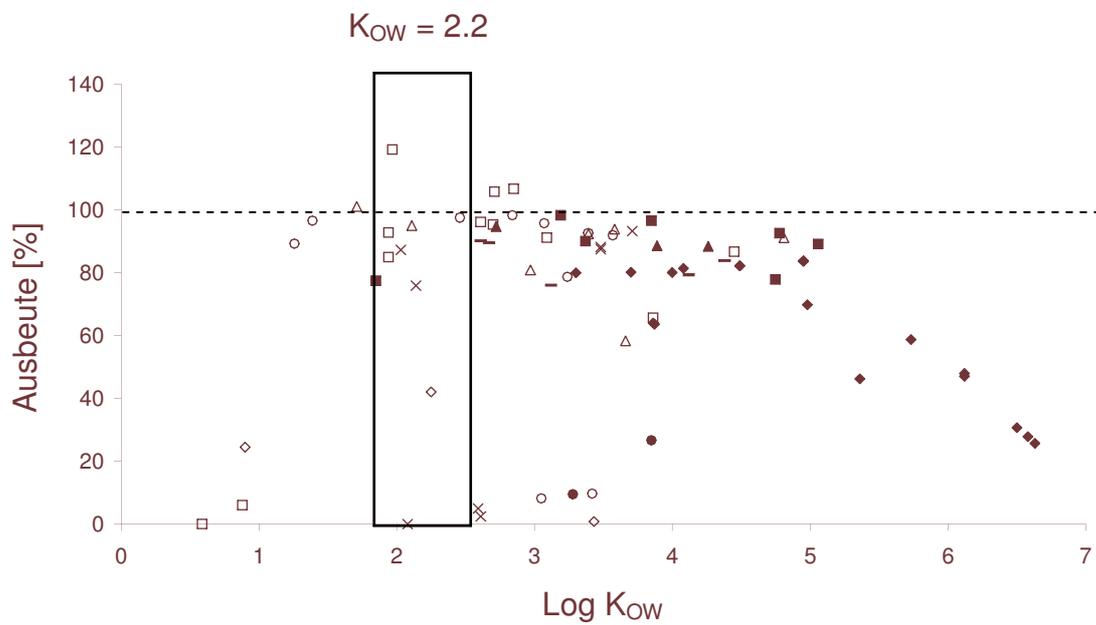
#### *Hydroxy-, Amino- und Diff-PAKs (polare PAKs)*

Diese Derivate werden von allen Lösungsmitteln etwas schlechter als die unpolaren PAKs erfasst. Ihre erhöhte Wasserlöslichkeit erschwert auch bei den polaren Lösungsmitteln der FFE die Extraktion. Im Gegensatz zu den unpolaren PAKs werden die Hydroxy- und Amino-PAKs nur zweimal statt dreimal extrahiert. Die Extraktion im stark alkalischen führt bei den Alkoholen zur Ionisierung durch Deprotonierung und die Extraktion im stark sauren bei den Aminen zur Ionisierung durch die Protonierung der Amino-Gruppe. Ein Vorgang der in vergleichbarer Weise schon für Acridin in der HPLC gezeigt wurde. Im ionisierten Zustand lassen sich diese Analyten aufgrund ihrer erhöhten Wasserlöslichkeit nicht extrahieren, so dass eine der drei Extraktion für diese Analyten immer ineffektiv bleibt.



**Abbildung 23: SP-Extraktion mit einer SPE SDB 1**

Extraktion der PAKs mit einer SPE SDB 1 Festphase



**Abbildung 24: SP-Extraktion mit einer SPE C18 OH**

Extraktion der PAKs mit einer SPE C18 OH Festphase

### 9.6.2 Interpretation der Extraktionsergebnisse über den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OW}$ )

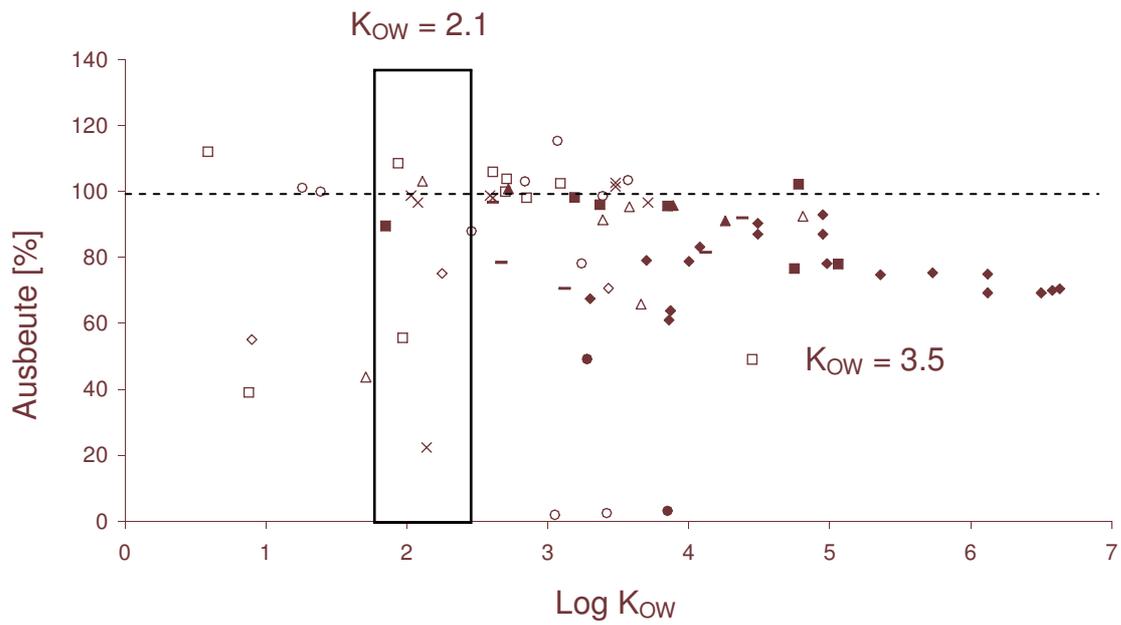
Die Polarität und damit die Wasserlöslichkeit eines PAK wird von 2 Faktoren bestimmt. Die polaren funktionellen Gruppen am PAK und die Heteroatome im aromatischen Ring erhöhen dessen Polarität. Die aromatischen Ringe des PAK-Grundkörpers verringern sie dagegen. Am Beispiel von Naphthalin (2-Ring-PAK), 1-Naphthol (2-Ring-PAK) und 1-Phenanthrol (3-Ring-PAK) kann das gut verdeutlicht werden. Die Wasserlöslichkeit steigt durch die Einführung der Hydroxy-Gruppe von Naphthalin zu 1-Naphthol um den Faktor 30 an und wird durch die Einführung eines weiteren kondensierten Benzolrings (1-Phenanthrol) wieder um den Faktor 30 gesenkt (s. **Tabelle 17**).

**Tabelle 17: Einflussfaktoren auf die Polarität eines PAKs**

Ausgewählte PAKs und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften  
 $N_{A.d.k.a.R.}$ : Anzahl der aromatischen Ringe       $L_{H_2O}$ : Wasserlöslichkeit

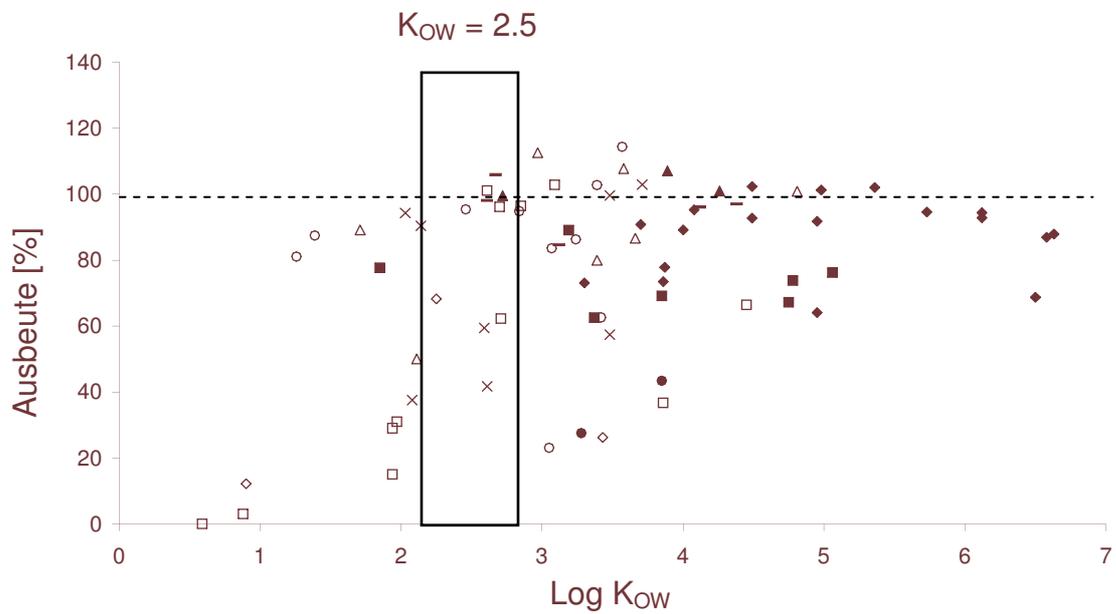
PAK Name	funktionelle Gruppe	$N_{A.d.k.a.R.}$	$L_{H_2O}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]
Naphthalin	keine	2	31000
1-Naphthol	OH-Gruppe	3	866000
1-Phenanthrol	OH-Gruppe	3	29700

Daher ist die Interpretation der Extraktionsergebnisse über eine Einteilung der PAKs nach funktionellen Gruppen nur bedingt aussagekräftig. Da ein quantitativer Ausdruck zur Darstellung der PAK-Polarität nicht vorliegt, kann auf deren Wasserlöslichkeit zurückgegriffen werden, da sie ihr proportional ist. Eine Diskussion der Extraktionsausbeuten, die sich allein auf die Wasserlöslichkeiten der PAKs stützt, wird ihrer Verteilung zwischen Wasser und Extraktionsmittel nicht gerecht. Denn ein PAK kann gleichzeitig schlecht wasserlöslich sein und sich trotzdem auch schlecht in organischen Lösungsmitteln lösen (9(10H)-Acridinon). Entscheidend für die Verteilung eines PAK in einem Wasser-Extraktionsmittel-System ist nicht allein seine Wasserlöslichkeit, sondern auch seine Löslichkeit in der organischen Phase. Einen Anhaltspunkt für die Verteilung der PAKs in einem Wasser-Lösungsmittel-System bietet ihr Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (s.  $K_{OW}$ -Werte im Anhang: *Physikalische Eigenschaften der PAKs*).



**Abbildung 25: Extraktion mit einer SPE Easy**

SP-Extraktion der PAKs mit einer SPE Easy Festphase



**Abbildung 26: Extraktion mit einer SPE PPL**

Extraktion der PAKs mit einer SPE PPL Festphase

Verbindungen mit hohem  $K_{OW}$ -Wert lassen sich im Allgemeinen gut über Flüssig-Flüssig-Extraktion aus wässrigen Phasen extrahieren und Verbindungen mit niedrigem  $K_{OW}$ -Wert nur schwer.

$$K_{OW} (i) = C_{\text{Octanol}} (i) / C_{\text{Wasser}} (i)$$

$K_{OW} (i)$  : Octanol-Wasser-Koeffizient

$C_{\text{Octanol}} (i)$  : Konzentration einer Verbindung i in der Octanol-Phase

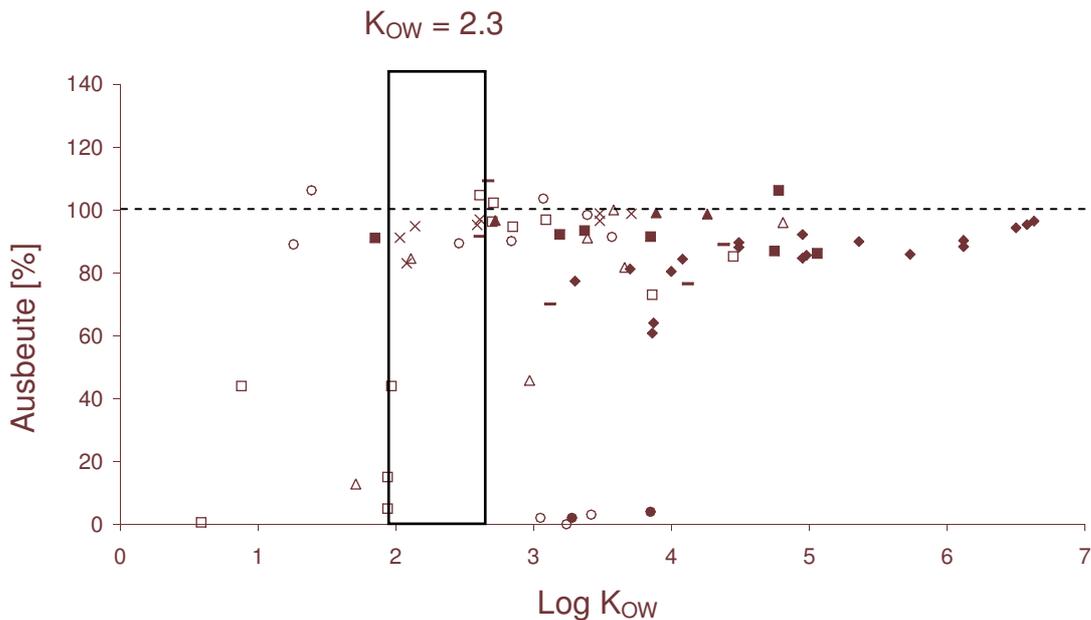
$C_{\text{Wasser}} (i)$  : Konzentration einer Verbindung i in der Wasser-Phase

In den Abbildungen: **Abbildung 17** bis **Abbildung 27** sind die Extraktionsausbeuten der PAKs für jeden Extraktionstyp in Abhängigkeit zu den logarithmierten Werten ihrer  $K_{OW}$ -Werte dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass eine Steigerungen der  $\log K_{OW}$ -Werte um 1 eine Verschiebung des Verteilungskoeffizienten um den Faktor 10 bedeuten.

#### *Die Lösungsmittel der FFEs*

Die Abbildungen für die Flüssig-Flüssig-Extraktionen ergeben schematisch immer das gleiche Bild. Die Extraktionsausbeuten sind für kleine Octanol-Wasser-Koeffizienten niedrig und steigen mit wachsenden  $K_{OW}$ -Werten bis zum Grenzwert 100% an. Ermittelt man in den Diagrammen qualitativ den  $K_{OW}$ -Wert, ab dem im Durchschnitt eine Extraktionsausbeute von 100% erreicht wird, so erhält man einen Kennwert für die Extraktionskraft des jeweiligen Lösungsmittels. Je kleiner dieser Wert ist, desto geeigneter ist das Lösungsmittel auch polare PAKs zu extrahieren. Für n-Hexan liegt dieser Punkt bei einem  $K_{OW}$ -Wert von 3.4. Damit ist es als Extraktionsmittel weniger geeignet als zum Beispiel Essigsäureethylester, das den Grenzwert bei etwa zwei erreicht. Da es sich um eine logarithmische Einteilung auf der y-Achse handelt, bedeutet die Differenz von 1.4 eine Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes um den Faktor 25. Man muss also 25mal soviel n-Hexan wie Essigsäureethylester verwenden, um für die Gesamtheit der PAKs den gleichen Extraktionseffekt zu erzielen.

Pentansäuremethylester vereinigt die guten Extraktionseigenschaften des Esters mit der geringen Wasserlöslichkeit eines unpolaren Lösungsmittels. Während sich in 100ml Wasserprobe etwa 8g Essigsäureethylester lösen, werden von dem Pentansäuremethylester nur ca. 1ml aufgenommen.



**Abbildung 27: Extraktion mit einer SPE IST Isolute**

SP-Extraktion der PAKs mit einer IST Isolute Festphase

#### *SDB1 und C18 OH-SPE*

Das Aussehen der Festphasen-Diagramme weicht von denen der LLE-Diagramme zum Teil deutlich ab. Die Diagramme der SDB1- und Isolute-Festphase weisen nach Erreichen des 100% Grenzwertes mit steigenden  $K_{OW}$ -Werten der PAKs wieder einen deutlichen Abfall der Extraktionsausbeuten auf. Die Diagramme können zwar den Zusammenhang von fallender Polarität und sinkender Extraktionsausbeute deutlicher aufzeigen als es die Diskussion der Extraktionsausbeuten nach PAK-Gruppen konnte, aber auch sie können die Vermutung nicht beweisen, dass die unpolaren PAKs an der Festphase stark adsorbiert und nicht wieder eluiert worden sind.

Beide Festphasen sind unter anderem für die Extraktion unpolarer Verbindungen entwickelt worden und die Wasserlöslichkeit der betreffenden PAKs ist extrem gering. Daher ist die Annahme, dass die Verwendung der polaren Elutionsmittel Methanol, Aceton und Acetonitril für die Elution dieser unpolaren PAKs nicht ausgereicht hat begründet.

Unterstellt man die Richtigkeit dieser Behauptung, dann sind beide Phasen für die sowohl für die Extraktion der polaren wie für die unpolaren PAKs gut geeignet.

### *SPE Easy und SPE PPL*

Beide Festphasen zeigen für die Extraktionsausbeuten der PAKs mit hohen und niedrigen  $K_{OW}$ -Werten starke Schwankungen. Dies kann sowohl für eine schlechte Rückhaltekraft, als auch für eine schlechte Elution sprechen. Im Gegensatz zur SDB1 und C18 OH sind die Leistungseinbrüche nicht kontinuierlich. Daher lassen sie keinen direkten Zusammenhang mit dem  $K_{OW}$  feststellen.

### *SPE Isolute*

Bis auf die Ausbeuten der Carboxy-PAKs, zeigt die SPE Isolute sehr gute Extraktionseigenschaften für die PAKs. Mit einem Kennwert von 2.3 ist sie mit der Extraktionskraft der FFEs : Essigsäureethylester und Pentansäuremethylester vergleichbar. Da die SPE Isolute eine Tandemphase mit Anionenaustauscher ist, sind die Carboxy-PAK nicht eluiert worden. Sie können vermutlich erst durch einen zusätzlichen Elutionsschritt mit einem alkalischen organischen Lösungsmittel wie Methanol und Ammoniak eluiert werden.

## 9.7 Zusammenfassung

Eine erfolgreiche Extraktion der PAKs mit FFE erfordert ein polares Lösungsmittel. Pentansäuremethylester und Essigsäureethylester sind von allen Lösungsmitteln der FFE am die leistungsstärksten. Der Pentansäuremethylester vereint die guten Extraktionseigenschaften des Esters mit der geringen Wasserlöslichkeit eines unpolaren Lösungsmittels.

Ein weiterer Vorteil der FFE gegenüber der SPE liegt in ihrer Robustheit gegenüber extremen pH-Werten und Schwebepartikeln im Wasser, durch die die Poren von SPEs bei der Extraktion verstopfen können. Die daraus resultierenden Schwankungen in der Verweilzeit der PAKs in der Säule führen dann zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit.

Die Ergebnisse der Festphasen können nur bedingt bewertet werden. Die unangemessene Elution der unpolaren PAKs mit polaren Lösungsmitteln hat für einige SPEs die Extraktionsergebnisse verschlechtert. Trotzdem kann für die SPE Isolute von IST gesagt werden, dass sie sich für die Extraktion der PAKs sehr gut eignet und durch eine Erweiterung der Elutionsmittel vermutlich alle PAKs sehr gut erfasst.

Da die Auswertung der Ergebnisse dieses Versuches erst gegen Ende des Projektes komplett vorlag, wurde die Extraktion der Realproben mit Pentansäuremethylester durchgeführt. Denn selbst mit kleinen Lösungsmittelmengen (6 ml für die gesamte Extraktion) konnten für die meisten PAKs gute Extraktionsausbeuten erzielt werden.

## 10 Darstellung der Analysemethoden zur GC/MS-Bestimmung der PAKs aus wässrigen Proben

### 10.1 Geräteparameter

#### GC-Parameter

Es werden zur Analyse der PAKs in teerkontaminierten Grundwasserproben zwei verschiedene GC/MS-Geräte verwendet. Ihr Geräteaufbau und ihre Ausstattung können im Anhang: *Geräteparameter der verwendeten Messsysteme* entnommen werden. Wie im Kapitel: *Optimierung der GC-Analytik* beschrieben, werden sowohl die Glasliner im GC-Injektor als auch die Glaswollfüllung deaktiviert.

Für die Analytik der PAKs werden nur DB5 GC-Säulen verwendet. Sie haben eine Länge von 30m, einen Durchmesser von 0.25mm und eine Belegung von 0.25µm. Im Verlauf ihres Gebrauchs müssen die GC-Säulen aufgrund von Verunreinigungen regelmäßig auf der Injektorseite gekürzt werden. Dadurch verschieben sich unter Beibehaltung der GC-Geräteparameter die Retentionszeiten der Analyten zu kürzeren Retentionszeiten hin bei gleichzeitig nachlassender Trennleistung.

#### MS-Geräteparameter

Die Messungen der Probenreihen finden im SIM (**S**ingle **I**on **M**odus) und unter Verwendung von Zeitfenstern statt. Die Zeitfenster erhöhen die Empfindlichkeit der Messung für die jeweiligen Massen. Die zeitliche Abfolge und die zugehörigen Massen können aus den Angaben zur jeweiligen Methode im Anhang: *Chromatographische Methoden* entnommen werden.

#### Messung der Probenreihen

Die Untersuchung der Proben unterteilt sich immer in zwei Messreihen mit unterschiedlichen GC/MS-Methoden. In der einen werden die Proben underivatisiert und in der anderen derivatisiert gemessen. Beide Reihen haben eigene Kalibrierreihen und werden getrennt ausgewertet.

## 10.2 Extraktion der Grundwasserproben

Die Extraktionen verliefen grundsätzlich nach der selben Vorschrift. Die Glasgeräte wurden vor ihrem Gebrauch mit Ethanol gereinigt und anschließend mit Reinstwasser gespült. Da die Grundwasserproben zur Stabilisierung auf pH 1 eingestellt wurden, erfolgt die Extraktion entgegen der Methodenentwicklung in der Reihenfolge pH 1, neutraler Bereich, pH 13. Daher werden die Kalibrierproben vor der Extraktion mit 10M Salzsäure angesäuert.

### Extraktion der wässrigen Probe:

- je Probe und Kalibrierstandard ein 100ml Messkolben und ein Glasstopfen
- 100ml Probe

#### 1. Extraktion:

- nur bei Kalibrierstandards: +1ml HCl 10M
- 2.5ml Pentansäuremethylester zugeben
- Messkolben mit Glasstopfen verschließen
- 10 Minuten am Überkopfschüttler extrahieren
- Messkolben entnehmen und ca. 5 Minuten warten zur Phasentrennung
- mit einer Pasteurpipette die organische Phase entnehmen
- die organische Phase in ein 8ml Braunglasfläschchen überführen

#### 2. Extraktion:

- der Wasserprobe 1ml 10M Ammoniak zusetzen
- 2ml Pentansäuremethylester zugeben
- Messkolben mit Glasstopfen verschließen
- 10 Minuten am Überkopfschüttler extrahieren
- Messkolben entnehmen und ca. 5 Minuten warten zur Phasentrennung
- mit einer Pasteurpipette die organische Phase entnehmen
- organische Phasen im 8ml Braunglasfläschchen vereinigen

### 3. Extraktion:

- der Wasserprobe 1ml 10 M Natronlauge zusetzen, pH Wert ca. pH 13 Extraktionsmittel zugeben
- Messkolben mit Glasstopfen verschließen
- 10 Minuten am Überkopfschüttler extrahieren
- Messkolben entnehmen und ca. 5 Minuten warten zur Phasentrennung
- mit einer Pasteurpipette die organische Phase möglichst quantitativ entnehmen
- organische Phasen im 8ml Braunglasfläschchen vereinigen

### Einengung des Probenextraktes:

- 100µl Anthracen D<sub>10</sub> mit 10µg/ml als ISTD
- die organisch Phase über Natriumsulfat trocknen
- Einengung des Extrakts auf ca. 0.4ml am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur

Faktor der Aufkonzentrierung= 1 zu 250

## **10.3 Derivatisierung der Extrakte durch Silylierung**

Zur Analyse der aciden PAKs wurden die Extrakte nach Einengung zur Trockene mit MSTFA silyliert. Im Anschluss wurden die Proben wieder bis zur Trockene eingengt und in wasserfreiem Isooctan aufgenommen und sofort gemessen.

### Silylierung der Extrakte

- 50µl Extrakt in ein Vial
- Einengung des Extraktes unter Stickstoff bei 40 °C bis zur Trockene
- dem Rückstand werden direkt 100µl MSTFA zugeben
- Gasphase im Vial mit Stickstoff spülen
- Vial verschließen
- auf der Heizplatte wird der Extrakt bei 120 °C 2h inkubiert
- Vial abkühlen lassen
- Vial öffnen
- Einengung des Extraktes unter Stickstoff bei 40 °C bis zur Trockene
- Den Rückstand in 50µl getrocknetem Isooctan aufnehmen und direkt an der GC/MS im SIM bestimmen

Die Einengung eines Extraktes ist immer mit dem Risiko verknüpft, leichtflüchtige Verbindungen zu verlieren. Die polaren PAKs haben jedoch gegenüber den

unpolaren eine geringere Flüchtigkeit. Die Verluste an unpolaren Niedrigsiedern waren für diesen Teil der Untersuchung unerheblich. Problematischer war die Stabilität der Silylierungsprodukte nach dem Abdampfen des Derivatisierungsmittels. Durch dessen Beseitigung wurden die Silylester gegen Hydrolyse sehr empfindlich. Daher mussten die aufgearbeiteten Proben nach der Einengung ohne Zeitverzögerung an der GC/MS gemessen werden.

## 10.4 Gerätekalibrierung über eine externe Kalibrierreihe

Zur Kalibrierung der PAK-Messung an den GC/MS-Messgeräten wurde eine Kalibrierreihe hergestellt. Die Kalibrierreihe bestand aus 8 aufgestockten wässrigen Proben. Mit Ausnahme der Leerprobe wurde jede Kalibrierprobe mit einer definierten Menge über einen PAK-Pool aufgestockt. Der Kalibrierbereich reichte von 10.000ng/l bis 10ng/L je PAK. Die Aufstockung erfolgte über einen frisch angesetzten PAK-Pool, der 79 PAKs mit einer Konzentration von 1µg/ml in Acetonitril enthält. Zur Erstellung des im unteren Konzentrationsbereich wurde eine Zwischenverdünnung der Aufstocklösung von 1 zu 10 (10ng/ml) vorgenommen.

### Abbildung 28: Herstellung einer Kalibrierreihe der PAKs für die GC/MS-Bestimmung

Darstellung der Herstellung einer Kalibrierreihe für die quantitative Bestimmung der PAKs an der GC/MS. Je 100ml Wasser wurden mit den angegebenen Volumina der Aufstocklösung versetzt.  $V_{K_i}$ : Volumen der Aufstocklösung in µl

<b>C</b> Kalibrierlösung [ng/ml]	<b>V<sub>K1</sub></b> [µl] 0	<b>V<sub>K2</sub></b> [µl] 10	<b>V<sub>K3</sub></b> [µl] 50	<b>V<sub>K4</sub></b> [µl] 100	<b>V<sub>K5</sub></b> [µl] 500	<b>V<sub>K6</sub></b> [µl] 1.000	<b>V<sub>K7</sub></b> [µl] 5.000	<b>V<sub>K8</sub></b> [µl] 10.000
10.000	-	-	5	10	50	100	500	1000
100	-	100	-	-	-	-	-	-

Die Kalibrierstandards wurden wie oben beschrieben extrahiert und derivatisiert. Beide Messserien wurden am GC/MS-Messgerät der Serie Trace DSQ von Thermo Finnigan vorgenommen. Für die Bestimmung der underivatisierten PAKs wurde die GC/MS-Methode: *Realproben underivatisiert* und für die Bestimmung der silylierten Proben die GC/MS-Methode: *Realproben silyliert* verwendet.

### *Auswertung*

Die Auswertung der Chromatogramme für jedes PAK erfolgte wie in den vorherigen Kapiteln bereits beschrieben. Die Quantifizierungsmassen können im Anhang entnommen werden. Die Peakflächen der PAKs ( $A_{\text{PAK}}$ ) werden auf ihrer Quantifizierungsmasse ermittelt und über den internen Standard Anthracen D<sub>10</sub> standardisiert ( $A'_{\text{PAK}}$ ).

### *Berechnung der Kalibrierkenndaten*

Die Berechnung der Kalibrierkenndaten für jedes PAK erfolgte nach der DIN-Methode 32645. Dazu wurde das Programm DINTEST Vers. 2003 DE verwendet. Ausreißer wurden vor der Berechnung eliminiert.

Die Nachweisgrenzen, Bestimmungsgrenzen und Korrelationsfaktoren (R) für jedes PAK sind im Anhang *Kalibrierkenndaten* aufgeführt.

## **10.5 Methodenabhängige Probleme bei der GC-Analytik der PAKs**

### *matrixabhängige Injektorkontamination*

Wie sich bei der routinemäßigen Bestimmung der PAKs aus Grundwasserproben herausstellte, muss bei stark matrixbelasteten Proben mit Störungen der GC-Analytik gerechnet werden. Der GC-Liner, die Glaswollfüllung und der Anfang der GC-Säule werden durch die Matrix stark kontaminiert. Dieser Effekt steigert sich, je höher die Injektortemperatur gewählt wird. Bei der Messung der Realproben wurde in den ersten Versuchen eine Injektortemperatur von 280-320°C gewählt. Dadurch sollten auch die Hochsieder noch gut erfasst werden. Im Injektor entstanden daraufhin Verbrennungsprodukte der nicht flüchtigen Matrix, die zusammen mit den übrigen hochsiedenden Kontaminanten die GC-Säule so stark belasteten, dass schon nach einigen Injektionen eine weitere Messung nicht mehr möglich war. Durch die Absenkung der Injektortemperatur auf 250°C wurde dieser Effekt deutlich verringert.

### **Empfehlung:**

Es ist daher zu empfehlen, die Injektortemperatur so tief wie möglich zu wählen und den GC-Liner häufiger zu wechseln.

### *Analytik des Acridins und 9(10H)-Acridinons*

Vor allem bei der Quantifizierung des 9(10H)-Acridinons traten durch eine schlechte Reproduzierbarkeit immer wieder Probleme auf. Ähnliche Probleme wurden auch von Broholm bei der GC-Analytik für Acridin beschrieben. Ähnlich wie beim 2-Hydroxychinlin neigt 9(10H)-Acridinon zur Keto-Enol-Tautomerie. Solche Verbindungen lassen sich schlecht aus Wasser extrahieren [Ondrus (1990)], sind vermutlich thermolabil und lassen sich daher schlecht an der GC bestimmen. Wegen des außerordentlich hohen Responses ist die Fluoreszenzdetektion für 9(10H)-Acridinon eine gute Alternative zur GC-Bestimmung.

# 11 Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens polarer und unpolarer PAKs in Grundwasserleitern teerkontaminierter Altlasten

## 11.1 Zielsetzung

In diesem Teil der Untersuchung werden folgende Ziele verfolgt:

- Es soll ein Beweis für NA-Prozesse an den Altlaststandorten durch den Nachweis einer Schadstoffminderung geführt werden.
- Es soll ein Beweis für NA-Prozesse an den Altlaststandorten durch den Nachweis von Schadstoffmetaboliten geführt werden.
- Es soll dargelegt werden, ob und wie sich das Ausbreitungsverhalten polarer und unpolarer PAKs in Grundwasserleitern teerkontaminierter Standorte unterscheidet.

Für die Untersuchung teerkontaminierter Grundwasserproben standen 2 Altlasten zur Verfügung:

- die ehemalige Kohlegewinnung und -verarbeitung auf dem Gelände der Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel (NRW)
- das ehemalige Holzimprägnierwerk in Wülknitz (Sachsen)

Gerätetechnische Schwierigkeiten führten dazu, dass die Analysen aus Wülknitz nicht ausgewertet werden konnten. Daher beschränkt sich die folgende Untersuchung auf den Altlaststandort in Castrop Rauxel.

### *Kurzbeschreibung der folgenden Untersuchung*

Auf dem Gelände des ehemaligen Kohleverarbeitungs- und Zechengeländes in Castrop Rauxel existieren zwei große Kontaminationsherde, die jeweils über das Grundwasser eine teerkontaminierte Fahne ausbilden. Am Rand der Hauptfahne ist ein Testgelände mit 15 Probenahmestellen á drei Brunnen mit den Tiefen 5,6 und 7m errichtet worden. Zur Aufnahme von Tiefenprofilen der Schadstofffahne wurden in 2004 zwei Probenahmen durchgeführt. Dabei wurden im März alle 45 und im darauf folgenden August 14 ausgewählte Brunnen beprobt. An der Universität Lüneburg wurden die Grundwasserproben mittels GC/MS einem qualitativen Screening und einer quantitativen Analyse unterzogen. Die Diskussion

der Ergebnisse erfolgte anhand der in der Universität Lüneburg ermittelten Untersuchungsergebnisse und über eine Auswahl weiterer von der Dr. Weßling Gruppe aus Altenberge erarbeiteten Daten. Dazu gehören die Messergebnisse der Vorortparameter zur Probenahme, der Anorganik, der BTEX-Gehalte und  $^{32/34}\text{S}$ -Schwefelisotopenmessungen.

## 11.2 Historie zum Standort Zeche Victor III/IV

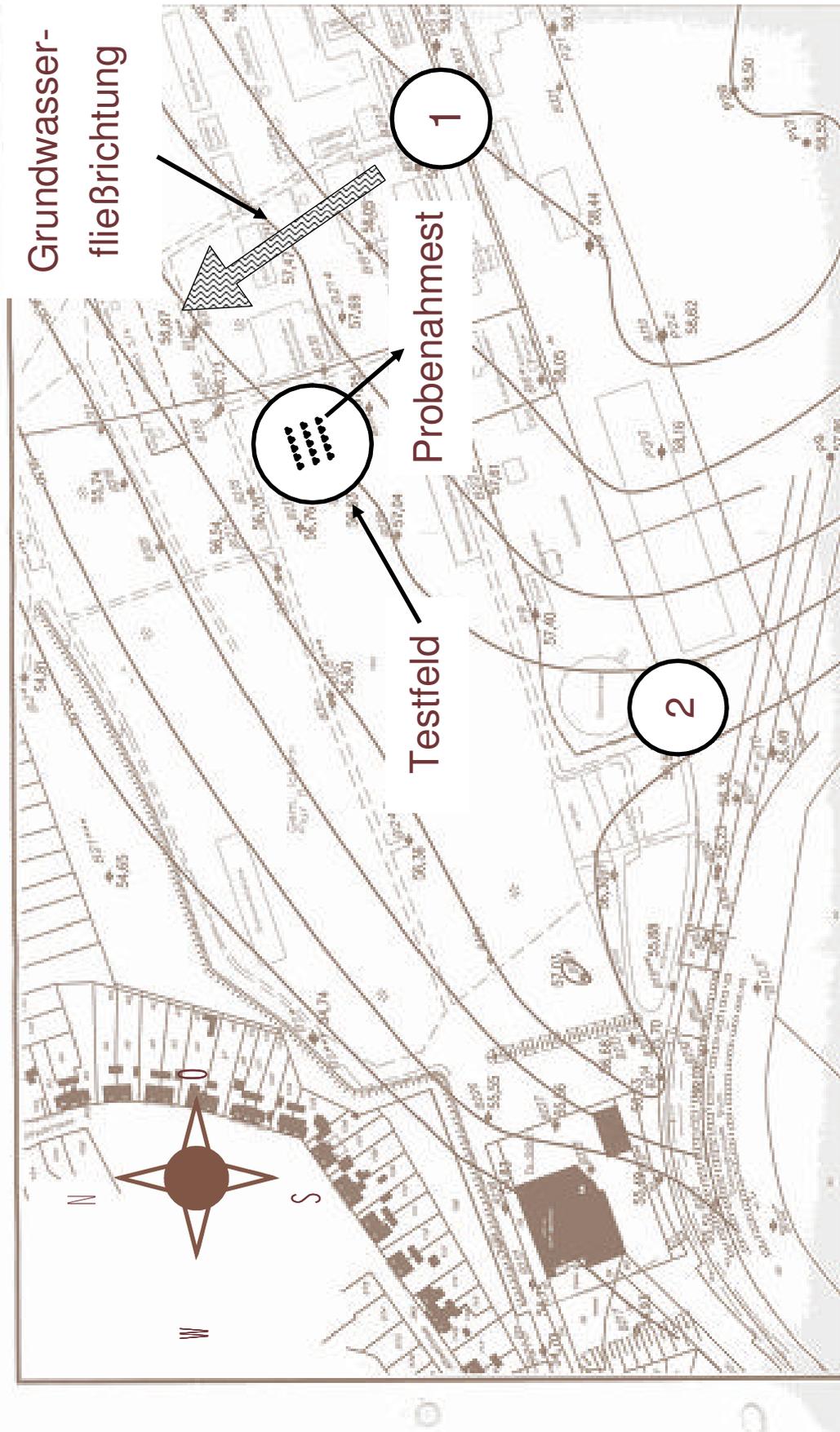
Seit 1905 wurde auf dem ehemaligen Zechengelände Victor III/IV in Castrop Rauxel Bergbau und Kohleverarbeitung betrieben. 1972 wurde der Betrieb stillgelegt und das Gelände mit dem angefallenen Bauschutt aufgefüllt.

Der größte Eintrag an teerhaltigen Schadstoffen ins Grundwasser erfolgt über 2 Schadenszentren (s. **Abbildung 30**). Im Bereich der Kokerei Nebengewinnung sind ca. 740 Tonnen PAKs und BTX in den Boden eingetragen worden (Feld 1).



**Abbildung 29: Foto Zeche**

Luftbildaufnahme des ehemaligen Zechengeländes Victor III/IV in Castrop Rauxel. Das eingerahmte Quadrat bezeichnet das ausgewiesene Testgelände.

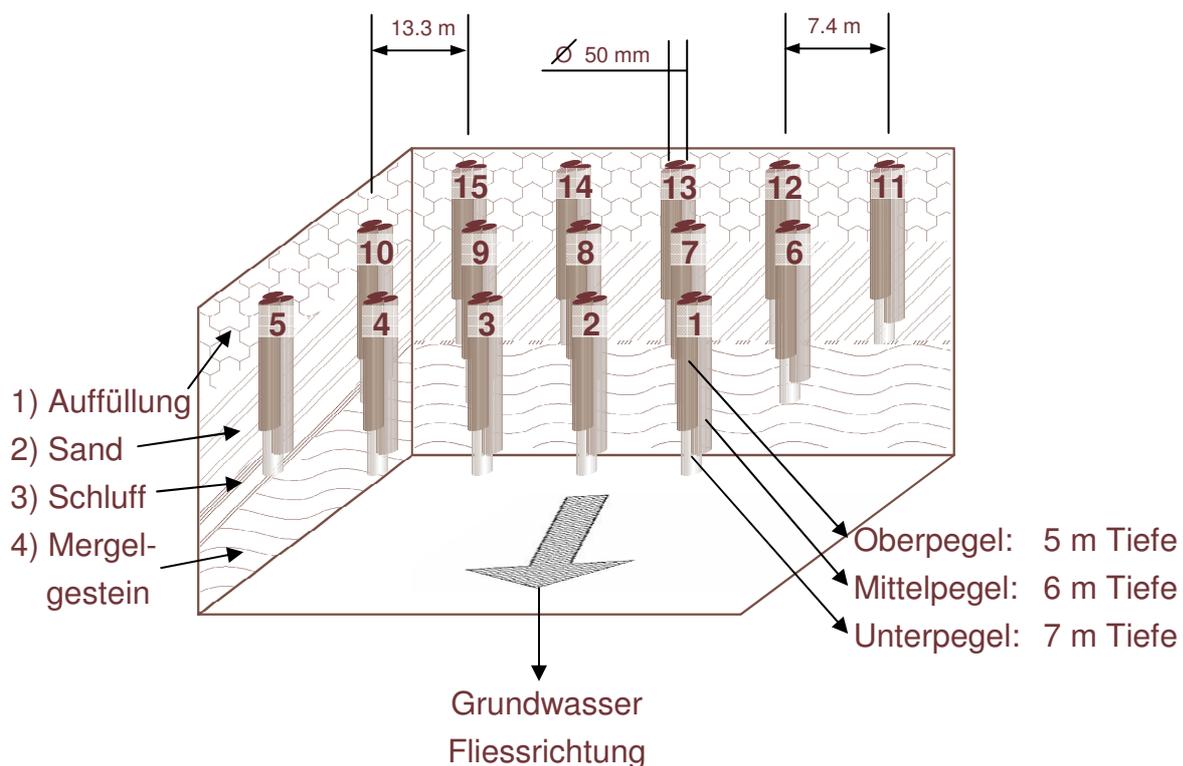


**Abbildung 30: Karte des Zechengelände 1**

Darstellung des ehemaligen Zechen- und Kokereigeländes Victor III/IV in Castrop Rauxel. Die mit 1 und 2 gekennzeichneten Felder geben die Lage der zwei Hauptkontaminationszentren auf dem Gelände an. Auf dem mit 1 gekennzeichneten Feld sind ca. 760t Teer eingebracht worden.

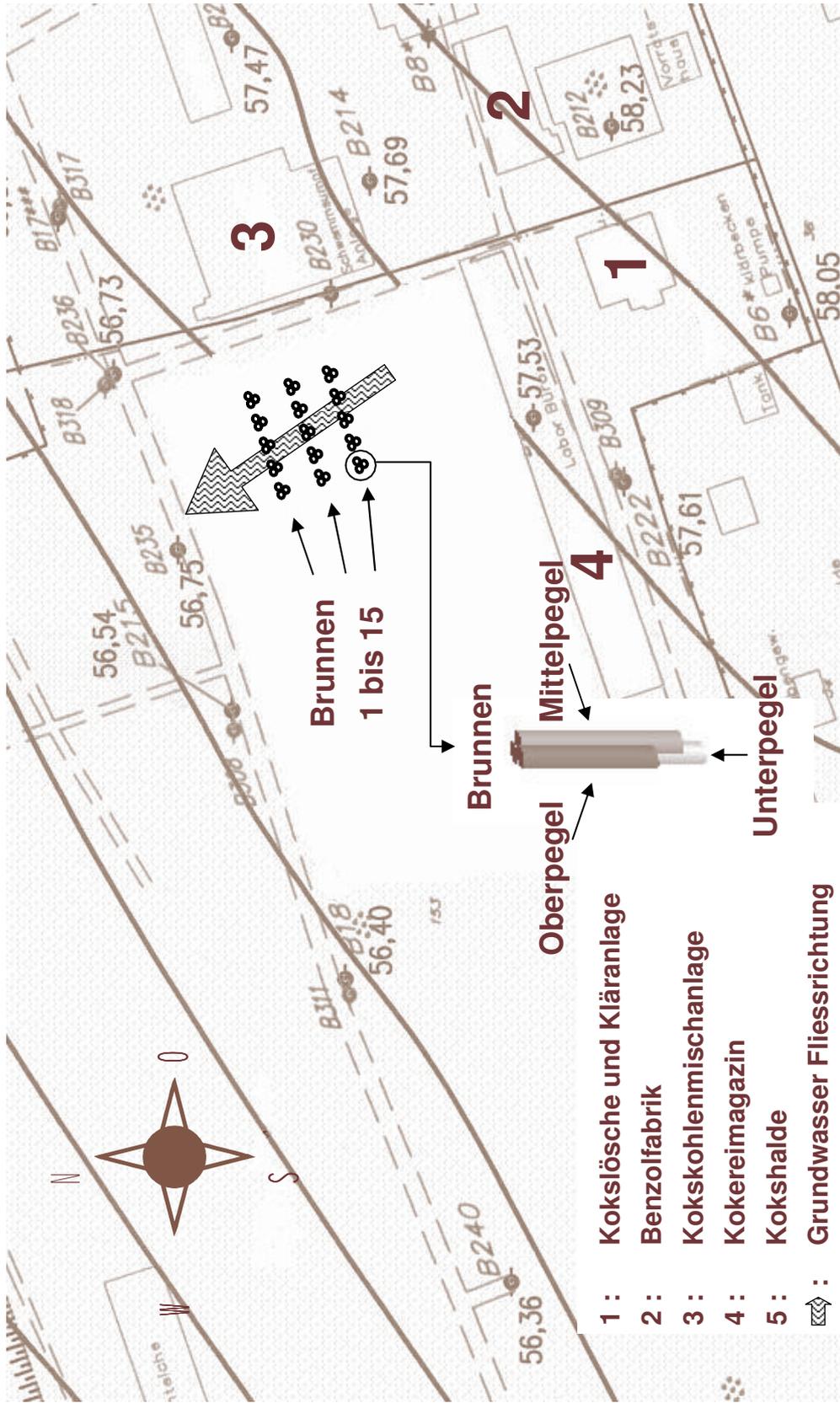
Davon lagern etwa 84% in dem bis zu einer Tiefe von 10m reichenden Aquifer. Über den zweiten Schadensherd liegen keine Informationen vor. Daneben gibt es produktionsbedingt eine Reihe kleinerer Kontaminationsherde, die nicht genau lokalisiert sind. Diese ‚Hot Spots‘ werden durch einen lokalen Anstieg der EPA PAK-Konzentrationen im Grundwasser angezeigt.

Das Ausmaß des Schadensherdes an der ehemaligen Kokerei Nebengewinnung und die Beschaffenheit des Aquifers ließen eine Schadstofffahne von mindestens 1000m Länge erwarten. Das die tatsächliche Fahnenlänge jedoch nur 250m beträgt, wird auf einen Natural Attenuation Prozess zurückgeführt. Dieser fördert die Schadstoffminderung in Grundwasserflussrichtung mittels mikrobiellem Abbau der Schadstoffe über das Maß der einfachen Bodenadsorption hinaus. Diese Annahme ist der Grund für das 1998 begonnene Sanierungskonzept: Monitored Natural Attenuation [Worthmann, Dr. Weßling Gruppe].



**Abbildung 31: 3D-Schema der 15 Probenahmestellen auf dem Testgelände**

3D-Darstellung der 15 Probenahmestellen auf dem Testgelände der Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel. Die Probenahmestellen haben einen Abstand von ca. 7,4m in der Breite und 13,3m in der Länge und bestehen aus jeweils 3 Brunnen. Die Brunnen haben eine Tiefe von 5, 6 und 7m und einen Innendurchmesser von 50mm.



**Abbildung 32:** Karte Zechengelände 2

Darstellung des Testfeldes in Castrop Rauxel mit 15 Probenahmestellen. Jede Probenahmestelle besteht aus drei Brunnen mit den Bohrtiefen 5, 6 und 7m Tiefe (Ober-, Mittel- und Unterpegel; OP / MP / UP). Der Abstand zwischen den Brunnen ist in Ost/West-Richtung ca. 7.4m und in Nord/Süd-Richtung ist ca. 13.3m. Das Grundwasser fließt aus Süd/Ost in Richtung Nord/West.

Ein kleiner Teil des ehemaligen Zechengeländes wurde im Fahnenbereich der Kokerei Nebengewinnung als Testgelände ausgewiesen (**Abbildung 29** und **Abbildung 32**) und mit 15 Probenahmestellen ausgestattet.

In der **Abbildung 31** ist das Testfeld mit seinen 15 Probenahmestellen schematisch dargestellt. Die Probenahmestellen liegen ca. 7.4m in der Länge und 13.3m in der Breite voneinander entfernt. Jede Probenahmestelle besteht aus drei Brunnen, die einen Durchmesser von 50mm haben und in Tiefen von 5, 6 und 7m reichen. Die Anordnung der Brunnen soll die Möglichkeit eröffnen, anhand der Analyten Tiefenprofile der Grundwasserfahne zu erstellen.

### **11.3 Probenahmen auf dem Testfeld des ehemaligen Zechengeländes Victor III/IV**

#### *Allgemeines*

Im Jahr 2004 wurden das Testfeld zweimal beprobt. Im März wurden die gesamten 45 Brunnen (s. **Tabelle 19**) und im August nur die Ober- und Unterpegel der Probenahmestellen 3, 4, 5, 7, 9, 14, 15 inklusive des Referenzbrunnens 17 (s. **Tabelle 21**) beprobt. Um die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der analytischen Untersuchungen gewährleisten zu können, wurde die Probenahme von Mitarbeitern der Dr. Weßling Gruppe entsprechend der unten aufgeführten Regelungen durchgeführt (s. **Tabelle 18**).

#### *Qualitätssicherung bei der Probenahme*

Die Probenahme hat einen großen Einfluss auf die Richtigkeit der folgenden Laboranalytik. Zu geringe Spülzeiten eines Brunnens vor der Probenahme oder zu hohe Abnahmegeschwindigkeiten des Grundwassers können zu einer Verfälschung der Probenzusammensetzung führen, die im Nachhinein nicht mehr korrigiert werden kann.

#### *Spülzeit vor der Probenahme*

Das Rohrvolumen der Brunnen beträgt bei einem Durchmesser von 50mm 1.96L also ca. 2L pro laufendem Meter. Vor einer Probenahme muss ein Brunnen mindestens mit seinem anderthalbfachen Volumen (5,6,7m Tiefe), also mit 15 bis 21L gespült werden. Bei einer durchschnittlichen Probenahmezeit von 20min und

**Tabelle 18: Normen zur Probenahme**

Die Probenahmen auf dem Testfeld Zeche Victor III/IV im März und August 2004 sind nach den unten aufgeführten Regelungen zur Probenahme erfolgt. Genauere Angaben sind den Tabellen Probenahmedaten und -parameter März 2004 beziehungsweise August 2004 zu entnehmen.

Norm	Bezeichnung	Erläuterung
DIN	38402 A 13	Probenahme aus Grundwasserleitern
ISO	5667-11 (1993-03)	Probenahme: Hinweis zur Probenahme von Grundwasser
DVWK-Arbeitsblatt	Bl. 128	Probenahme und Grundwasseruntersuchung
DVWK-Arbeitsblatt	W 254	Rohwasseruntersuchung, Ausgabe 04/88
DVWK-Arbeitsblatt	W 112	Wasserschließung, Ausgabe 03/83
DVWK-Arbeitsblatt	W 111	Pumpversuche, Ausgabe 05/75
LAWA AQS	P-8/2	

**Tabelle 19: Probenahmedaten März 2004**

Probenahmedaten zu den im März 2004 beprobten Probenahmestellen.  
OP : Oberpegel      MP : Mittelpegel      UP : Unterpegel

Probenahmedatum	Probenahmestelle	Pegel
11.03.2004	1	OP / MP / UP
12.03.2005	2 bis 5	OP / MP / UP
15.03.2005	6 bis 9	OP / MP / UP
16.03.2005	10 bis 14	OP / MP / UP
17.03.2005	17	OP / MP / UP

**Tabelle 20: Probenahmeparameter März 2004**

Maximal-, Minimal- und Durchschnittswerte der Förderleistungen und Vorortparameter zur Probenahme im März 2004

Probenahme Parameter	Minimum	Maximum	Mittelwert
Fördergeschwindigkeit [L/min]	2.0	4.0	3.3
Abpumpdauer [min]	15.0	30.0	19.2
Temperatur [°C] :	9.0	11.6	10.3
pH-Wert (elektrometrisch) :	6.6	7.2	6.8
Leitfähigkeit bei 25 °C [ $\mu$ S/cm] :	1690	3680	7479
Sauerstoff (elektrometrisch) [mg/l] :	1.3	3.0	2.3
Redoxpotential vs. NHE [mV] :	25.0	150.0	84.5

einer Abnahmegeschwindigkeit von 3L/min ist mit 60L Gesamtfördermenge diese Bedingung eingehalten worden (s. **Tabelle 20** und **Tabelle 22**).

*Beeinflussung der Analytenkonzentration durch probenahmebedingten Druckabfall im Aquifer*

Die Probennahme an einem Pegelstand kann durch den plötzlichen Druckabfall im Aquifer an den Pegelständen der selben Probenahmestelle zu unerwünschten Beeinflussungen der Analytenkonzentration führen, denn der Abstand zwischen den Pegeln beträgt nur 1m.

**Tabelle 21: Probenahmedaten August 2004**

Probenahmedaten zu den im August 2004 beprobten Probenahmestellen auf dem Testgelände.  
OP : Oberpegel; MP : Mittelpegel; UP : Unterpegel

Probenahmedatum	Probenahmestelle	Pegel
19.08.2004	4,5,9,14,15,17	OP / UP
20.08.2004	3 und 7	OP / UP

**Tabelle 22: Probenahmeparameter August 2004**

Maximal-, Minimal- und Durchschnittswerte der Förderleistungen und Vorortparameter zur Probenahme auf dem Testgelände im August 2004.

Probenahme Parameter	Minimum	Maximum	Mittelwert
Fördergeschwindigkeit [l/min]	2.0	4.0	3.6
Abpumpdauer [min]	15.0	20.0	16.3
Temperatur [°C] :	10.8	13.5	11.7
pH-Wert (elektrometrisch) :	6.9	7.5	7.0
Leitfähigkeit bei 25°C [µS/cm] :	1580	3780	2317
Sauerstoff (elektrometrisch) [mg/l] :	0.1	8.4	2.3
Redoxpotential vs. NHE [mV] :	-99.0	130.0	48.3

Wie hoch die Beeinflussung ist, hängt vom Abnahmevolumen und der Porosität des Aquifers ab. Da die Porosität des Bodens unbekannt ist, soll sie mit 15% angenommen werden. Aus dem Fördervolumen von 60L und dem angenommenen Porenvolumen ergibt sich bei einem gleichförmigen Grundwassernachfluss aus allen Richtungen ein Radius um den Pegel von 1.62m.

Unter der Annahme, dass das Grundwasser nicht von unten, sondern vor allem von der Seite und von Oben nachfließt, vergrößert sich die Radius der Beeinflussung in diesen Richtungen weiter. Daher ist eine Beeinflussung der

Probenzusammensetzung durch nachfließendes, geringer kontaminiertes Grundwasser aus den oberen Regionen möglich. Obwohl diese Vermutung berechtigt ist, kann der Einfluss nicht quantitativ erfasst und in die Berechnungen der PAK-Konzentrationen einbezogen werden.

Da die Einlagerungstiefe der teerhaltigen Schadstoffe im Boden mindestens 7m beträgt werden die Schadstoffkonzentrationen vom Unterpegel (7m) der Probenahmestellen zu deren Oberpegel (5m) hin vermutlich abnehmen.

Damit während der Probenahme, die Beeinflussung der Pegelstände durch Vermischung unterschiedlich belasteter Fahnenregionen gering gehalten werden konnte, wurden die Brunnen in der Reihenfolge Ober-, Mittel- und Unterpegel beprobt. Wenn, wie vermutet das Grundwasser bei der Probenahme vor allem von den Seiten her und von oben nachströmt und die oberen Regionen niedriger als die unteren Regionen belastet sind, dann führte diese Beprobungsreihenfolge zu niedrigeren und nicht zu höheren Analytenkonzentrationen.

#### **11.4 Analytik der Grundwasserproben**

Zur Stabilisierung der Kontaminanten wurde den Grundwasserproben je Liter 10ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dadurch sollte jede weitere mikrobielle Tätigkeit unterbunden werden. Bis zur Analyse lagerten die Proben bei 4°C im Kühlschrank. Vor der Probenaufarbeitung wurden die Proben auf Raumtemperatur erwärmt und zur Homogenisierung gut geschüttelt.

##### *Vorreinigung des Pentansäuremethylesters*

Die Qualität des Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittels Pentansäuremethylester war für die spätere Untersuchung an der GC/MS nicht rein genug. Es sind in ihm weitere Pentansäureester mit höheren Alkoholen wie Ethanol und Propanol enthalten. Diese Ester liegen wegen ihres höheren Siedepunktes im GC-Chromatogramm außerhalb der Lösungsmittelausblendung. Sie Überlagern die niedermolekularen PAKs und stören so deren Quantifizierung. Über eine Kolonnendestillation bei einer Kopftemperatur von 127 °C wurde mit einer durchschnittlichen Tropfgeschwindigkeit von 20 Tropfen pro Minute der Ester von den höhersiedenden Bestandteilen getrennt.

### *Probenaufarbeitung*

Die wässrigen Proben wurden wie im Kapitel: *Darstellung der Analysemethoden zur GC/MS-Bestimmung der PAKs aus wässrigen Proben* extrahiert, derivatisiert und über GC/MS analysiert. Die Durchführung der Analytik erfolgte an der GC/MS in 2 Durchgängen. Im ersten Durchgang wurden die Extrakte underivatisiert mit der GC/MS-Methode: *Realproben underivatisiert* und im zweiten Durchgang silyliert mit der GC/MS-Methode: *Realproben Silyliert* bestimmt.

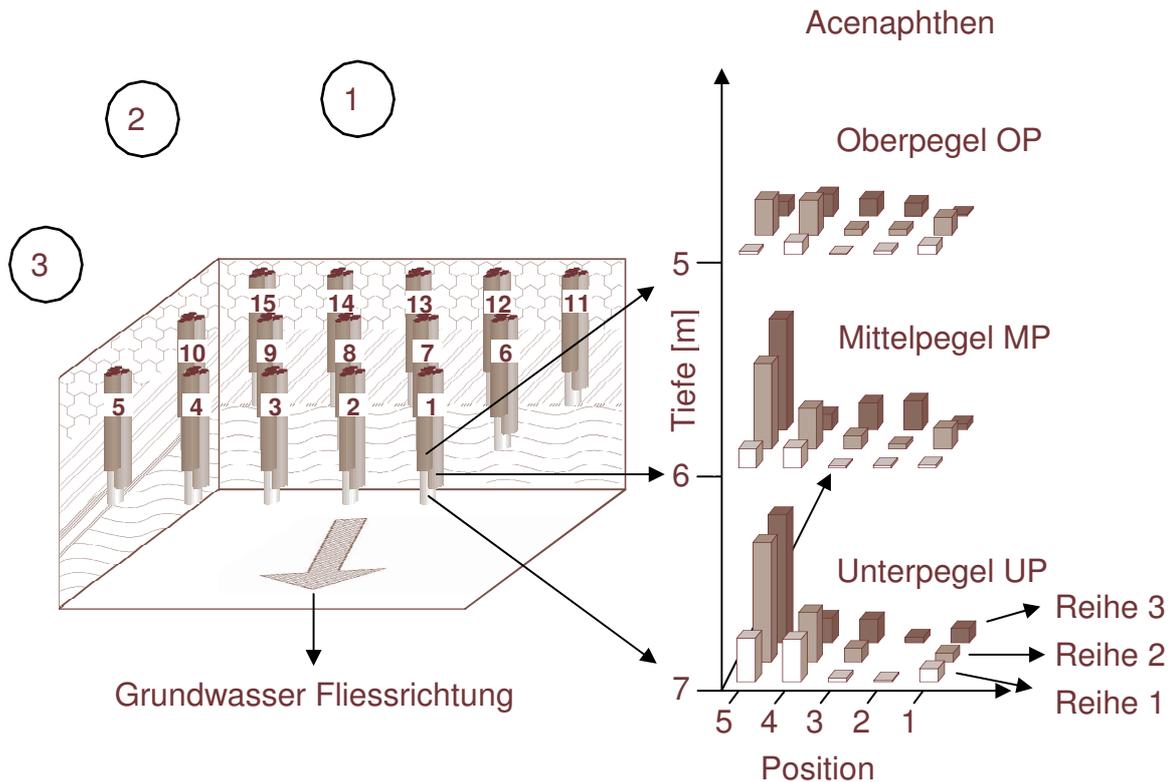
### *Auswertung der Chromatogramme*

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte wie in den vorhergehenden Kapiteln. Die Peakfläche eines PAKs wird an seiner Retentionszeit im Chromatogramm durch Integration bestimmt und anschließend über den internen Standard standardisiert. Über die im Kapitel *Darstellung der Analysemethoden* ermittelte Kalibrierreihe (0 bis 10 µg/L) wurde eine Quantifizierung der PAKs vorgenommen. Der Linearitätsbereich für die PAKs an der GC/MS ist in vielen Fällen nicht größer als eine bis 2 Zehnerpotenzen. Daher musste die Konzentrationsberechnung meist über mehrere Kalibriergeraden je PAK erfolgen. Die Angaben zu den Nachweisgrenzen, Bestimmungsgrenzen und der Linearität können dem Anhang: *Kalibrierkenndaten* entnommen werden. Die Konzentrationen der PAKs, die oberhalb des höchsten Kalibrierstandards liegen, sind nur semi-quantitativ und gelten nur bedingt.

## 11.5 Darstellung der Messergebnisse

### 11.5.1 Zuordnung der Brunnenanordnung zu den 3D-Diagrammen

Die direkte Beurteilung der Messergebnisse in tabellarischer Form (s. Anhang: *Ergebnisse quantifizierter PAKs in Grundwasserproben des Testfeldes Zeche Viktor III/IV in Castrop Rauxel*) ist aufgrund der schwer überschaubaren Datenmenge unpraktisch.



**Abbildung 33: 3D-Diagrammerläuterung**

Räumliche Zuordnung des Acenaphthen 3D-Balkendiagramme zu der Brunnenanordnung im Testfeld. Die Balkenhöhe ist proportional der nachgewiesenen Schadstoffkonzentration.

Reihe 1: Brunnen 5 bis 1

① : Kokslösche

Reihe 2: Brunnen 10 bis 6

② : Benzolfabrik

Reihe 3: Brunnen 15 bis 11

③ : Kokslöschanlage

Außerdem wird ihre Bedeutung erst im Kontext ihrer räumlichen Anordnung ersichtlich. Daher werden die Analysenergebnisse in 3D-Balkendiagrammen abgebildet. Die Balken werden schematisch in gleicher Weise wie die Brunnen des Testfeldes in den drei Dimensionen: Bohrtiefe (5, 6, 7m), Position (1-5) und Reihe (1-3) beziehungsweise Brunnen 1 bis 15 und Ober-, Mittel-, Unterpegel angeordnet (s. **Abbildung 33**). Die Balkenhöhe ist der Konzentration des gewählten Parameters äquivalent.

Bei der Interpretation der Ergebnisse über die 3D-Balkendiagramme muss man berücksichtigen, dass die Darstellung der Abstände zwischen den Brunnen nur schematisch und nicht dimensionsgerecht erfolgt. Bei dem untersuchten Fahnenbereich handelt es sich um einen nur 2 m dicken, aber über 30m mal 30m großen Ausschnitt des Aquifers. In den 3D-Diagrammen werden die Tiefenabstände der Pegel einer Probenahmestelle (1m) im Verhältnis zu den Abständen zwischen den einzelnen Probenahmestellen (7.4 in der Länge und 13.3m in der Breite) überproportional vergrößert. Diese Komprimierung der Längen- und Breitenanordnung kann dazu führen, dass die Möglichkeit einer Beeinflussung lokaler, hoher Schadstoffkontamination auf benachbarte Regionen überschätzt werden kann.

### **11.5.2 Zuordnung des Grundwasserstroms im Testfeld**

Der Grundwasserstrom fließt näherungsweise in Richtung Nord-Nord-West. Er verläuft damit nahezu parallel zu den Probenahmestellen einer Position (z.B. den Probenahmestellen 15, 10 und 5). Grundwasser, welches die Messstele 15 anströmt erreicht nicht genau die Probenahmestelle 5, sondern eine Position zwischen den Probenahmestellen 5 und 4. Genauere Untersuchungen zum Strömungsverhalten werden im Verlauf des Jahres 2005 von Mitarbeitern der Dr. Weßling Gruppe anhand von Tracern durchgeführt. Die Geschwindigkeit, mit der die Schadstoffe durch das Testfeld transportiert werden, hängt in erster Linie von der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers ab, die ca. 8cm pro Tag beträgt. Der Abstand zwischen dem Brunnen 15 UP und dem Brunnen 5 UP beträgt ca. 26.6m. Die komplette Durchströmung des Testfeldes in Fließrichtung dauert somit über 333 Tage.

### **11.5.3 Zuordnung der Schadstoffherde im Umfeld des Testgeländes**

Zur Interpretation der Ergebnisse ist es wichtig, sich anhand des Lageplans die Umgebung des Testfeldes (Abb. **Abbildung 32**) zu verdeutlichen. Neben dem Haupteintrag im Südwesten des Testfeldes, liegen in der näheren Umgebung (**Abbildung 33**) eine Kokslösche (1), eine Benzolfabrik (2) und seitlich versetzt eine Kokslöschanlage (3). Um diese Produktionsanlagen herum werden im Boden zusätzlich zu den großen Schadstoffherden, weitere lokale, teerhaltige Kontaminationen vermutet. Über das Grundwasser werden die PAKs von den verschiedenen Schadstoffherden in Fließrichtung transportiert.

## **11.6 Diskussion**

### **11.6.1 Darstellung der Vorortparameter**

#### **11.6.1.1 Temperatur des Grundwassers im Testgelände**

Die bei der Probenahme ermittelte durchschnittliche Temperatur des Grundwassers lag bei 10.3°C. Dadurch werden mehrere Parameter beeinflusst:

- Für die Biozönose folgt aus der tiefen Temperatur eine Bevorzugung psychrophile Mikroorganismen.
- Die mit sinkender Wassertemperatur abfallende Wasserlöslichkeit und Bioverfügbarkeit der PAKs hat in erster Linie nur Auswirkungen auf die schwerlöslichen, höhermolekularen PAKs.
- Mit 10.3°C weicht die durchschnittliche Grundwassertemperatur deutlich von der Temperatur ab, bei der die Stoffkenndaten der PAKs wie Wasserlöslichkeit und Verteilungskoeffizienten üblicherweise ermittelt werden (20-25°C). Daher können die im Anhang angegebenen physikalischen Eigenschaften der PAKs bei der folgenden Diskussion nur unter Vorbehalt eingesetzt werden. Die temperaturbedingten Abweichungen verlaufen aber für alle PAKs in die gleiche Richtung, so dass sich an der Tendenz der Aussagen nichts ändern wird.

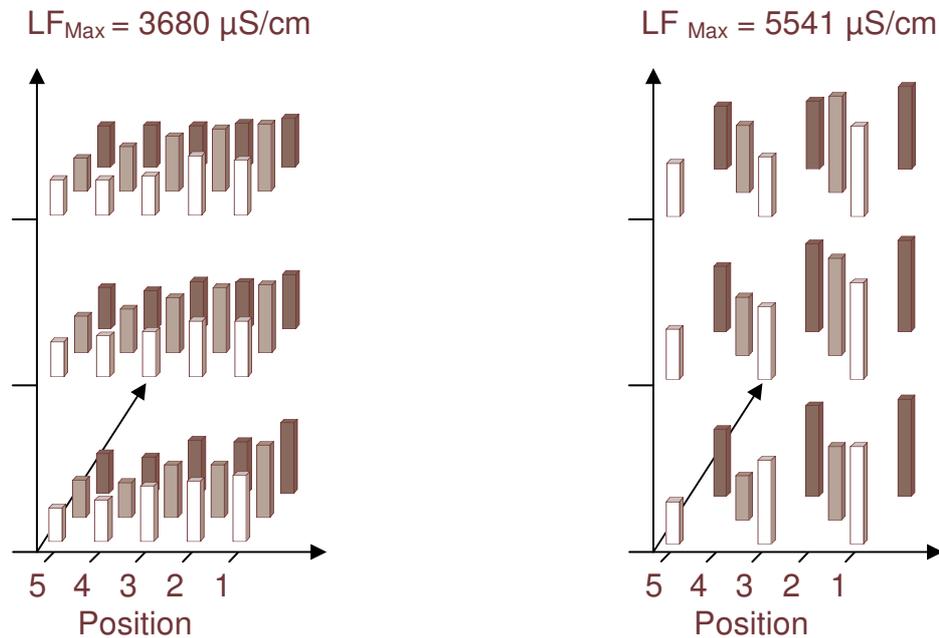
#### **11.6.1.2 Leitfähigkeit des Grundwassers**

Die in diesem Kapitel diskutierten Messergebnisse der Anorganik und Probenahmedaten stammen aus Untersuchungen der Dr. Weßling Gruppe. Sie werden im Anhang nicht einzeln aufgeführt. Für die Interpretation der PAK-Verteilung im Testfeld ist ihre vorherige Beurteilung aber notwendig.

Um den Stofftransport in der Fahne unabhängig von Adsorptions-/Desorptions- und biologischen Transformationsprozessen zu betrachten, soll die Verteilung der anorganischen Ionen im Schadstoffstrom untersucht werden. Einige anorganische Ionen wie die Ionen der Elemente der 1. Hauptgruppe werden vom Boden kaum adsorbiert und können bei biologischen Prozessen chemisch nicht verändert werden. Daher werden sie wie z.B. Lithium als Tracer für die Bestimmung des Porenvolumens von Bodensäulen oder zur Untersuchung des



Temperatur und der degressiven Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration erklären. Die Messungen der Leitfähigkeiten sind



**Abbildung 34: 3D-gemessene und berechnete Leitfähigkeit**

3D-Darstellung der gemessenen und berechneten Leitfähigkeiten. Für die Berechnung der Leitfähigkeiten lagen nur für einen Teil der Brunnen Messwerte vor.

standortbedingt bei einer durchschnittlichen Wassertemperatur von ca. 10.3°C durchgeführt worden und die Gesamtleitfähigkeit realer Lösungen ist immer kleiner als die Summe ihrer Ionenleitfähigkeiten. Beide Faktoren senken die messbare Leitfähigkeit gegen die theoretische Leitfähigkeit ab. Aus dem Vergleich der gemessenen und der berechneten Leitfähigkeit lassen sich keine Widersprüche ableiten. Die Quantifizierungsergebnisse der anorganischen Ionen können daher zur Interpretation der Redox- und Strömungsverhältnisse im Testfeld herangezogen werden.

### 11.6.1.3 Interpretation der Konzentrationsgradienten für anorganische Ionen

Die Darstellung der Leitfähigkeit im 3D-Diagramm zeigt quer zur Fließrichtung eine tendenzielle Steigung von Position 5 zur Position 1 auf. Da sich die Leitfähigkeit aus den Äquivalentleitfähigkeiten der Ionen im Grundwasser zusammensetzt muss sich dieser Gradient auch in ihnen widerspiegeln. Dazu sollen im folgenden

die 3D-Diagramme des Sulfats, Hydrogencarbonats, Chlorids, Calciums, Natriums und Kaliums betrachtet werden.

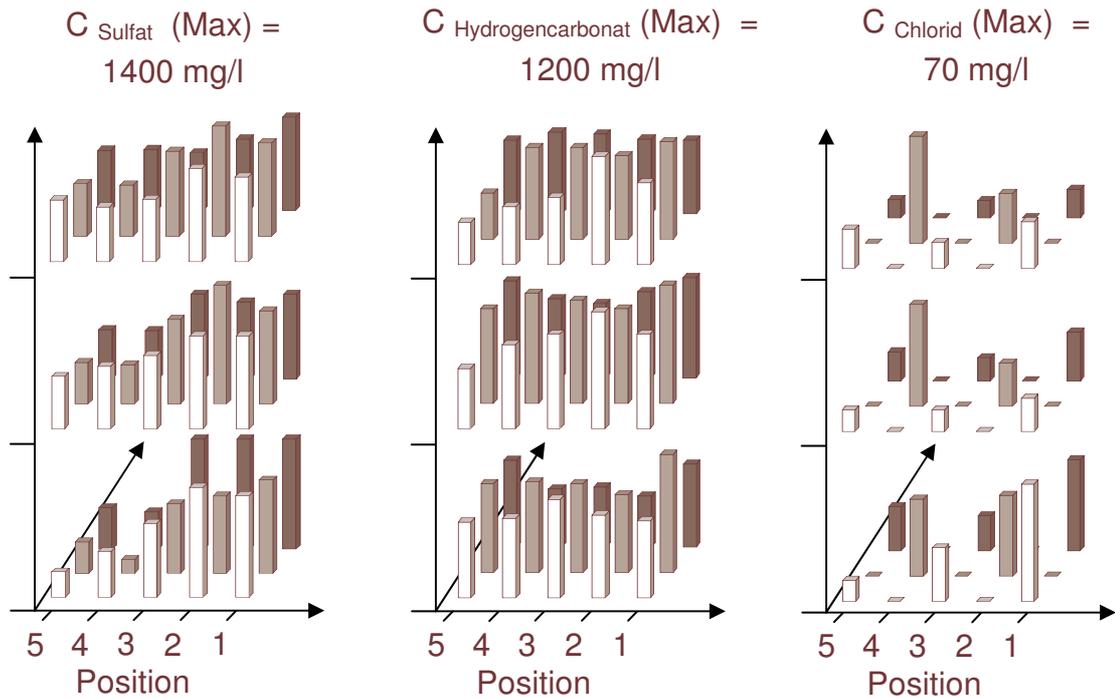
#### *Sulfat:*

Der Eintrag an Sulfat ins Grundwasser ist auf die Aufschüttung des Zechengeländes mit Bauschutt zurückzuführen. Mit einer durchschnittlichen Konzentration von 8.8mmol/l macht das Sulfat einen Großteil der Anionen im Grundwasser aus und zeigt parallel zur Leitfähigkeit einen abfallenden Gradienten (**Abbildung 35**). Die Konzentrationsabnahme von Position 3 in Richtung Position 5 sowie vom Oberpegel zum Unterpegel kann mehrere Gründe haben:

- Der Eintrag des Sulfates von der Oberfläche ins Grundwasser erfolgt nicht gleichmäßig. In Richtung zur Position 5 wird über Niederschläge aus der Aufschüttung weniger Sulfat in tiefere Bodenschichten gespült, so dass im Unterpegel bereits weniger davon nachweisbar ist. Das sulfatbelastete Grundwasser wird in diesem Bereich durch unbelastetes Grundwasser verdünnt und die Sulfatkonzentration sinkt.
- Sulfationen können mit den Elementen der 2.Hauptgruppe unlösliche Salze ausbilden. Die Calciumionenkonzentration ist mit 9.6mmol/l hoch genug, um die maximale Löslichkeit von Calciumsulfat (17.8mmol/l) zu überschreiten. Die geringere Sulfationenkonzentration im Bereich der Position 5 kann somit auch auf ein Überschreitung des Calciumsulfat-Löslichkeitsproduktes hindeuten.
- Sulfat ist ein möglicher Elektronenakzeptor bei der mikrobiellen Atmung. Ein lokale Konzentrationsverringerng kann auf hohe mikrobielle Aktivität hindeuten.

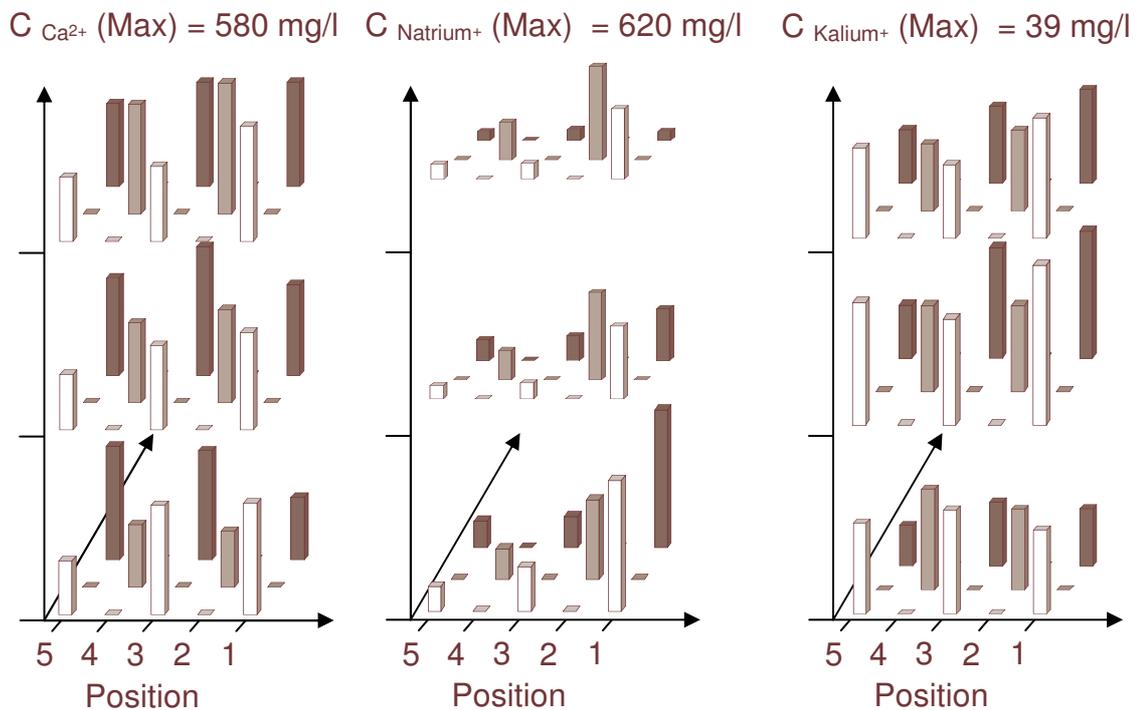
#### *Hydrogencarbonat:*

Hydrogencarbonate werden meist über Kalk ins Grundwasser eingetragen. Die hohen Konzentrationen auf dem Testfeld sind wie beim Sulfat auch auf Auswaschprozesse aus der Auffüllung des Zechegeländes mit Bauschutt zurückzuführen. Im Gegensatz zum Sulfat ist aber beim Hydrogencarbonat kein ausgeprägter Gradient zu verzeichnen (**Abbildung 36**). Unter der Annahme, das beide Anionen der selben Quelle entstammen, müssten Verdünnungseffekte sich bei beiden in gleicher Weise auswirken. Eine Ausfällung von Hydrogencarbonaten ist in diesem Konzentrationsbereich aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit nicht möglich.



**Abbildung 35: 3D-Sulfat, 3D-Hydrogencarbonat und 3D-Chlorid**

3D-Abbildungen der Sulfat-, Hydrogencarbonat- und Chloridkonzentrationen im Grundwasser des Testgeländes.



**Abbildung 36: 3D-Calcium, 3D-Natrium und 3D-Chlorid**

3D-Abbildungen der Calcium-, Natrium- und Chloridkonzentrationen im Grundwasser des Testgeländes.

#### *Chlorid:*

Die Chloridkonzentration ist mit durchschnittlich 0.8mmol/l vergleichsweise niedrig. Die Zunahme vom Unterpegel zum Oberpegel spricht gegen einen Eintrag über das Niederschlagswasser. Innerhalb der einzelnen Pegel ist aber ein vergleichbarer Gradient wie bei der Leitfähigkeit und dem Sulfat festzustellen. Da mit den im Testfeld nachgewiesenen Kationen die Chloridionen keine schwerlöslichen Salze auszubilden können, ist ihre Konzentrationsabnahme zum Oberpegel hin, auf einen Eintrag aus tieferen Schichten und einem Verdünnungseffekt über die oberen Schichten anzunehmen.

#### *Calcium:*

Calcium bildet mit einer durchschnittlichen Konzentration von 9.6mmol/l zusammen mit Natrium den Hauptbestandteil der Kationen im Grundwasser. Sein Gradient zeigt in den drei Pegelständen keinen einheitlichen Verlauf. Im Unterpegel sind an der Position 5 die Calciumkonzentrationen etwas erhöht, was sich über die niedrige Sulfatkonzentration in diesem Bereich und das Löslichkeitsprodukt des Calciumsulfates erklären lässt.

#### *Natrium:*

Natrium ist die zweite Hauptkomponente der gelösten Kationen im Grundwasser. Es weist im Grundwasser des Testfeldes zwei starke Gradienten auf. Der eine Gradient verläuft wie der des Sulfates zunehmend von der Position 5 zur Position 1. Der zweite verläuft abnehmend vom Unterpegel zum Oberpegel. Somit kann der Eintrag des Natriums, wie für das Chlorid nicht über Lösungsprozesse der Aufschüttung durch Niederschlagswasser erfolgt sein. Es muss aus tieferen Regionen des Grundwasserleiters eingetragen werden. Die Konzentrationen des Natriums und des Chlorids liegen in mol/L gerechnet mehr als eine Zehnerpotenz auseinander, so dass das Natrium nicht allein über Kochsalz eingetragen wird.

#### *Kalium:*

Das Kalium ist das einzige Kation, dessen Verteilung im Grundwasser des Testfeldes ziemlich gleichförmig ist. Seine Herkunft ist vermutlich nicht auf lokalen Eintrag durch Auswaschung zurückzuführen, sondern auf Neutralisation von Säuren über kaliumhaltige Tonminerale [Kölle, W. (2003)]. Kalium bildet mit den anwesenden Anionen keine schwerlöslichen Salze aus und wird durch biologische Prozesse weder verändert noch gebunden.

### *Zusammenfassung:*

Für den Gradienten der Leitfähigkeit ist vorwiegend der Konzentrationsverlauf der Natrium- und Sulfationen verantwortlich. Die übrigen Ionen sind, um einen großen Einfluss auf den Gradienten der Leitfähigkeit auszuüben, entweder zu gering konzentriert (Chlorid und Kalium) oder sie weisen keinen Gradienten auf (Hydrogencarbonat und Calcium).

### **11.6.2 Das Elektronenakzeptorangebot im Aquifer**

Die bei der Probenahme bestimmten Sauerstoffgehalte von durchschnittlich 2.26mg/L sind auf einen Fremdeintrag bei der Probenahme zurückzuführen. Da auch die Nitratgehalte unterhalb der Nachweisgrenze von 1mg/L liegen, ist das Sulfat mit einer durchschnittlichen Konzentration von 850mg/L der einzige, in ausreichenden Mengen vorliegende Elektronenakzeptor. Der Nachweis mikrobieller Tätigkeit unter sulfatreduzierenden Bedingungen konnte wegen des Sauerstoffeintrages über das Redoxpotential nicht erbracht werden. Erst die im April 2004 durchgeführten Schwefelisotopenmessungen (Dr. Weßling-Gruppe) konnten den Sachverhalt eindeutig klären. Stehen bei biologischen Prozessen zur Verstoffwechslung verschiedene Isotope eines Elementes zur Verfügung, so werden die leichten Isotope bevorzugt umgesetzt [Lovley (1989)]. Die Folge ist eine Anreicherung der schweren Isotope. Im Grundwasser des Testfeldes sind daher die  $^{32}\text{S}$ - $^{34}\text{S}$ -Isotopenverhältnisse bestimmt worden, die eindeutig auf eine biologische Umsetzung des Sulfates hindeuten. Daraus folgt, dass im Aquifer sulfatreduzierende Abbauprozesse ablaufen.

### **11.6.3 Das Nährstoffangebot im Aquifer**

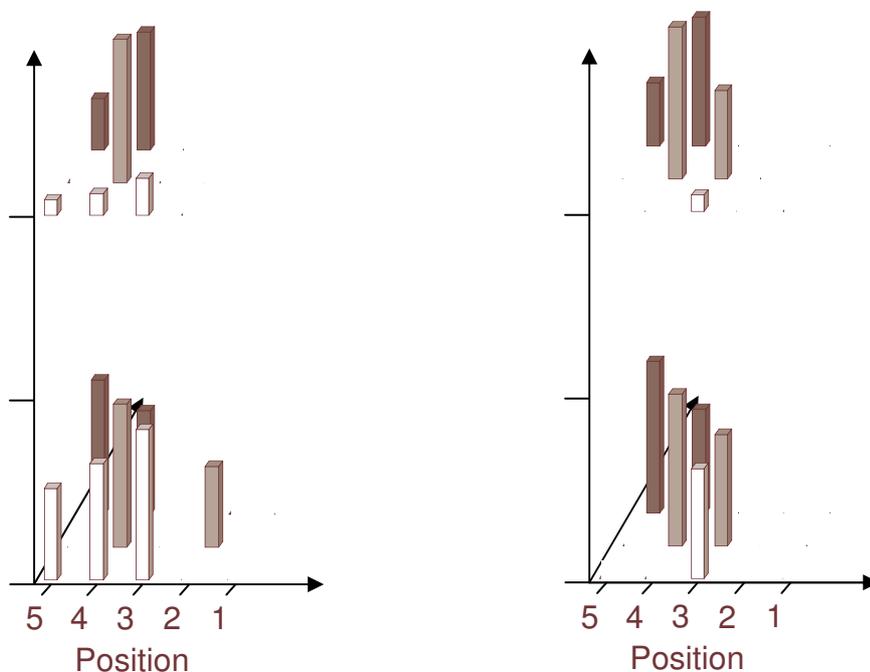
Zur optimalen Entfaltung ihres Stoffwechsels benötigen die Bakterien neben einem Energielieferanten auch Spurenelemente, Stickstoff und Phosphor. Aus den Messergebnissen der Dr. Weßling Gruppe ergibt sich ein Verhältnis von organischem Kohlenstoff : Stickstoff (ges.) : Phosphor von 2636:389:1 (100:15:0,04). Vergleicht man dieses Verhältnis mit dem in der Literatur angegebenen zum optimalen Nährstoffangebot für Sphingomonas und Mycobakterien zur PAK-Umsetzung (100:10:1), so wird ein starkes Missverhältnis offenbar [Leys (2005)].

Bei der Berechnung des C:N:P-Verhältnisses muss berücksichtigt werden, dass in den Kohlenstoffgehalt der TOC-Wert und beim Stickstoffgehalt der Gesamt-Stickstoff (organisch + anorganisch) eingegangen sind. Die Bakterien können aber

nicht jede organische Verbindung als Kohlenstofflieferant nutzen. Daher wird der tatsächlich in Betracht kommende Kohlenstoffgehalt sicherlich kleiner sein. Trotz dieser Einschränkungen liegt im Grundwasser des Testfeldes ein deutlicher Phosphormangel von ca. Faktor 10 vor.

### *Der Nachweis mikrobieller Aktivität über Schwefelisotopenmessung <sup>32/34</sup>S*

In den Jahren 2004 und 2005 sind von Mitarbeitern der Dr. Weßling Gruppe auf dem Testgelände Schwefelisotopenmessungen zum Nachweis mikrobieller Aktivität durchgeführt worden. Dazu wurden in 2004 die Ober- und Unterpegel der Brunnen 3,4,5,7,9,14,15 und in 2005 die Ober- und Unterpegel der Brunnen 3,8,9,14,15 beprobt.



**Abbildung 37: 3D-  $^{34}\text{S-SO}_4$  [%] (2004) und 3D-  $^{34}\text{S-SO}_4$  [%] (2005)**

Abbildung Schwefelisotopenmessung 2004/5 : Darstellung der Schwefelisotopenmessungen aus 2004/5. Die Messungen sind vom Labor Dr. Weßling durchgeführt und ausgewertet worden.

Die  $^{34}\text{S}$ -Konzentrationen stehen direktem Zusammenhang zur Intensität der lokalen mikrobiellen Abbauprozesse. Hohe Werte zeigen eine hohe Aktivität an und umgekehrt. Im Gegensatz zum Unterpegel sinken im Oberpegel in Grundwasserfließrichtung die  $^{34}\text{S}$ -Konzentrationen schnell ab (s. **Abbildung 37**). Unter Zuhilfenahme des Acenaphthen 3D-Diagramms wird dieses Absinken erklärbar. Im Unterpegel sind die höchsten Schadstoffkonzentrationen. Sie werden

sowohl in Richtung Oberpegel und in Grundwasserfließrichtung durch Verdünnung und Adsorption verringert. Dadurch fehlt den Bakterien der Kohlenstofflieferant, so dass die biologische Aktivität sinkt.

#### **11.6.4 Tensidische Begleitstoffe im Aquifer**

Untersuchungen über die Anwesenheit natürlicher Tenside im Aquifer, wie zum Beispiel der Huminstoffe liegen nicht vor. Aber auch die monozyklischen Kohlenwasserstoffe wie die BTEX können als Lösungsvermittler zwischen dem polaren Wasser und den unpolaren PAKs dienen. Sie liegen im Durchschnitt in einer Gesamtkonzentration von 110mg/L vor. Eine Quantitative Aussage, zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit der unpolaren PAKs kann jedoch aus diesen Daten nicht ermittelt werden. Sie können aber zum Beispiel die lokale Löslichkeitsüberschreitung des Benz[a]pyrens von 9.9µg/L bei einer Wasserlöslichkeit von ca. 1.6µg/L im Brunnen 13 OP erklären.

#### **11.6.5 Bakterizide Schadstoffe im Aquifer**

Nach Angaben des Sicherheitsdatenblattes für Benzol (Merck, Benzol zur Synthese) liegt dessen Bakterientoxizität für *Pseudomonas putida* bei 168mg/L. Dieser Wert wird im Testfeld erreicht und zum Teil um das vierfache überschritten (maximale  $C_{\text{Benzol}} = 670\text{mg/L}$  im Brunnen 13 OP). Trotz dieses eindeutigen Hinweises, kann vom Bakterium *Pseudomonas putida* nicht direkt auf die standortadaptierte Biozönose geschlossen werden.

Neben Benzol treten auch originäre PAKs und PAK-Metabolite im Testfeld in hohen Konzentrationen auf. Über ihre Wirkung auf die standortspezifische Biozönose ist nichts bekannt. Es kann also sein, dass neben Benzol auch andere Kontaminanten eine verminderte mikrobielle Tätigkeit verursachen [Doukyu (1997)].

Untermauert wird die Vermutung einer lokalen Abbaulimitierung im Testfeld durch zwei weitere Argumente:

- Die Sulfatverteilung im Grundwasser des Testgeländes (s. **Abbildung 35**): Im Bereich der Position 5 ist der Umsatz an Sulfat durch mikrobielle Atmung am höchsten. In Richtung Position 1 nimmt die Sulfatkonzentration wieder deutlich zu, was auf eine verminderte mikrobielle Tätigkeit zurückzuführen ist.

- Benzofuran ist im Gegensatz zu Benzothiophen sehr leicht unter sulfatreduzierenden Bedingungen abbaubar. Trotzdem ist im Bereich der Brunnen 13UP und 8UP die Fahnenreichweite beider Verbindungen ungefähr gleich (s. **Abbildung 45** und **Abbildung 46**). Unter der hohen mikrobiellen Aktivität im Bereich der Position 5 war auf der gleichlangen Strecke vom Brunnen 15UP zu Brunnen 10UP das Benzothiophen noch gut und das Benzofuran nicht mehr nachweisbar.

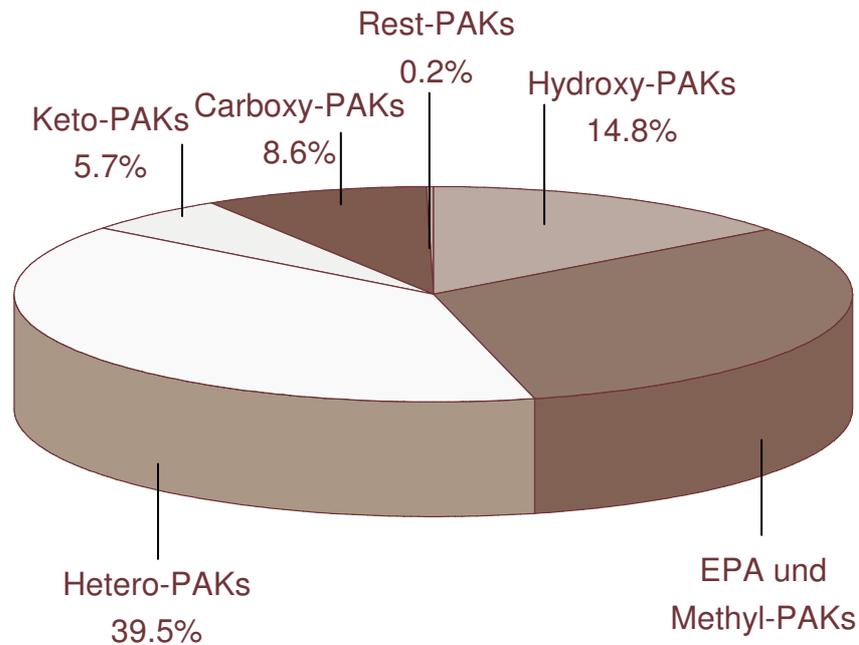
### 11.6.6 Ergebnisse quantifizierter PAKs im Aquifer

Die quantitative Untersuchung des Grundwasserleiters umfasste eine Palette von 79 PAKs. Davon konnten sieben Schadstoffe aufgrund gerätetechnisch bedingter schlechter Nachweisgrenzen oder wegen Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak nicht und 12 PAKs nach erst Silylierung quantifiziert werden.

In der **Abbildung 38** sind die nachweisbaren PAKs in Gruppen zusammengefasst dargestellt. Das Diagramm bestätigt die Untersuchungen von Zamfirescu (2001) und Johansen (1996) wonach die Hetero-PAKs über 40 % der PAK-Belastung einer Grundwasserfahne ausmachen können. Obwohl die unpolaren PAKs im Teer [vergl. Franck (1987)] erheblich stärker als die Hetero-PAKs vertreten sind (~17 zu 1), liegen sie aufgrund ihrer schlechteren Wasserlöslichkeit im Grundwasser geringer konzentriert vor.

Die Gruppe der Hydroxy-PAKs umfasst sowohl homozyklische PAKs als auch heterozyklische PAKs. Bei einer Differenzierung dieser Gruppe zeigt sich, dass das 2-Hydroxychinolin mit 87.5% den Hauptbestandteil der Hydroxy-PAKs ausmacht. Fasst man in die Gruppe der Hetero-PAKs die originären Hetero-PAKs und ihre Metaboliten zusammen, so machen die Hetero-PAKs statt der abgebildeten 39.5% sogar 52.6% der gesamten Teerbelastung im Grundwasser aus.

In der **Tabelle 24** sind die Maximalkonzentrationen der PAKs auf dem Testfeld wiedergegeben. Neben den verbreiteten PAKs wie z.B. Naphthalin, Benzo[b]furan und Benzothiophen sind auch einige Hydroxy-PAKs (1- und 2-Naphthol, 9-Fluorenol, 2-Hydroxychinolin), Keto-PAKs (9-Fluorenon, Indanon, 9(10H)-Acridinon) und Carboxy-PAKs (2-Naphthalincarbonsäure und 1,8-Naphthoesäureanhydrid) nachweisbar.



**Abbildung 38: PAK-Verteilung im Grundwasser des Testgeländes**

Differenzierung der nachweisbaren PAKs im Grundwasser des Testfeldes in verschiedene PAK-Gruppen.

**Tabelle 24: Maximalkonzentrationen der PAKs April 2004**

In der Tabelle sind die Maximalkonzentrationen der 47 positiv nachgewiesenen PAKs im Grundwasser des Testgeländes aufgeführt. Die Untersuchung fand im März 2004 auf dem Testgelände der Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel statt.

PAK Name	C <sub>MAX</sub> [µg/L]	PAK Name	C <sub>MAX</sub> [µg/L]	PAK Name	C <sub>MAX</sub> [µg/L]
Naphthalin	4208	Isochinolin	62	Dibenzothiophen	3.9
Benzo[b]furan	3840	Acenaphthylen	58	9(10 H)-Acridinon	3.1
2-Hydroxychinolin	2419	2-Hydroxybiphenyl	37	Acridin	1.8
Chinolin	1634	Phenanthren	31	Anthrachinon	1.6
1,8-Naphthalincarbonsäure-anhydrid	1443	9-Fluorenon	24	2-Methylchinolin	1.5
1-Benzothiophen	1420	Indol	20	1-Pyrenol 1TMS	1.2
1-Indanon	1024	Fluoranthen	20	1-Hydroxy-2-naphthoesäure	1.0
1-Methylnaphthalin	652	2-Hydroxycarbazol	16	4-Methylchinolin	0.95
2-Methylnaphthalin	573	1-Cyanonaphthalin	15	2-Hydroxy-9-fluorenon	0.84
Dibenzofuran	295	1,4-Naphthochinon	13	1,3-Naphthalindiol	0.53
Acenaphthen	190	Benzo[a]pyren	9.9	Pyren	0.52
2-Naphthalincarbonsäure	155	1-Acenaphthenol	7.9	Nitrobenzol	0.37
2-Naphthol	139	9-Fluorenol	7.6	9-Phenanthrol	0.31
1-Naphthol	129	Phenanthridin	7.1	1,5-Naphthalindiol	0.17
Carbazol	101	Anthracen	5.5	1,7-Naphthalindiol	0.13
Fluoren	86	2-Hydroxydibenzofuran	4.5		

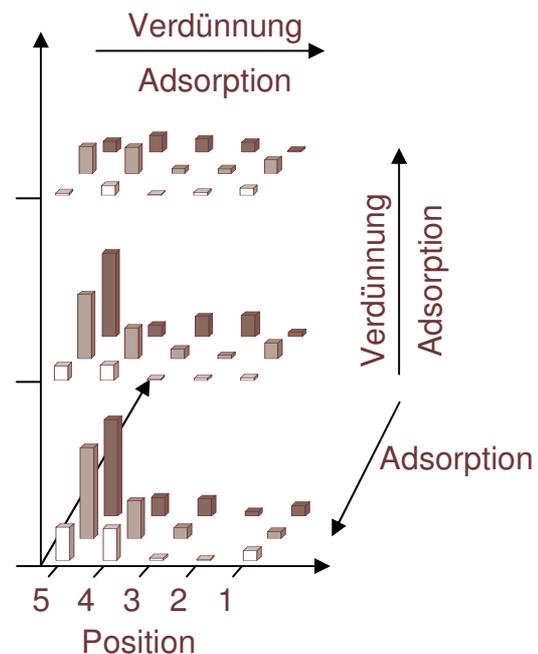
### 11.6.7 Sorption und Verdünnung auf dem Testgelände

Für das Acenaphthen konnte eine schlechte biologische Abbaubarkeit an PAK-kontaminierten Standorten nachgewiesen werden [Zamfirescu (2001), Zwiener (1997)]. Daher müssen Konzentrationsänderungen im Grundwasser des Testfeldes entweder auf Sorptionseffekte oder auf Verdünnung zurückgeführt werden. Die höchste Acenaphthenkonzentration ist im Bereich des Brunnens 15 UP nachweisbar.

Die Acenaphthenkonzentration sinkt von diesem Brunnen an in Grundwasserfließrichtung sowie zum Oberpegel als auch zur Position 1 hin ab. Dieses Verteilungsverhalten steht mit der Lage und Tiefe Schadensherdes (siehe **Abbildung 30**) im Einklang. Doch eine solch eindeutige Verteilung wird nur vom Acenaphthen und vom Acenaphthylen gezeigt. Andere PAKs wie Naphthalin und Benzo[b]furan etc. unterscheiden sich davon deutlich. Das könnte zum einen an der höheren Wasserlöslichkeit der letztgenannten Verbindungen und zum anderen an einem mikrobiellen Abbau dieser PAKs liegen. In diesem Fall ist das Acenaphthen ein guter

Gradmesser für die Sorptions- und Verdünnungseffekte auf dem Testfeld. Das Abklingen der Acenaphthenkonzentration in die benannten Richtungen lässt sich aufschlüsseln. Es ist anzunehmen, dass sich in Grundwasserfließrichtung der Konzentrationsabfall in erster Linie auf Adsorption zurückführen lässt. Denn in Fließrichtung erfolgt stetig ein weiterer Zulauf an gelöstem Acenaphthen. Daher muss es sich bei diesem Effekt größtenteils um Adsorption am Boden handeln. In den anderen Richtungen wirken sowohl Verdünnungs- als auch Adsorptionseffekte.

Die Vermutung, dass es sich bei der Konzentrationsabnahme in Grundwasserfließrichtung nur um Adsorptionseffekte handelt, legt die Möglichkeit einer Differenzierung von Adsorption und biologischem Abbau bei abbaubaren PAKs nahe. Unter der Berücksichtigung abweichender Wasserlöslichkeiten ließe



**Abbildung 39: 3D-Acenaphthen**

3D-Darstellung der Acenaphthenkonzentration

sich über ein geeignetes mathematisches Modell ein Teil der beobachteten Konzentrationsabnahme der PAKs über die Acenaphthenminderung als Adsorption herausrechnen. Der verbleibende Rest kann dann auf biologischen Abbau zurückgeführt werden.

### **11.6.8 Das Ausbreitungsverhalten von Benzol, Naphthalin, Acenaphthylen und Fluoren**

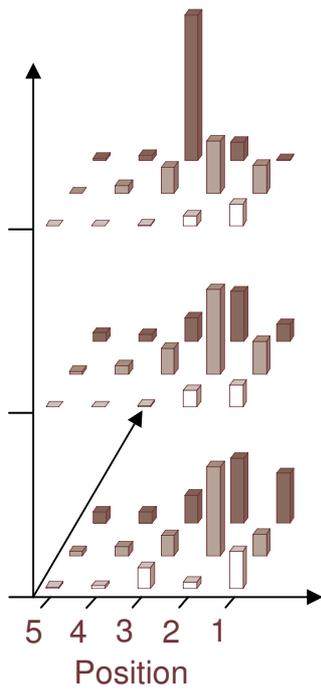
Benzol, Naphthalin, Acenaphthylen und Fluoren sind nahe Verwandte des Acenaphthens. Wenn in Fließrichtung des Grundwassers keine Verdünnungseffekte, sondern vorwiegend Sorptionsprozesse wirksam werden, dann sollten hydrophobere Aromaten als das Acenaphthen stärker und hydrophilere Aromaten weniger stark am Boden adsorbiert werden.

Im Gegensatz zum Fluoren und Acenaphthylen weichen Benzol und Naphthalin in ihrem Ausbreitungsverhalten von dem des Acenaphthens deutlich ab (s. **Abbildung 40** und **Abbildung 41**). Wie für das Acenaphthen gilt offensichtlich auch für Acenaphthylen und Fluoren, dass ihr Haupteintrag ins Testgelände am Brunnen 15UP vorbei führt. Die Verteilung des Benzols und Naphthalins scheint dieser Annahme jedoch zu widersprechen, denn ihre Konzentration liegt im Bereich der Position 5 besonders niedrig. Bei der Interpretation der 3D-Diagramme müssen aber mehrere Faktoren berücksichtigt werden:

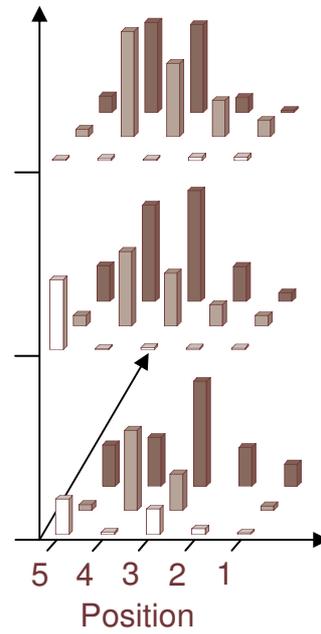
- Verminderung der PAK-Konzentrationen in Grundwasserfließrichtung durch Sorptionsvorgänge (Acenaphthen).
- Verminderung der PAK-Konzentrationen in Grundwasserfließrichtung durch mikrobiellen Abbau (s. Sulfatatmung).
- Abbaulimitierung in Teilen des Testgeländes durch die bakterizide Wirkung des Benzols (Anstieg der Sulfatkonzentration).
- Verminderter Abbau der hochmolekularen PAKs gegenüber den niedermolekularen [Lundstedt (2003)]
- Verminderte Abbaubarkeit der homozyklischen PAKs gegenüber den heterozyklischen PAKs [Lundstedt 20003]

Wendet man diese Vorgaben auf die genannten fünf homozyklischen PAKs an, so ergibt sich:

$C_{\text{Benzol}} (\text{Max}) = 670 \text{ mg/l}$   
 $L_{\text{Wasser}} = 1790 \text{ mg/l}$

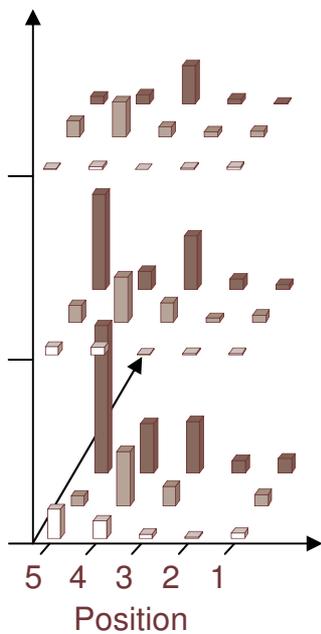


$C_{\text{Naphthalin}} (\text{Max}) = 4.2 \text{ mg/l}$   
 $L_{\text{Wasser}} = 31 \text{ mg/l}$

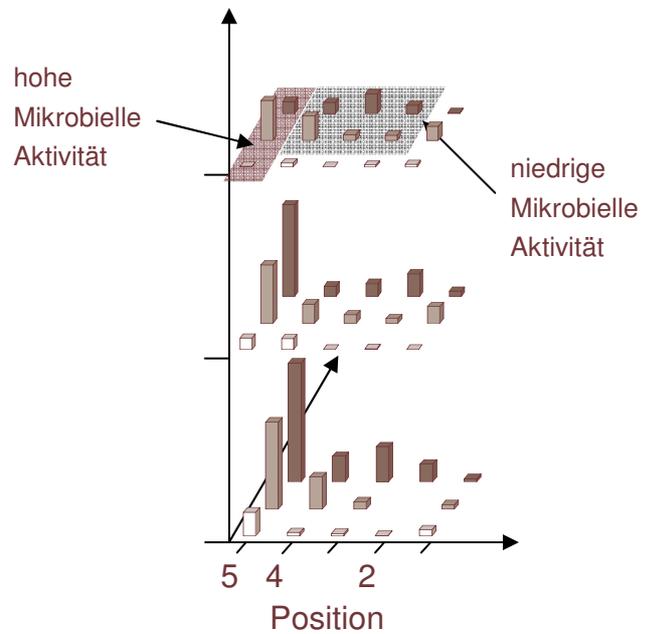


**Abbildung 40: 3D-Benzol und 3D-Naphthalin**

$C_{\text{Acenaphthylen}} (\text{Max}) = 0.58 \text{ mg/l}$   
 $L_{\text{Wasser}} = 16.1 \text{ mg/l}$



$C_{\text{Fluoren}} (\text{Max}) = 0.86 \text{ mg/l}$   
 $L_{\text{Wasser}} = 1.89 \text{ mg/l}$



**Abbildung 41: 3D-Acenaphthylen und 3D-Fluoren**

Benzol und Naphthalin werden wegen ihres geringeren Molekulargewichtes schneller als Acenaphthen, Acenaphthylen und Fluoren abgebaut. Aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit von Benzol und Naphthalin reicht ihre Fahne über die Position 5 hinaus auf die Positionen 4, 3 und 2.

Quer zur Fließrichtung bewirkt ab der Position 3 ein Kontaminant oder ein Nährstoffmangel in diesem Bereich des Testfeldes eine Abbaulimitierung. Daher ist der mikrobielle Abbau stark eingeschränkt.

Daraus folgt, dass der Haupteintrag über die Probenahmestelle 15 angenommen werden kann. Die leichtlöslichen PAKs reichen mit ihrer Fahne auch über die Position 5 auf die Positionen 4, 3 und 2 hinaus. Im Bereich der Position 5 werden die PAKs je nach Abbaubarkeit durch starke mikrobiellen Tätigkeit transformiert (schraffierte Fläche). Im Bereich der Probenahmestellen 14,13,12, 9, 8 und 7 ist der Abbau aller PAKs gehemmt (graue Fläche). Wenn sich in diesem Bereich ihre Konzentrationen verändert, dann nur aufgrund von Adsorptionseffekten.

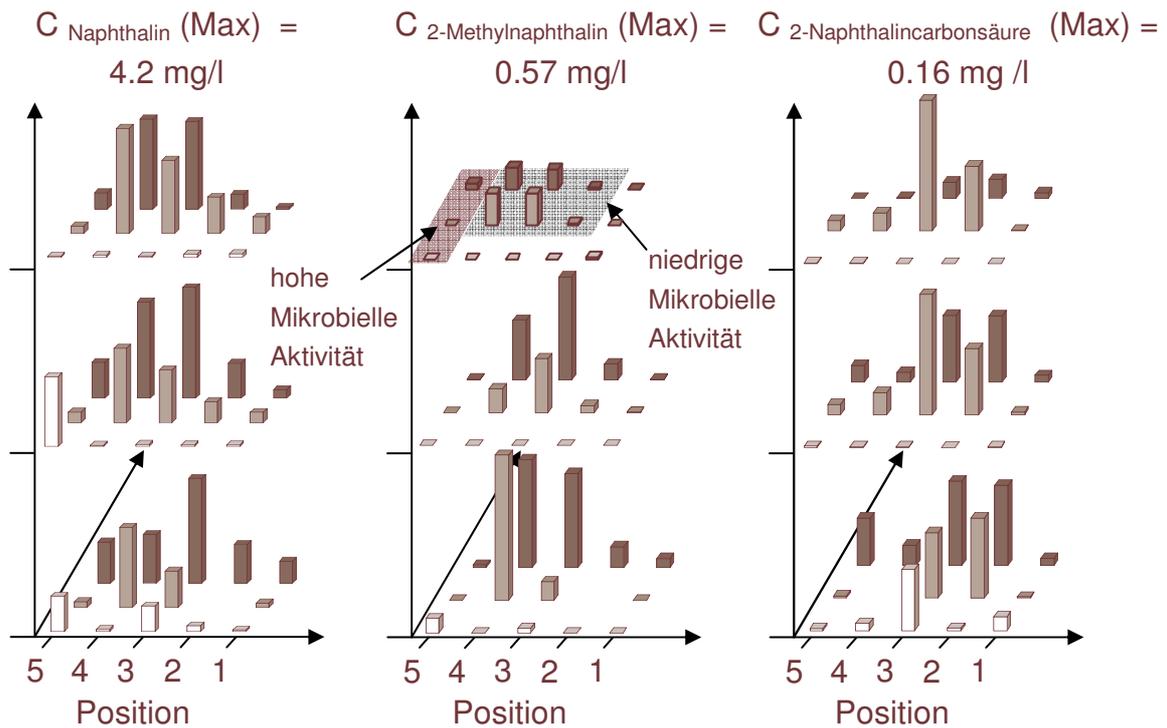
#### **11.6.9 Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Naphthalins und 2-Methylnaphthalins**

##### *Nachweis von NA-Prozessen am Standort Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel*

Die Carboxy-PAKs treten als wichtige Abbauprodukte der PAKs an teerkontaminierten Standorten auf und sind ein sicherer Indikator für mikrobielle Tätigkeit und damit für Natural Attenuation. Da Naphthalin eines der höchstkonzentrierten PAKs am Standort Zeche Victor III/IV ist, kann der Nachweis eines Naphthalinabbauproduktes als sicherer Nachweis für NA-Prozesse am Standort gelten.

##### *2-Naphthalincarbonsäure als Abbauprodukt des Naphthalins und des 2-Methylnaphthalins*

Naphthalin wird durch Einführung von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und 2-Methylnaphthalin durch Oxidation an der aliphatischen Seitenkette unter sulfatreduzierenden Bedingungen zur 2-Naphthalincarbonsäure transformiert [Annweiler (2002), Meckenstock (2000/4)]. In Folge werden die aromatischen Ringsystem stufenweise zum Tetrahydro-, Octahydro- und



**Abbildung 42: 3D-Naphthalin, 3D-2-Methylnaphthalin und 3D-2-Naphthalincarbonsäure**

Decahydro-2-naphthalincarbonsäure hydriert [Gieg (2002), Meckenstock (2000/4), Griebler (2004)]. 2-Naphthalincarbonsäure kann eindeutig im Grundwasser des Testfeldes nachgewiesen werden. Da sowohl Naphthalin als auch 2-Methylnaphthalin vorhanden sind, kann das Abbauprodukt keinem Mutter-PAK eindeutig zugeordnet werden (s. **Abbildung 42**). Die hohe mikrobielle Tätigkeit im Bereich der Position 5 wird durch die hier vergleichsweise niedrigen Konzentrationen dieser PAKs bestätigt. Im Bereich der Abbaulimitierung steigen ihre Konzentrationen deutlich an.

#### 11.6.10 Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Fluorens

9-Fluorenon und 9-Fluorenol sind Abbauprodukte des Fluorens [Gieg (1996), Meyer (2001)]. Beide Abbauprodukte konnten im Grundwasser des Testgeländes nachgewiesen werden (s. **Abbildung 43**). Über die Abbaubedingungen des Fluorens und die Abbaubarkeit der Metabolite liegen keine Informationen vor.

Die hohe mikrobielle Tätigkeit im Bereich der Position 1 und die verminderte Tätigkeit für den Bereichen der Position 4, 3 und 2 werden bestätigt.

#### 11.6.11 Das Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Chinolins

##### *Das Ausbreitungsverhalten des Chinolins*

Die von Fetzner (1998) angenommene höhere Mobilität der heterozyklischen PAKs gegenüber ihren homozyklischen Analogen führt wie die Beispiele Chinolin ( $L_{\text{Wasser}} = 6111 \text{ mg/l}$ ) und Naphthalin ( $L_{\text{Wasser}} = 31 \text{ mg/l}$ ) zeigen, nicht zu einer verstärkten Ausbildung der Grundwasserfahne (s. **Abbildung 40** und **Abbildung 44**).

##### *Das Abbauverhalten des Chinolins*

Ein Abbauprodukt des Chinolins ist das 2-Hydroxychinolin [Shukla (1984)], das auf dem Testgelände nur im nahen Umfeld des lokal auftretenden Mutter-Hetero-PAK nachgewiesen werden (s. **Abbildung 44**) kann. Der auf die hohe Bioverfügbarkeit zurückzuführende schnelle Abbau des Chinolins konnte auch in Abbauversuchen nachgewiesen werden, bei denen es am schnellsten unter sulfatreduzierenden Bedingungen transformiert wurde [Licht (1996), Dyreborg (1997), Broholm (2000)].

Das Chinolin wird im Gegensatz zu seinem Abbauprodukt auch unter abbaulimitierenden Bedingungen offensichtlich noch gut mikrobiell transformiert. Obwohl andere PAKs im Bereich der Probenahmestelle 14 und 8 bereits schlecht abgebaut werden, ist trotz der hohen Chinolinkonzentration im Brunnen 14 UP im Brunnen 9 UP nichts mehr nachweisbar. Im Umfeld dieser Probenahmestellen werden aber beträchtliche Mengen an 2-Hydroxychinolin gemessen.

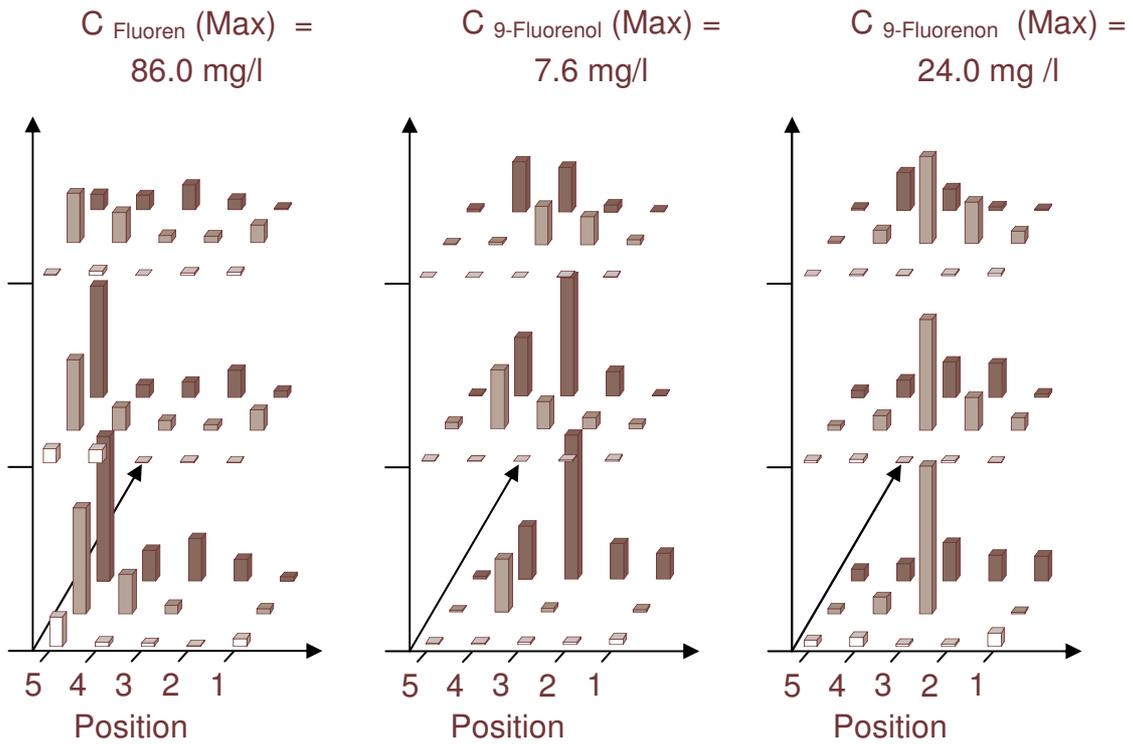


Abbildung 43: 3D-Fluoren, 3D-9-Fluorenol und 3D-9-Fluorenon

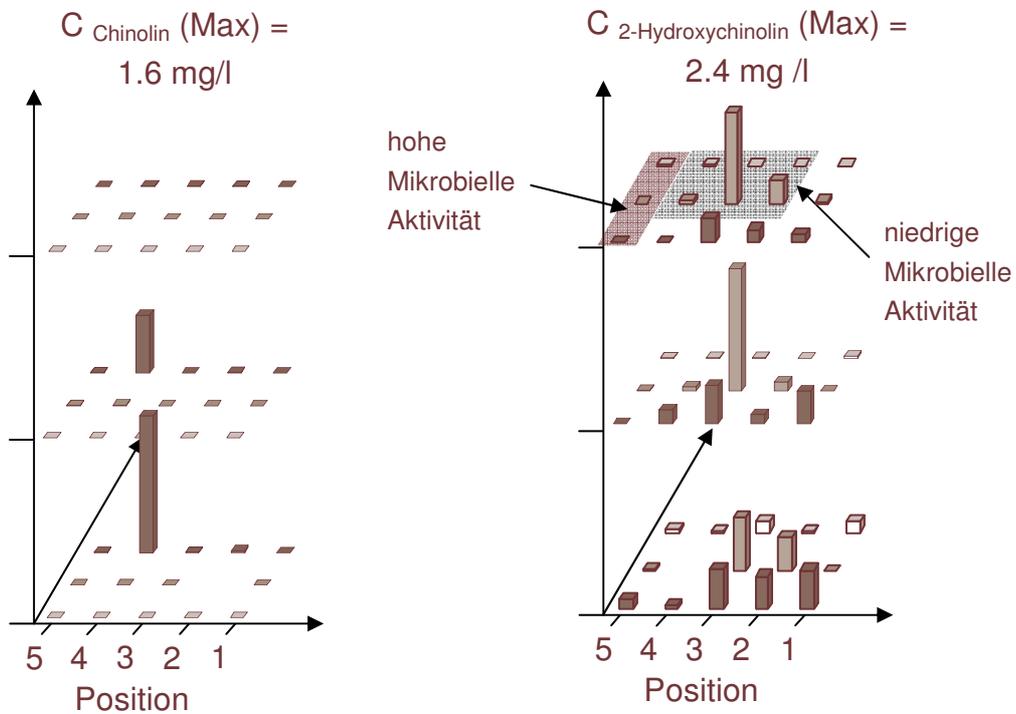


Abbildung 44: 3D-Chinolin und 3D-2-Hydroxychinolin

### **11.6.12 Das Ausbreitungsverhalten der Thiaarene und Oxaarene**

Einige Thiaarene und Oxaarene, darunter vor allem deren Methylderivate zählen zu den mikrobiell schwer abbaubaren PAKs. Sie werden daher wie Acenaphthen und 9(10H)-Acridinon als Marker teerkontaminierter Fahnen vorgeschlagen. Wie die Abbildungen 3D-Benzofuran, -Benzothiophen, -Dibenzothiophen und Dibenzofuran zeigen, gilt unter sulfatreduzierenden Bedingungen die schwere Abbaubarkeit nicht für alle Thiaarene und Oxaarene. Während sich Benzo[b]furan und Dibenzothiophen im Bereich der hohen mikrobiellen Aktivität unter sulfatreduzierenden Bedingungen sehr gut abbauen lassen, sind Benzothiophen und Dibenzofuran nur schwer oder gar nicht abbaubar. Die aus Abbaueversuchen prognostizierte schlechte Abbaubarkeit des Benzothiophens [Licht (2000)] und Dibenzofurans [Rockne (1998)] wird bestätigt. Das Benzo[b]furan ist entgegen dieser Versuchsergebnisse [Licht (2000)] unter sulfatreduzierenden Bedingungen offensichtlich doch sehr gut abbaubar.

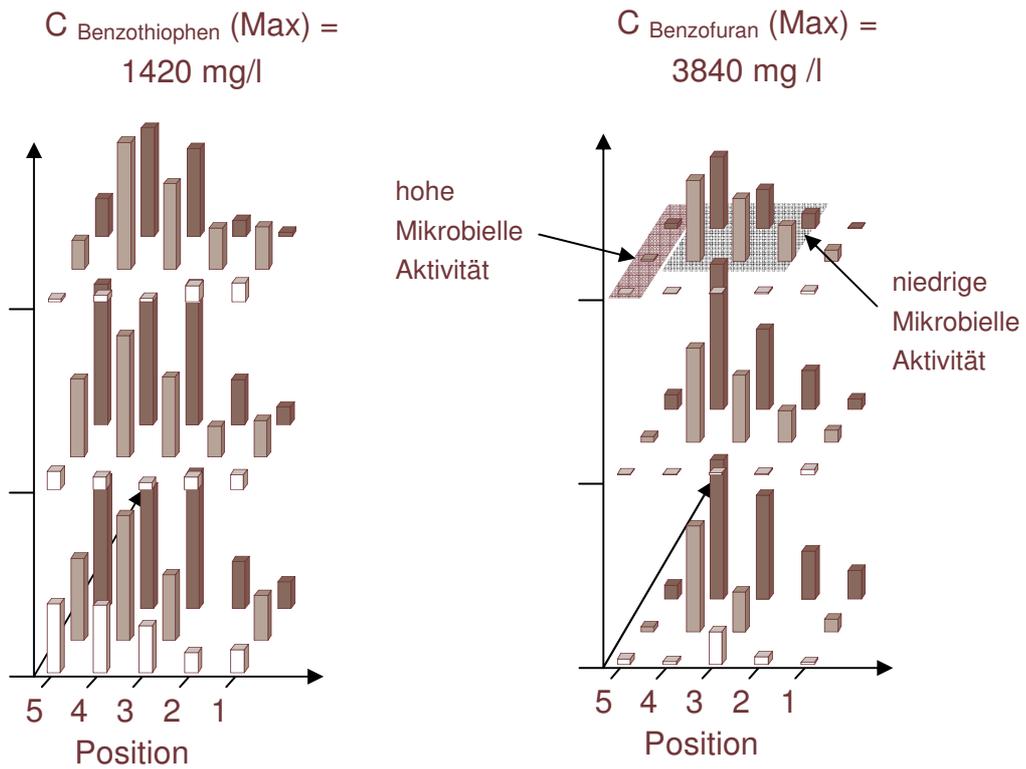


Abbildung 45: 3D-Benzothiophen und 3D-Benzofuran

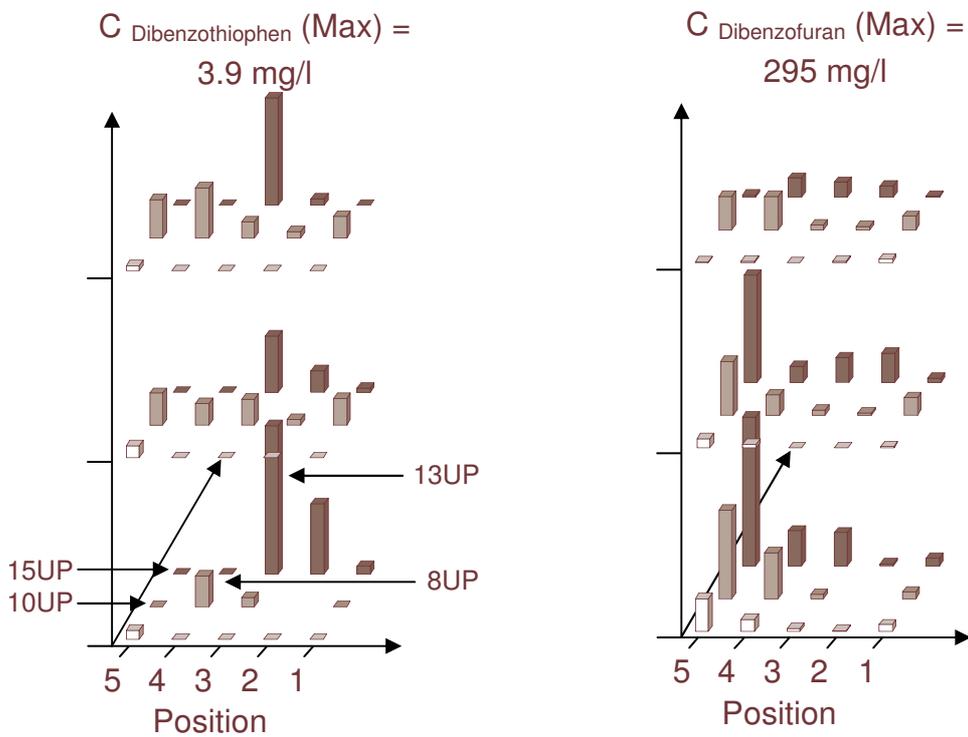


Abbildung 46: 3D-Dibenzothiophen und 3D-Dibenzofuran

### 11.6.13 Ausbreitungs- und Abbauverhalten des Acridins

Das 9(10H)-Acridinon ist ein Abbauprodukt des Acridins [Ondrus (1990), Knezovich (1990), Broholm (2000), van Herwijnen (2004)], das sich im Gegensatz zu seinem Mutter-PAK unter sulfatreduzierenden Bedingungen nicht abbauen lässt [Knezovich (1990)]. Dadurch kann das 9(10H)-Acridinon als Indikator einer Teerkontamination und als Marker für die Reichweite einer Grundwasserfahne verwendet werden [Zamfirescu (2001)].

Die Verteilung dieser beiden N-PAKs im Testfeld ist völlig abweichend von der anderer nachgewiesener PAKs (s. **Abbildung 47**). Zwischen dem Vorkommen des Abbauproduktes und seinem Mutter-PAK besteht nur bedingt Übereinstimmung. An den Brunnen 15 UP und MP ist Acridin deutlich nachweisbar. Trotz hoher mikrobieller Tätigkeit kann in Fließrichtung weder das Acridin selbst noch sein Abbauprodukt nachgewiesen werden. Im Bereich der Position 1 treten dann beide N-PAKs in erhöhten Konzentrationen wieder auf. Ob dies auf analytische Probleme zurückzuführen ist, oder ob es standortspezifische Gründe gibt konnte nicht geklärt werden.

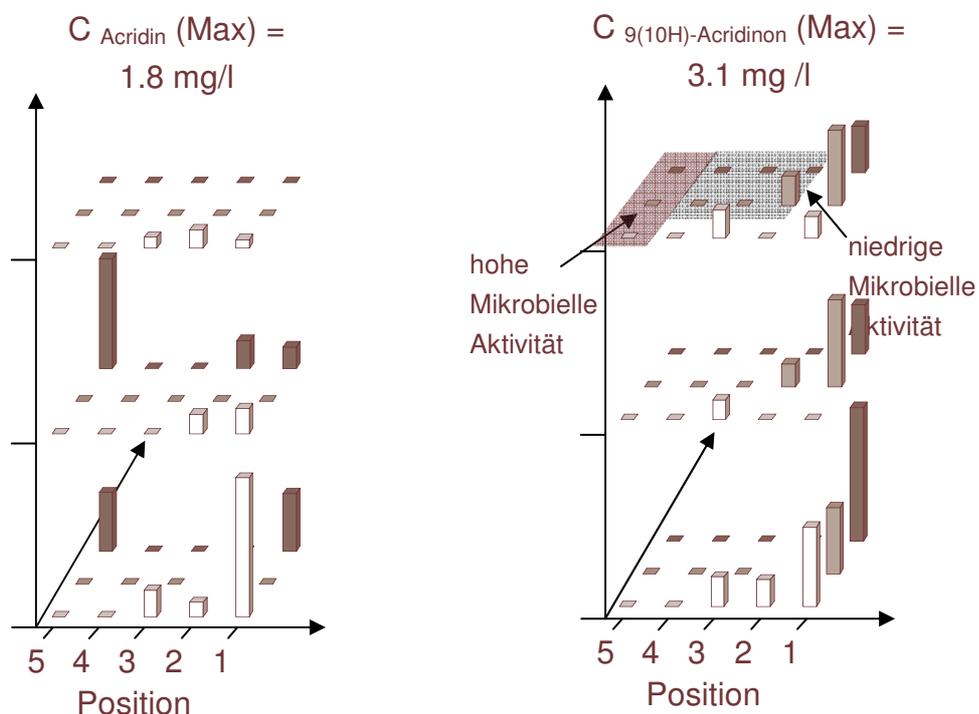


Abbildung 47: 3D-Acridin und 3D-9(10H)-Acridinon

#### 11.6.14 Vergleich des Ausbreitungsverhaltens von Mutter-Tochter-PAKs

Mehrere Faktoren beeinflussen die Konzentration der PAKs im Grundwasser des Testfeldes:

- Sorptionsprozesse am Boden
- Verdünnung quer zur Grundwasserfließrichtung durch Diffusion
- Mikrobieller Abbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen.

Da im Gegensatz zu den schwer oder nicht abbaubaren PAKs die abbaubaren PAKs im Grundwasser nicht nur eine Konzentrationsminderung durch Sorptionseffekte erfahren, sondern auch durch biologischen Abbau, ist ein Untersuchung ihres Ausbreitungsverhaltens im Testfeld schwer. Die nachgewiesene Inhibitierung des mikrobiellen Abbauprozesses im Bereich der Positionen 2, 3 und 4 bietet die Möglichkeit, den Schadstofftransport der polaren PAKs mit denen der unpolaren unabhängig von etwaigen Abbauprozessen zu vergleichen.

Wenn man als Ursache der Abbaulimitierung die hohe aber lokal begrenzte Benzolkonzentrationen annimmt, dann muss ab der Probenahmestelle 13 in Grundwasserfließrichtung die Abbaulimitierung am höchsten sein (s. **Abbildung 40**). Die Konzentrationsminderungen der abbaubaren polaren PAKs in diesem Bereich sind dann nicht auf mikrobiellen Abbau, sondern allein auf Adsorption und Diffusion zurückzuführen. Daher soll die Adsorption einiger Mutter-PAKs und ihrer Metabolite (Tochter-PAKs) an dieser Stelle betrachtet werden.

##### *Berechnung*

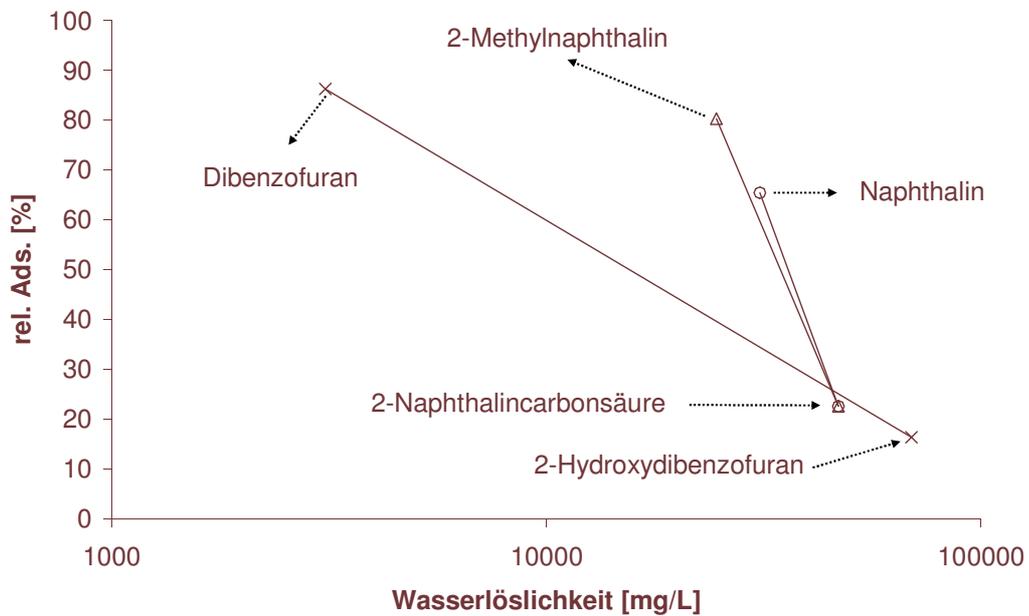
Es wird die Konzentrationsdifferenz eines PAKs zwischen den Brunnen 13 UP und Brunnen 8 UP errechnet. Da hier eine Abbaulimitierung vorliegt, entspricht diese Differenz einzig der am Boden adsorbierten PAK-Menge. Diese Konzentrationsdifferenz wird dann zur Ausgangskonzentration im Brunnen 13 UP ins Verhältnis gesetzt. Dadurch erhält man die prozentuale Adsorption des PAKs auf der Strecke Brunnen 13 UP bis zum Brunnen 8 UP.

Die prozentuale Adsorption (rel. Ads. [%]) des betreffenden PAKs wird in einem Diagramm gegen seine Wasserlöslichkeit aufgetragen.

##### *Auswertung*

Viele Mutter-Tochter-Paare konnten aufgrund zu geringer PAK-Konzentrationen nicht ausgewertet werden. Daher blieben nur wenige Paare übrig.

Diese zeigen das erwartete Ergebnis. Je wasserlöslicher ein PAK ist, desto geringer ist seine Adsorption am Boden. Das heißt, die polaren PAKs bilden unter



**Abbildung 48: Adsorption ausgewählter PAK auf dem Testgelände**

Darstellung des Adsorptionsgrades in Abhängigkeit zur Wasserlöslichkeit für ausgewählte Mutter-Tochter-Paare im Bereich des Brunnens 13UP und 8UP.

rel Ads. : relative, prozentuale Adsorption eines PAKs vom Brunnen 13UP zum Brunnen 8UP bezogen auf die Eingangskonzentration am Brunnen 13UP

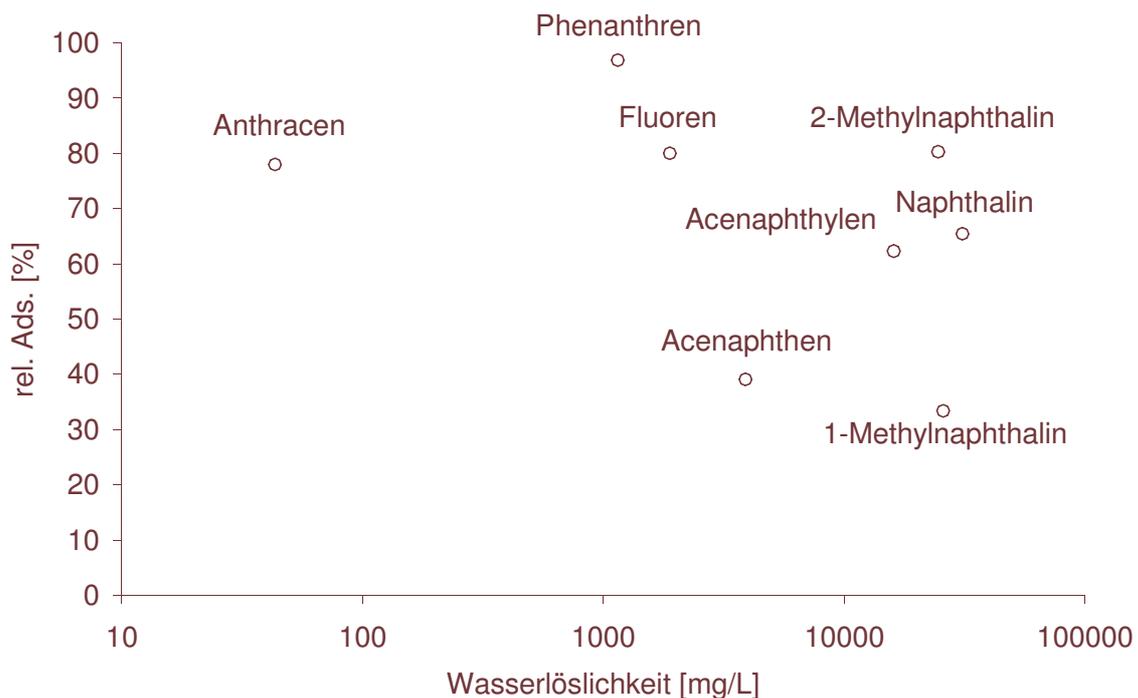
der Voraussetzung unterdrückter biologischer Transformation auch größere Fahnen im Grundwasser aus. Dieses Ergebnis darf nur unter Vorbehalt gesehen werden. Um eine verlässliche Aussage machen zu können, müssen deutlich mehr Beispiele vorhanden sein.

### 11.6.15 Vergleich des Ausbreitungsverhaltens unpolarer PAKs

Die PAKs Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren gehören allesamt zu den wasserlöslicheren EPA PAKs. Sie sollen wie die Mutter-Tochter-PAKs des vorhergehenden Kapitels auf ihr Ausbreitungsverhalten im Testgelände untersucht werden. Dazu wird wieder das Adsorptionsverhalten der PAKs im Bereich der höchsten Benzolkonzentration beziehungsweise höchsten Abbaulimitierung zwischen den Brunnen 13 UP und 8 UP ausgewählt.

#### Auswertung

Aus der **Abbildung 49** ist eine Tendenz zu kleinerer Fahnenreichweite in Abhängigkeit zur Wasserlöslichkeit zu erkennen. Je höhermolekular ein unpolares PAK ist, desto geringer ist seine Reichweite in der Fahne.



**Abbildung 49: Adsorption ausgewählter unpolarer PAKs auf dem Testgelände**

Darstellung des Adsorptionsgrades in Abhängigkeit zur Wasserlöslichkeit einiger unpolarer PAKs im Bereich des Brunnen 13UP und 8UP.

rel Ads. : relative, prozentuale Adsorption eines PAKs vom Brunnen 13UP zum Brunnen 8UP bezogen auf die Eingangskonzentration am Brunnen 13UP

### 11.6.16 Vergleich des Ausbreitungsverhaltens heterozyklischer und homozyklischer Dreiring-PAKs

Die PAKs Carbazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und Fluoren sind Dreiring-PAKs mit unterschiedlichen Substituenten im Ring. Auch ihre Fahnenreichweite soll in Abhängigkeit zu ihrer Wasserlöslichkeit untersucht werden. Dazu wird wieder das Adsorptionsverhalten der PAKs im Bereich der höchsten Benzolkonzentration beziehungsweise höchsten Abbaulimitierung zwischen den Brunnen 13 UP und 8 UP ausgewählt.



**Abbildung 50: Adsorption ausgewählter Dreiring-PAKs**

Darstellung des Adsorptionsgrades in Abhängigkeit zur Wasserlöslichkeit einiger Dreiring-PAKs mit unterschiedlichem Substituenten im Ring im Bereich des Brunnens 13UP und 8UP.

rel. Ads. : relative, prozentuale Adsorption eines PAKs vom Brunnen 13UP zum Brunnen 8UP bezogen auf die Eingangskonzentration am Brunnen 13UP

#### *Auswertung*

Die 4 Dreiring-PAKs haben in etwa die gleich hohe Wasserlöslichkeit und zeigen daher im ausgewählten Bereich des Testgeländes ein ähnliches Adsorptionsverhalten (s. **Abbildung 50**). Die Ähnlichkeit des Adsorptionsgrades spricht für eine gute Verlässlichkeit des Ergebnisses. Allerdings wird die vermutete größere Reichweite heterozyklischer PAKs nicht bestätigt. Das liegt daran, dass

unter den Hetero-PAKs nur die Pyridinderivate eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit als die homozyklischen PAKs haben. Die O- und S-PAKs weichen in ihrer Wasserlöslichkeit nicht besonders von ihren homozyklischen Analogen ab.

## 11.7 Qualitativer Nachweis weiterer PAKs auf dem Testgelände

### 11.7.1 Einführung

Neben den PAKs, die anhand von Standards in der GC zugeordnet werden konnten, sind noch viele weitere Verbindungen in der Fahne nachweisbar. Deren Zuordnung ist in machen Fällen über die Aufnahme von Massenspektren möglich. Die Aufnahme solcher Spektren und ihr Vergleich mit Spektren-Bibliotheken führt in vielen Fällen mindestens zu einer Eingrenzung möglicher chemischer Verbindungen. Bei sehr spezifischen Massenspektren ist auch eine sichere Identifikation möglich. Ziel dieser Untersuchungen ist es chromatographisch nicht zugeordnete PAKs zu identifizieren. Um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, nicht identifizierte PAKs in ausreichender Konzentration nachzuweisen, wurden die stark belasteten Grundwasserproben der Brunnen 15, 14, 10, 9 und 8 der Probennahme vom März 2004 aus Castrop Rauxel herangezogen. Die Wahrscheinlichkeit, in diesen Proben bislang nicht identifizierte PAK-Metabolite oder Hetero-PAKs nachweisen zu können, wird hier besonders hoch sein. Um die Suche zu optimieren, wurden die Extrakte dieser Brunnen gepoolt und anschließend an der GC/MS im Scan Modus untersucht. Eine Vergleichsmessung der 10µg/ml PAK Stammlösungen (s. Kapitel Quantifizierung), sollte die Unterscheidung nicht identifizierter PAK-Isomere von bereits zugeordneten Verbindungen gewährleisten. Problematisch ist, dass in einigen Fällen PAKs mit gleicher Summenformel auch sehr ähnliche Massenspektren haben. Handelt es sich bei solchen Verbindungen um Stellungsisomere mit gleichem polyaromatischen Grundkörper, so eluieren sie in der Gaschromatographie auch zu ähnlichen Retentionszeiten. Beispiele dafür sind die Methylnaphthaline oder Methylchinoline. Dagegen weisen Verbindungen, die zwar die gleiche Summenformel haben, aber eine unterschiedliche Struktur in ihren Retentionszeiten häufig größere Differenzen auf. Dazu gehören zum Beispiel das 2-Methylchinolin und das 2-Aminonaphthalin (C<sub>10</sub> H<sub>9</sub> N).

### 11.7.2 Praktische Durchführung:

#### Vergleichsstandard:

Je 100µl der 79 PAK-Stammlösungen (1mg/ml) werden zusammengeführt, 20µl des internen Standards Anthracen D<sub>10</sub> (10µg/ml) zugesetzt und mit Pentansäuremethylester auf 10ml aufgefüllt. Die Endkonzentration für jedes PAK beträgt dann 10µg/ml.

#### Extraktpool:

Je 100µl der Brunnenextrakte 15UP, 14UP, 10UP, 9UP und 8UP werden gemischt und bei Raumtemperatur unter Stickstoff bis auf ca. 100µl eingengt.

Die Untersuchung wird im Scan-Modus mit der GC/MS-Methode: *Qual. Identifikation von PAK aus Castrop* durchgeführt.

### 11.7.3 Ergebnisse der qualitativen Untersuchung

Zusammenfassend lassen sich die qualitativ nachgewiesenen PAKs in wenige Grundtypen unterteilen. Es wurden Methylderivate des Hydroxychinolins, Benzothiophens, Benzofurans und des Phenols nachgewiesen (s. **Tabelle 39**).

Allen gemeinsam ist ihr verhältnismäßig geringes Molekulargewicht bzw. die geringe Anzahl kondensierter aromatischer Ringsysteme. Mit dieser Eigenschaft geht auch eine erhöhte Wasserlöslichkeit einher.

Die Methylhydroxychinoline sind Abbauprodukte nicht ugeordneter Methylchinoline. Die Methylphenole lassen sich keinem Mutter-PAK eindeutig zuordnen, da sie unspezifische Abbauprodukte diverser PAKs sein können.

Der Nachweis der genannten Verbindungen im Scan-Modus ist ein sicherer Hinweis darauf, dass sie in hohen Konzentrationen in der Fahne vorliegen. Zu einer genauen Identifikation müssen die Isomere dieser Verbindungen chromatographisch zugeordnet und in die Massenspektren-Bibliothek und Kovats-Index-Sammlung aufgenommen werden.

## 11.8 Zusammenfassung

Folgende Ergebnisse der Untersuchung können zusammengefasst werden:

- Der Haupteintrag an Teerkontaminanten erfolgt über eine Grundwasserfront im Bereich der Probenahmestellen 15 und 14. Dies kann anhand der schlecht mikrobiologisch abbaubaren Acenaphthen-, Benzothiophen- und Dibenzofuran-Verteilung im Testfeld belegt werden. Je wasserlöslicher ein PAK ist, desto stärker weitet sich die Front über den Bereich der Probenahmestellen 14, 13 und 12 aus.
- Die Konzentrationsminderung des schlecht mikrobiologisch abbaubaren Acenaphthens im Bereich der Brunnen 15 UP, 10 UP und 5 UP ist allein auf Adsorptionseffekte am Boden beschränkt.
- Die Anreicherung des schweren  $^{34}\text{S}$ -Schwefelisotops und die Konzentrationsminderung des Sulfates im Testfeld belegen mikrobielle Tätigkeit auf dem Testgelände. Zusammen mit dem Nachweis der PAK-Metaboliten 2-Naphthalincarbonsäure, 2-Hydroxychinolin und 9(10H)-Acridinon ist dies der Beweis für Natural Attenuation Prozesse.
- Der hohe Umsatz an Sulfat und die niedrigen Konzentrationen an Naphthalin, Dibenzothiophen und Benzofuran im Bereich der Probenahmestellen 15, 10 und 5 zeigen für diesen Teil des Testgeländes eine hohe mikrobielle Aktivität an.
- Im Bereich der Probenahmestellen 14, 13, 12, 9, 8 und 7 muss von einer Minderung der mikrobiellen Tätigkeit ausgegangen werden. Dies wird durch die fehlende Sulfatatmung der Bakterien, die hohe Benzolkonzentration und den fehlenden Abbau gut abbaubarer PAKs (z.B. Dibenzothiophen, Naphthalin) und ihrer Metabolite bestätigt.
- Das Auftreten einer abbaulimitierenden Zone kann zu einer deutlichen Verlängerung der Grundwasserfahne führen. Die Entstehung solcher Zonen kann schon durch kleine Änderungen in der Wasserzusammensetzung herbeigeführt werden. Sie sind zeitlich und räumlich schwer eingrenzbar und versehen die Ausdehnung der Schadstofffahne mit einem Unsicherheitsfaktor.
- Nicht alle PAKs werden im gleichen Maße von der Abbaulimitierung betroffen. Das Hetero-PAK Chinolin wird im Brunnen 14UP (Grenzbereich der abbaulimitierten Zone) in hohen Konzentrationen nachgewiesen. In den Brunnen 9UP und 8UP ist es dagegen nahezu nicht mehr nachzuweisen.

Dafür werden aber beträchtliche Mengen an seinem Abbauprodukt 2-Hydroxychinolin nachgewiesen. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass das Chinolin trotz Abbaulimitierung nahezu vollständig abgebaut wurde.

- Der Abbau von Benzol und Naphthalin und der geringe bis fehlende Abbau für Fluoren untermauern die Annahme, dass mit der Anzahl kondensierter Aromaten im Molekül die mikrobielle Abbaubarkeit der PAKs sinkt.
- Mit der Anzahl kondensierter Aromaten im Molekül steigt auch der Adsorptionsgrad am Aquifer.
- Das N-PAK: Carbazol ( Pyrrolderivat), das O-PAK: Dibenzofuran und das S-PAK: Dibenzothiophen werden nicht stärker als ihre homozyklisches Analog: Fluoren am Boden retardiert.
- Die polaren Abbauprodukte (Tochter-PAKs) der PAKs erfahren eine geringere Retardierung am Boden als ihrer unpolaren Mutter-PAKs.
- In einem qualitativen Screening wurden Methylderivate des Hydroxychinolins, Benzothiophens, Benzofurans, Phenols und einige Trimethylbenzole nachgewiesen. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Messungen des PAK-Pooles (10µg/ml) legen die Vermutung nahe, dass die identifizierten PAKs vermutlich in hohen Konzentrationen von weit über 10mg/L vorkommen.

## 12 Zusammenfassung

### 12.1 Einführung

Über fossile Brennstoffe, Verbrennung von organischem Material und teerhaltigen Altlasten werden polyzyklische aromatische Verbindungen im Boden, im Wasser und in der Luft verbreitet. Die Gruppe der polyzyklischen aromatischen Verbindungen an teerbelasteten Standorten umfasst neben den unpolaren 16 EPA PAKs noch die heterozyklischen NSO-PAKs und weitere durch Metabolisierung entstandenen PAK-Derivate. Sie werden in den folgenden Ausführungen zur Vereinfachung der Lesbarkeit zusammen mit den mono- und bicyklischen aromatischen Begleitstoffen namentlich zu den PAKs zusammengefasst. Problematisch ist diese Verbindungsklasse für die Umwelt durch ihre Toxizität und ihre Allgegenwärtigkeit. Vor allem die stetig wachsende Zahl teerkontaminierter Altlasten in Ballungszentren erhöht zunehmend den politischen Druck auf die Behörden und macht die Entwicklung sicherer und vor allem kostengünstiger Sanierungstechniken erforderlich.

#### *Altlastsanierung teerkontaminierter Standorte: Natural Attenuation*

Viele Sanierungstechniken wie zum Beispiel Auskoffnung, Pump and Treat oder der Einbau reaktiver Wände sind mit einem großem Kostenaufwand und Eingriffen in die Landschaft verbunden. Natural Attenuation ist in dieser Hinsicht eine sanfte und günstige Sanierungsform, die sich auf die Regenerierungskräfte der Natur stützt. Bakterienkulturen, die sich seit Bestehen der Altlast im Boden entwickelt haben, nutzen die eingebrachten Schadstoffe für ihren Stoffwechsel und setzen sie im günstigsten Fall bis zur Entwicklung von Kohlendioxid um. Dieser langsame Prozess kann bis zu seinem Ende viele Jahrzehnte oder gar Jahrhunderte dauern. In dieser Zeit muss der Raum um die Altlast stetig auf seine Schadstoffemission untersucht werden. Das bisher angewendete Verfahren des Monitorings schließt bezüglich der PAKs nur die unpolaren 16 EPA PAKs ein. Die teerhaltigen Schadstoffherde enthalten aber eine Vielzahl aromatischer Verbindungen, die sich von den EPA PAKs in ihren physikalischen und toxikologischen Eigenschaften deutlich unterscheiden.

#### *KORA: Ein Forschungsvorhaben des Ministeriums für Forschung und Bildung*

Die Möglichkeit, dass durch die Beschränkung des Altlasten-Monitorings auf die 16 EPA PAKs das Gefahrenpotential eines Kontaminationsherdes nur unzureichend erfasst wird und der Wunsch durch Natural Attenuation den Altlast-

Betreibern eine kostengünstige Sanierungstechnik anbieten zu können, ist die Grundlage für das Forschungsprojekt KORA. Das Ziel des Vorhabens ist die Untersuchung des natürlichen Rückhalts und Abbaus von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden. Die Bearbeitung dieses Forschungsvorhabens, ist in acht Themenverbänden gegliedert worden. Die Untersuchungen dieser Arbeit mit dem Schwerpunkt Analytik der PAKs und deren Ausbreitungsverhalten im Aquifer gehören dem Themenverbund 2 an, der sich mit ehemaligen Gaswerk-, Kokerei und Teerverarbeitungs-Standorten auseinandersetzt,.

### *Das Altlasten-Monitoring*

Die Erweiterung des Altlasten-Monitorings um die heterozyklischen PAKs und PAK-Metabolite hat mehrere Konsequenzen. Zum einen muss durch analytische Screening-Verfahren die Art der Kontaminanten eingegrenzt und zum anderen eine routinefähige Labor-Analytik entwickelt werden. Zwischen beiden Konsequenzen besteht eine wechselseitige Beeinflussung. Die analytische Methode muss an die Schadstoffe angepasst sein und als Schadstoff kann nur erkannt werden, was zuvor durch die Laboranalytik auch nachgewiesen wurde. Daher muss die Analytik so ausgelegt werden, dass sie die Schadstoffe möglichst uneingeschränkt erfasst. Ein Ziel, das nur sukzessive erreicht werden kann.

Erst aus den Ergebnissen des Schadstoff-Screenings und ihrer toxikologischen Bewertung kann dann die Entwicklung eines optimierten Monitoring-Programms erfolgen. In ihm muss die Zahl der Analyten auf eine Gruppe signifikanter Verbindungen reduziert und die Analytik zu einer routinefähigen Methode entwickelt werden.

## **12.2 Aufgabenstellung der Untersuchung**

Folgende Aufgaben sollten im Rahmen dieser Untersuchung bearbeitet werden:

- die Entwicklung eines analytischen Verfahrens zur Untersuchung polarer und unpolarer PAKs aus wässrigen Proben
- die Identifizierung und Quantifizierung polarer und unpolarer PAKs in Grundwasserproben teerhaltiger Altlasten

- die Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens polarer und unpolarer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Grundwasserleiter einer teerhaltigen Altlast
- Reduzierung der großen PAK-Palette an teerkontaminierten Altlasten auf eine kleine Gruppe signifikanter PAKs.
- Zusammenführung der erarbeiteten Ergebnisse im Hinblick auf den NA-Prozess.

## 12.3 Ergebnisse der Untersuchung

### 12.3.1 Ergebnisse der Methodenentwicklung zur Analytik der PAKs aus wässrigen Proben

#### *Die Auswahl des chromatographischen Trennverfahrens*

Der Ausbau des PAK-Monitorings um die Hetero-PAKs und PAK-Metaboliten erweitert nicht nur die Anzahl der zu untersuchenden Stoffe, sondern auch die Anforderungen an die Analytik. Die PAKs umfassen niedrig- bis hochsiedende, unpolare bis polare und niedermolekulare bis höhermolekulare Verbindungen, die nur teilweise über Fluoreszenz detektierbar sind. Daher bestand nicht die Möglichkeit, dass klassische EPA-Verfahren (EPA Methode 525.1, 550) auf die PAK-Analytik direkt anzuwenden. Es musste ein geeignetes chromatographisches Trennverfahren gefunden und die Probenvorbereitung auf die erweiterte Gruppe der Analyten abgestimmt werden.

Die Analytik teerbelasteter Grundwasserproben fordert aufgrund der Analytenvielfalt vom chromatographischen System eine hohe Trennleistung. Zur Auswahl standen ein HPLC-UV-DAD und zwei GC/MS-Messgeräte, deren Trennleistung wurde anhand eines Testgemisches mit 79 PAKs überprüft, dass aus polaren/unpolaren und hoch-/niedrigsiedenden PAKs enthalten.

78 der 79 PAKs konnten über die mit einer polar modifizierten C18-Säule (Polaris, 100mm) ausgestattet zugeordnet werden. Durch die Modifizierung können mit dieser HPLC-Säule auch ionische Verbindungen retardiert und so die Analysenzeit halbiert werden. Die Trennleistung der Säule und die Selektivität der Detektion reichten jedoch nicht aus, alle Verbindungen in einem Lauf separat darstellen zu können. In der GC/MS konnten dagegen 77 der 79 PAKs getrennt erfasst werden.

Dazu war jedoch ein erheblich größerer Aufwand an Probenvorbereitung und Gerütpflege als bei der HPLC notwendig. Im Einzelnen heißt das, Deaktivierung des Injektors, die Verwendung qualitativ hochwertiger GC-Säulen, die Herstellung wasserfreier Probenextrakte und die Derivatisierung acider Analyten.

Trotz des höheren Zeitaufwandes, war die GC/MS im Hinblick auf die Analytik hoch belasteter Grundwasserproben und der Identifizierung unbekannter Verbindungen über Massenspektren-Bibliotheken die Methode der Wahl.

#### *Optimierung der Extraktion von PAKs aus wässrigen Medien*

Im Gegensatz zur Extraktion der unpolaren EPA PAKs ist die Extraktion der wasserlöslichen polaren PAKs aus Grundwasserproben schwierig. Die klassische Extraktion der 16 EPA PAKs mit n-Hexan oder Dichlormethan sollte deshalb auf ihre Leistungsfähigkeit auch die polaren PAKs erfassen zu können mit anderen Verfahrensweisen verglichen werden. Dazu wurden mit 79 PAKs aufgestockte Wasserproben über sechs organische Lösungsmittel (Flüssig-Flüssig-Extraktionen) und fünf Festphasen (SPE) extrahiert und die Ausbeuten miteinander verglichen.

#### *Flüssig-Flüssig-Extraktion*

Die Flüssig-Flüssig-Extraktionen (FFE) wurden mit n-Hexan, Toluol, Dichlormethan, Diethylether, Essigester und Pentansäuremethylester bei pH 7, 2 und 13 mit jeweils 2ml organischem Lösungsmittel durchgeführt. Durch die Beschränkung auf kleine Lösungsmittelvolumen konnte die Extraktionskraft der Lösungsmittel besser herausgestellt werden. Wie zu erwarten, haben die unpolaren Lösungsmittel (n-Hexan, Toluol) die polaren PAKs nur schlecht erfasst. Die besten Ausbeuten wurden mit Dichlormethan, Essigsäureethylester und Pentansäuremethylester erzielt. Es konnten sowie die basischen N-PAKs (> 85%) als auch die sauren Carboxy-PAKs (> 70%) gut erfasst werden.

Mit einigen der verwendeten organischen Lösungsmittel sind allerdings praktische Probleme in der Handhabung verbunden. Die Extraktion von Wasserproben ist mit Dichlormethan (Dichte: 1.33 g/ml) nur im Schütteltrichter praktikabel. Essigsäureethylester (~80g/l) und Diethylether (~60g/l) lösen sich sehr gut in Wasser und erfordern zur Absättigung der Wasserphase vor der Extraktion viel Lösungsmittelvolumen. Pentansäuremethylester vereinigt dagegen in sich die Extraktionskraft der Ester und die geringe Wasserlöslichkeit der unpolaren Lösungsmittel.

### *Festphasen Extraktion (SPE)*

Die verwendeten Festphasen bestanden entweder aus Polymerphasen oder polar modifizierten C18-Phasen. Die mit ihnen erzielten Ergebnisse können nur bedingt bewertet werden, denn die nach Herstellerangaben durchgeführte Elution der adsorbierten PAKs führte durch den ausschließlichen Einsatz von mittelpolaren bis polaren Lösungsmitteln zu einer Verschlechterung der Extraktionsausbeuten für die unpolaren Analyten und bei der SPE Isolute zusätzlich zum Verlust der Carboxy-PAKs. Die Elution der unpolaren PAKs kann durch einen zusätzlichen Elutionsschritt mit n-Hexan oder Dichlormethan verbessert werden. Die Analytik der Carboxy-PAKs wird sich dagegen unter den verwendeten SPEs nur mit der Tandem-Phase Isolute gut durchführen lassen. Dazu muss die Palette der benötigten Elutionsmittel um eine Elution z.B. mit ammoniakalischem Methanol erweitert werden.

### *Fazit:*

Die Dreischrittextraktion der polaren und unpolaren PAKs bei pH 7, 2 und 12 ist zeitaufwendig und müsste in der Routine auf höhere Lösungsmittelmengen als 6ml zurückgreifen. Sie ist aber kostengünstig, effizient und eignet sich gut für die Aufbereitung stark matrixbelasteter Proben.

Die Extraktion mit SPEs ist automatisierbar, aber sie ist auch verhältnismäßig teuer und sie benötigt zur Elution der adsorbierten PAKs diverse organischen Lösungsmitteln.

Eine Differenzierung der PAKs in die Gruppen: saure-, basische-, polare und unpolare PAKs wird mit Festphasen leichter umzusetzen sein als mit FFEs.

### *Ergänzungen zur Untersuchung teerbelasteter Grundwasserproben auf der GC/MS*

Die Analytik der Grundwasserproben mittels GC/MS führte aufgrund der hohen Matrixbelastung und Teerkontamination immer wieder zu längeren Ausfallzeiten der Messgeräte. Diese Probleme werden sich nur bedingt durch eine Modifizierung der Probenvorbereitung beseitigen lassen. Es ist daher anzuraten, die Analytik durch analytische Splittung der PAKs in Gruppen entweder an HPLC- oder an LC/MS-Messgeräten zu adaptieren.

### **12.3.2 Untersuchung teerkontaminierter Grundwasserproben vom Standort Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel**

Zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens der PAKs an teerkontaminierten Standorten wurden Grundwasserproben des Testgeländes Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel analysiert. Auf dem ehemaligen Zechengelände wurde bis in die 70er Jahre hinein Kohleverarbeitung betrieben. Das Gelände enthält zwei große teerhaltige Schadstoffherde, die über eine Länge von mehreren hundert Metern Schadstofffahnen im Grundwasser ausbilden. Auf dem Zechengelände wurde ein Testfeld mit 45 Brunnen errichtet und im März und August 2004 beprobt. Die Proben wurden entsprechend dem entwickelten analytischen Verfahren aufgearbeitet und gemessen. Die Bestimmung der Proben erfolgte sowie quantitativ für die zugeordneten 79 PAKs als auch qualitativ. Zur Auswertung der PAK-Ergebnisse sind die Untersuchungen zur Anorganik und die in 2005 auf dem Testgelände durchgeführten Schwefelisotopenmessungen des Umwelttechnischen Labors Dr. Weßling in Altenberge (NRW) hinzugezogen worden.

#### *Nachweis von Natural Attenuation*

Der Beweis mikrobieller Tätigkeit also von Natural Attenuation konnte über den Nachweis der PAK-Metaboliten: 2-Hydroxychinolin, 2-Naphthalincarbonsäure, 1,8-Naphthalincarbonsäureanhydrid, 2-Hydroxydibenzofuran, 2-Hydroxybiphenyl, 2- & 1-Naphthol, 2-Hydroxycarbazol, 1,4-Naphthochinon, 1-Acenaphthenol, 9(10H)-Acridinon erbracht werden. Sie sind nicht Bestandteil der Teerkontamination und können nur durch mikrobiellen Abbau der entsprechenden Mutter-PAKs entstanden sein.

#### *Zonen mit unterschiedlicher mikrobieller Aktivität*

Über die Interpretation der 3D-Balkendiagramme konnte das Testfeld in Zonen unterschiedlicher mikrobieller Aktivität unterteilt werden. Demnach gibt es eine Zone (Brunnen 15, 10 und 5), in der die mikrobiologische Aktivität am höchsten ist. Im Bereich der Brunnen 14, 13, 9 und 8 scheint eine Abbaulimitierung den Prozess der PAK-Transformation zu unterdrücken. Der Grund dafür könnte in der bakteriziden Wirkung einiger PAK-Metabolite oder originärer aromatischer Verbindungen wie Benzol oder Phosphormangel liegen.

Die Einteilung in Zonen unterschiedlicher mikrobieller Aktivität wird durch die räumliche Übereinstimmung von Sulfatverbrauch, der zur mikrobiellen Atmung genutzt wird und der Anreicherung an <sup>34</sup>S-Schwefelisotopen untermauert.

### *Ergebnisse zum Abbauverhalten der PAKs*

Der gute Abbau von Benzol und Naphthalin und der schlechte bis fehlende Abbau für Fluoren in der Zone hoher mikrobieller Aktivität bestätigt die Behauptung, dass höhermolekulare PAKs schlechter als die niedermolekularen PAKs abgebaut werden. Über Literaturdaten konnten die meisten nachgewiesenen PAK-Metabolite ihren Mutter-PAKs zugeordnet werden. Der mikrobielle Abbau unter sulfatreduzierenden Bedingungen steht für viele dieser Mutter-Tochter-Paare mit den Literaturangaben im Einklang. Der Abbau von Benzo[b]furan ist dagegen laut Literatur unter sulfatreduzierenden Bedingungen nicht nachgewiesen worden. Die Auswertung der 3D-Diagramme zeigt aber für dieses gut wasserlösliche Hetero-PAK eindeutig in der Zone hoher mikrobieller Aktivität eine Schadstoffminimierung an, die nicht über Adsorption am Boden begründet werden kann.

### *Ergebnisse zum Ausbreitungsverhalten*

In Übereinstimmung mit der Literatur konnte festgestellt werden, dass mit der Molekülgröße eines PAKs auch seine Retardierung im Aquifer steigt. Eine Steigerung der Transportreichweite durch die Einführung von Heteroatomen konnte dagegen beim Vergleich der 3-Ring-PAKs: Fluoren, Carbazol, Dibenzothiophen und Dibenzofuran nicht nachgewiesen werden.

Für die Mutter-Tochter-Paare Naphthalin/2-Naphthalincarbonsäure, 2-Methylnaphthalin/2-Naphthalincarbonsäure und Dibenzofuran/2-Hydroxydibenzofuran konnte zwar in der Zone verminderter mikrobieller Aktivität eine geringere Retardierung der polaren Metabolite am Boden nachgewiesen werden, aber die Anzahl der Beispiele ist für eine verlässliche Aussage zu gering.

### *Qualitatives Screening einiger Grundwasserproben*

Die Ergebnisse der PAK-Quantifizierung ergaben für die Zone geringer mikrobieller Aktivität hohe Konzentrationen sowohl für die originären PAKs als auch für deren Metabolite. Es war daher anzunehmen, dass in diesem Bereich auch weitere nicht zugeordnete Verbindungen in hoher Konzentration nachweisbar sein werden. Daher wurde eine Auswahl von Grundwasserproben dieses Areals gemischt und auf PAKs im Scan-Modus an der GC/MS untersucht. Die Massenspektren wurden mit denen einer Spektrenbibliothek verglichen und wenn möglich zugeordnet. Es konnten hohe Konzentrationen verschiedener Methylhydroxychinoline, Methylbenzothiophene, Methylbenzofurane und Methylphenole nachgewiesen werden. Die Annahme, dass Methylderivate der PAKs schlechter abbaubar sind, wird durch dieses Ergebnis untermauert.

### *Reduktion der nachgewiesenen PAKs auf eine signifikante Gruppe*

Bei der Reduktion der PAKs auf eine Gruppe signifikanter Schadstoffe, müssen mehrere Faktoren berücksichtigt werden. Die Schadstoffe sollten mehrere der angeführten Eigenschaften besitzen:

- mengenmäßig gut nachweisbar
- gegenüber mikrobiellem Abbau persistent
- von hoher Mobilität
- nachweisbare Toxizität

Nach den erzielten Ergebnissen gehören dazu Naphthalin, Acenaphthen, 2-Naphthalincarbonsäure, (Di)Benzofuran- und (Di)Benzothiophen-Derivate, 2-Hydroxychinolin und 9(10H)-Acridinon.

### *Zusammenfassung der Ergebnisse im Hinblick auf den Natural Attenuation Prozess auf dem Testgelände in Castrop Rauxel:*

- Betrachtet man die Probenahmestellen 1 bis 5, so werden die meisten PAKs nahezu vollständig abgebaut oder adsorbiert. Nur Acenaphthen, 9(10H)-Acridinon, 2-Hydroxychinolin und Benzothiophen reichen in Fließrichtung deutlich über das Areal des Testfeldes hinaus.
- 9(10H)-Acridinon ist das einzige PAK-Metabolit, dessen Mobilität höher ist als die des Mutter-PAKs und das gleichzeitig aufgrund seiner Bildung das Gefahrenpotential der Fahne erhöht.
- Die Ausbildung einer Zone mit reduzierter mikrobieller Tätigkeit läuft dem erwünschten NA-Prozess entgegen. Daher muss geklärt werden, ob in diesem Bereich nur ein behebbarer Nährstoffmangel vorliegt oder ob eines der originären PAKs bzw. PAK-Metabolite zu einer Abbaulimitierung führt. Im letzteren Fall muss geklärt werden, welche Bakterienstämme am Standort vorliegen, um dann im Laborversuch eine Überprüfung der bakteriziden Wirkungen durchführen zu können.

## 13 Anhang

### 13.1 Liste der zitierten Literatur

Althof, K., Mundt, M., Eisentraeger, A., Dott, W., Hollaender, J. (2001) Microcosms-Experiments to Assess the Potential For Natural Attenuation of Contaminated Groundwater. *Wat. Res.* 35(3): 720-728

Annweiler, E., Michaelis, W., Meckenstock, R.U. (2002) Identical Ring Cleavage Products during Anaerobic Degradation of Naphthalene , 2-Methylnaphthalene, and Tetralin Indicate a New Metabolic Pathway. *Appl. Environ. Microbiol.* 68(2): 852-858

Annweiler, E., Materna, A., Safinowski, M., Kappler, A., Richnow, H.H., Michaelis, W., Meckenstock, R.U. (2000) Anaerobic Degradation of 2-Methylnaphthalene by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66(12):5329-5333

Atkins, P.W. (2001) *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH Weinheim: 1059

Baedecker, M.J., Cozzarelli, I.M., Benett, P.C., Eganhouse, R.P., Hult, M.F. (1993) Evolution of the Contaminant Plume in an Aquifer Contaminated with Crude Oil, Benidji, Minnesota. US Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program - Proceeding of The Technical Meeting, Colorado Springs, Colorado, September 1993, Waste Water Resources Investigations Report: 94 – 4015

Bamforth, S.M., Singleton, I. (2005) Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. *J. Chem. Techn. Biotechnol.* 80: 723-736

Becher, G., Bjoerseth, A. (1983) Determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by analysis of human urine. *Cancer Letters* (Shannon, Ireland) (1983), 17(3), 301-11. CODEN: CALEDQ ISSN: 0304-3835. Journal written in English. CAN 98:66571 AN 1983:66571 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Becker, H.G.O. et.al. (2001) Organikum: Darstellung von Diazomethan aus N-Methyl-N-nitroso-harnstoff. WILEY-VCH Verlag GmbH Weinheim: 647

Beller H.R. (2000) Microbolic Indicators for Detecting In Situ Anaerobic Alkylbenzene Degradation. Biodegradation 11: 125-139

Bergknut, M., Kittl, A., Lundstedt, S., Tysklind, M., Haglund, P. (2004) Assessment of the availability of Polycyclic aromatic hydrocarbons from gasworks soil using different extraction solvents and techniques. Environ. Toxicol. Chem. 23(8): 1861-1866

Biedermann, M., Grob, K. (2002) The two options for sample evaporation in hot gc injectors: thermospray and bandformation. Optimization of conditions and injector design. Anal. Chem. 74: 10 – 16

Bieri, S., Christen, P., Biedermann, M., Grob, K. (2004) Inability of unpacked Goosneck Liners to stop the sample liquid after injection with band formation (fast autosampler) into hot gc injectors. Anal. Chem. 76: 1696-1701

Blau, K., Halket, J. (1997) Handbook of Derivatives for Chromatography. Wiley & Sons Ltd, Chichester

Bleeker, E.A.J., Wiegmann, S., de Vogt, P., Kraak, M., Leslie, H.A., de Haas, E., Admiraal, W. (2002) Toxicity of Azaarenes. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 173: 39-83

Blotevogel, J. ARCADIS CONSULT GmbH, (2005) Physprop\_Daten Heterocyclen\_Vollversion

Blumberg, R.U., Klee, M.S. (2000) Characteristic Thermal Constant and Dimensionless Heating Rate . The Links to Optimum Heating Rate in GC. Anal. Chem. 72: 4080 – 4089

Bouchez, M., Blanchet, D., Vandecasteele, J.-P., (1996) The microbiological fate of polycyclic aromatic hydrocarbons: carbon and oxygen balances for bacterial degradation of model compounds. Appl. Microbiol. Biotechnol. 45: 556-561

Bouchez, M., Blanchet, D., Haeseler, F., Vandecasteele, J.-P., (1996) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment. *Revue De L'Institut Francais Du Petrole* 51(3): 407-419

Brodacz, W. (1998) Lösungsmittelauswahl in der GC. *Laborpraxis*, (09.1998): 14 – 18

Broholm, K., Jorgensen, P. R., Hansen, A. B., Arvin, E., Hansen, M. (1999) Transport of creosote compounds in a large, intact, macroporous clayey till column. *J. Contam. Hydrol.* 39(3-4): 309-329.

Broholm, K., Nilsson, B., Sidle, R.C., Arvin, E. (2000) Transport and biodegradation of creosote compounds in clayey till, a field experiment. *J. Contam. Hydrol.* 41: 239 – 260

Broholm, M. M., Arvin, E. (2000) Biodegradation of phenols in a sandstone aquifer under aerobic conditions and mixed nitrate and iron reducing conditions. *J. Contam. Hydrol.* 44(3-4): 239-273

Cajthaml, T., Möder, M., Kacer, P. Sasek, V., Popp, P. (2002) Study of Fungal Degradation Products of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Gas Chromatography with ION Trap Mass Spectrometry Detection. *J. Chromatogr. A.* 974: 213-222

Cautreels, W., Van Cauwenberghe, K. (1976) Extraction of organic compounds from airborne particulate matter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 6(1): 103-110

Cozzarelli, I., Bekins, B.A., Baedecker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P., Tuccillo, M.E. (2001) Progressing of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. *J. Contam. Hydrol.* 53: 369 -385

Cozzarelli, I.M., Baedecker, M.J., Eganhouse, R.P., Goerlitz, D.F. (1993) The geochemical Evolution of Low-Molecular-Weight Organic Acids Derived from the Degradation of Petroleum Contaminants in Groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(2): 863-877

Dimov, N., Kowalska, T. (1998) Rating of Chromatographic Methods Among The Other Instrumental Methods. A Statistical Approach. *Acta Chromatographica* 8: 190-200

Doorn, H.V., Grabanski, C.B., Miller, D.J., Hawthorne, S.B. (1998) solid-phase microextraction with pH adjustment for the determination of aromatic acids and bases in water. *J. Chromatogr. A*, 829: 223 -233

Doukyu, N., Aono, R. (1997) Biodegradation of indole at high concentration by persolvent fermentation with *pseudomonas* sp. ST-200. *Extremophiles*, 1: 100 – 105

Drozd, J. (1981) *Chemical Derivatization in Gas Chromatography*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

Dyrborg, S., Broholm, E.A.K. (1997) Biodegradation of NSO-Compounds under Different Redox-Conditions. *J. Contam. Hydrol.* 25: 177-197

Eichelberger, J.W., Beymer, T.D., Budde, W.L. (1991) Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry (EPA Method 525.1).

Eriksson, M., Sodersten, E., Yu, Z., Dalhammar, G., Mohn, W.M. (2003) Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Low Temperature under Aerobic and Nitrate-Reducing Conditions in Enrichment Cultures from Soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 69(1): 275-284

Fetzner, S. (1998) Bacterial Degradation of Pyridine, indole, Quinoline and Their Derivatives Under Different Redox Conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 49: 237-250

Franck, H.G., Stadelhofer, J.W. (1987) *Industrielle Aromaten Chemie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

Gieg, L.M., Otter, A., Fedorak, P.M. (1996) Carbazole Degradation by *Pseudomonas* sp. LD2: Metabolic Characteristics and the Identification of Some Metabolit. *Environ. Sci. and Technol.* 30(2): 575-85

Gieg, L.M., Suflita, J.M. (2002) Detection of Anaerobic Metabolites of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Aquifers. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3755-3762

Gmeiner, G., Gärtner, P., Krassnig, C., Tausch, H. (2002) Identification of various urinary metabolites of fluorene using derivatization solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. B*, 766, 209 – 218

Gmeiner, G., Krassnig, C., Schmid, E., Tausch, H. (1998) Fast screening method for the profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in urine using derivatization-solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. B: Biomedical Sciences and Applications*, 705(1): 132-138

Griebler, C., Safinowski, M., Vieth, A., Richnow, H.H., Meckenstock, R.U. (2004) Combined Application of stable carbon isotope analysis and specific metabolites determination for assessing in situ degradation of aromatic hydrocarbons in a tar oil-contaminated aquifer. *Environ. Sci. and Technol.* 38: 617 – 631

Grob, K. (1986) *Classical Split and Splitless Injection in Capillary GC*. Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg

Haiping, H., Bowler, B.F.J., Zhang, Z., Oldenburg, T.B.P., Larter, S.R. (2003) Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe basin, NE China. *Org. Geochem.* 34(7): 951-969

Heudorf, U., Angerer, J. (2001) Urinary Monohydroxylated Phenanthrenes and Hydroxypyren - the Effect of Smoking Habits and Changes Induced by Smoking on Monooxygenase-Mediated Metabolism. *Int. Arch. of Occup. Environ. Health* 74(3): 177-183

Hodgeson, J.W. (1990) Determination of Polycyclic Hydrocarbons in Drinking Water by Liquid-Liquid-Extraction and HPLC with coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection (EPA Method 550). Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, US EPA, Cincinnati, Ohio 45268

Holmann, H.-Y.N., Nieman, K., Sorensen, D.L., Miller, C.D., Martin, M.C., Borch, T., MCKinney, W.R., Sims, R.C. (2002) Catalysis of PAH Biodegradation by Humic Acid Shown in Synchrotron Infrared Studies. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1276-1280

Jacob, J., Seidel, A. (2000) GC/MS Analytik von Metaboliten polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK). GIT Labor Fachzeitschrift 5: 570 – 573

Jacob, J., Seidel, A. (1990) Sulfur Analogues of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Thiaarenes). Cambridge University Press, Cambridge

Johansen, S.S., Hansen, A.B., Mosbæk, H., Arvin, E. (1996) Method development for trace analysis of heteroaromatic compounds in contaminated groundwater. J. Chromatogr. A, 738: 295-304

Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H. (2005) Principles of microbial PAH-degradation in soil. Environ. Pollut. 133: 71-84

Johnson, W.P., Amy, G.L. (1995) Facilitated transport and enhanced Desorption of pah by natural organic matter in aquifer. Environ. Sci. Technol. 29: 807 – 817

Khan, F.I., Husain, T. (2001) Risk-Based Monitored Natural Attenuation - A Case Study. J. Haz. Mat. B85: 243-272

Kilbane, J.J. (1998) Extractability and subsequent Biodegradation of PAHs from contaminated soil. Water, Air, and Soil Pollution, 104: 285-304

King, M. W. G., Barker, J. F., Devlin, J. F., Butler, B. J. (1999) Migration and natural fate of a coal tar creosote plume 2. Mass balance and biodegradation indicators. J. Contam. Hydrol. 39(3-4): 281-307

Knezovich, J.P., Bishop, D.J., Kulp, T.J., Gribic-Galic, D., Dewitt, J. (1990) Anaerobic microbial degradation of acridin and the application of remote fiber spectroscopy to monitor the transformation process. Environ. Toxicol. Chem. 9: 1235-1243

Koester, C.J., Simonich, S.L., Esser, B.K. (2003) Environmental Analysis. Anal. Chem. 75: 2813 – 2829

Kölle, W. (2003) Wasseranalysen - richtig beurteilt, Wiley-VCH GmbH Weinheim, 2. Auflage: 115

Levsen, K., Mußmann, P., Berger-Preiß, E., Preiß, A., Volmer, D., Wünsch, G. (1993) Analysis of Nitroaromatics and Nitramines in Ammunition Waste Water and in Aqueous Samples from Former Ammunition Plants and Other Military Sites. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 21(3): 153-166

Leys, N.M., Bastiaens, L., Verstraete, W., Springael, D. (2005) Influence of the Carbon/Nitrogen/Phosphorus Ratio on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation by *Mycobacterium* and *Aphingomonas* in Soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66: 726-736

Licht, D., Ahring B.K., Arvin, E. (1996) Effects of electron acceptors, reducing agents, and toxic metabolites on anaerobic degradation of heterocyclic compounds. *biodegradation* 7: 83 -90

Lovley, D.R., Baedeker, M.J., Debra, J.L., Cozzarelli, I.M., Phillips, E.J.P., Siegel, D.L. (1989) Oxidation of Aromatic Contaminants Coupled to microbial iron Reduction. *Nature* 339 (6222): 297-299

Lundstedt, S., Haglund, P., Öberg, L. (2003) Degradation and Formation of Polycyclic Aromatic Compounds During Bioslurry Treatment of an Aged Gasworks Soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 22(7): 1413-1420

Luthy, R.G., Dzombak, D.A., Peters, C.A., Roy S.B., Ramaswami, A., Nakles, D.V., Nott, B.R. (1994) Remediating Tar-Contaminated Soils at Manufactured Gas Plants Sites. *Environ. Sci. Technol.* 28: 266

Luthy, R.G., Ramaswami, A., Ghoshal, S., Merkel, W. (1993) Interfacial Films in Coal Tar Nonaqueous-Phase-Liquid-Water-Systems. *Environ. Sci. Technol.* 27: 2914-2918

Mackay, A.A., Gschwend, P.M. (2001) Enhanced Concentrations of PAHs in Groundwater at a Coal Tar Site. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1320-1328

Mackay, D., Shiu, W.Y. (1977) Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *J. Chem. Engin. Data* 22(4): 399-402

Maghon, G., Schaffrath, S., Kneifel, H., Webb, L. (1991) Bildung von Metaboliten beim Abbau von Naphthalin unter suboptimalen Sauerstoffbedingungen. Mikrobiologische Reinigung von Böden Beiträge des 9. Dechema-Fachgesprächs Umweltschutz Febr. 1991 in Frankfurt am Main

Maier, M., Maier, D., Lloyd, B.J. (2000) Factors Influencing the Mobilisation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from the Coal-Tar Lining of Water Mains. *Wat. Res.* 34(3): 773-786

Makkar, R.S., Rockne, K.J. (2003) Comparison of Synthetic Surfactants and Biosurfactants in Enhancing Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.* 22(10): 2280 -2292

Mansfeldt, T. (2000) Ehemalige Gaswerk- und Zechen-Kokereistandorte in Nordrhein-Westfalen: Ein aktueller Überblick. *Z.Umweltchem. Ökotox.* 12: 122-123

Marlow, M., Hurtubise, R.J. (2004) Liquid-Liquid-Liquid Microextraction for the Enrichment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Metabolites Investigated with Fluorescence Spectroscopy and Capillary Electrophoresis. *Anal. Chim. Act.* 526: 41-49

May, R., Schröder, P., Sandermann, H. Jr. (1997) Ex-Situ Process for Treating PAH-Contaminated soil with phanerochaete chrysosporium. *Bv*

McNally, D.L., Mihelcic, J.R., Lueking, D.R. (1998) Biodegradation of Three- and Four-Ring Polycyclic Aromatic Hydrocarbons under Aerobic and Denitrifying Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2633-2639

Meckenstock, R.U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.H., Schink, B. (2000) Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 66(7): 2743-2747

Meckenstock, R.U., Safinowski, M., Griebler, C. (2004) Anaerobic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *FEMS Microbiology Ecology* 49: 27 – 36

Merck, gemäß EG-Richtlinie 91/155/EWG (2004) Sicherheitsdatenblatt: Benzol zur Synthese. [www.chemdat.de](http://www.chemdat.de) : 6

Meyer, S., Steinhart, H. (2001) Fate of PAHs and hetero-PAHs during biodegradation in a model soil/compost-system: formation of extractable metabolites. *J. Contam. Hydrol.* 132: 215 – 231

Meyer, S., Steinhart, H. (1999) Simultaneous determination of pahs, hetero-pahs (C,S,O), and their degradation products in creosote-contaminated soils. Method development, validation, and application to hazardous waste sites. *Anal. Chem.* 71(18): 4023 – 4029

Millette, D., Butler, B.J., Frind, E. O., Comeau, Y, Samon, R. (1998) Substrate interaction during aerobic biodegradation of creosote-related compounds in columns of sandy aquifer material. *J. Contam. Hydrol.* 29(2): 165-183

Moeller, L., Lax, I., Eriksson, L.C. (1993) Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons: a risk assessment for the urban citizen. *Environ. Health*, 101(3): 309-15

Moors, M., Massart, D.L., McDowall, R.D. (1994) Analyte Isolation by Solid Phase Extraction (SPE) on Silica-Bonded Phases. *Pur & Appl. Chem.* 66(2): 277-304

Mössner, S.G., Wise, S.A., Lopez de Alda, M.J., Sander, L.C., Lee, M.L. (1999) gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds (dibenzothiophene, naphtho{b}thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity. *J. Chromatogr. A*, 841: 207-228

Mössner, S.G., Wise, S.A. (1999) Determination of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Fossil Fuel-Related Samples. *Anal. Chem.* 71: 58-69

Northcott, G.L., Jones, K.C. (2001) Partitioning Extractibility, and Formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration. *Environ. Sci. and Technol.* 35: 1103-1110

Northcott, G.L., Jones, K.C. (2001) Partitioning Extractibility, and Formation of nonextractable PAH residues in soil. 2. Effects on Compound Dissolution Behavior. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1111-1117

Ondrus, M.G., Steinheimer, T.R. (1990) High-performance liquid chromatographic determination of azaarenes and their metabolites in groundwater affected by creosote wood preservatives. *J. Chromatogr. Sci.* 28(6): 324-330

Ortiz, I, Auria, R., Sigoillot, J.-C., Revah, S. (2003) Enhancing Phenanthrene Biomineralization in a Polluted Soil using Gaseous Toluene as a Cosubstrate. *Environ. Sci. Technol.* 37: 805-810

Peters, C.A., Knightes, C.D., Brown, D.G. (1999) Long term composition dynamics of pah-containing NAPLs and implications for risk assesment. *Environ. Sci. and Technol.* 33, 4499 – 4507

Pfeifer, S., Beckey, H.D., Schulten, H.-R. (1977) Quantitative Feldsorptions-Massenspektrometrie II (Gemische PAK). *Z. Anal. Chem.* 284: 193-195

Platt, K.L, Schollmeier, M., Frank, H., Oesch, F. (1990) Stereoselective metabolism of dibenz(a,h)anthracene to trans-dihydrodiols and their activation to bacterial mutagens. *Environ. Health*, 88: 37-41

Quntin, C., Joner, E.J., Portal, J.M. Berthelin, J. (2005) PAH Dissipation in a Contaminated River Sediment under Oxic and Anoxic Conditions. *Environ. Pollut.* 134: 315 – 322

Ramaswami, A., Luthy, R.G. (1997) Mass Transfer and Bioavailability of PAH Compounds in Coal Tar NAPL-Slurry Systems. 1. Model Development. *Envir. Sci. Technol.* 31(8): 2260-2267

Richard, J.J., Junk, G.A. (1984) Steam Distillation, Solvent Extraction, and Ion Exchange for Determing Polar Organics in Shale Process Waters. *Anal. Cem.* 56: 1625-1628

Rivera, L., Curto, M.J.C., Pais, P., Galceran, M.T., Puignou, L. (1996) Solid-phase extraction for the selective isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes and heterocyclic aromatic amines in charcoal-grilled meat. *J. Chromatogr. A*, 73: 85-94

Rockne, K, Strand, S.E. (1998) Biodegradation of Bicyclic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Anaerobic Enrichments. *Envir. Sci. Technol.* 32(24): 3962-3967

Rood, D. (1991) Troubleshooting in der Kapillar-Gas-Chromatographie; A practical guide to the care, maintenance and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems. Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg

Sauvain, J.-J., Vu Duc, T., Huynh, C.K. (2001) Development of an Analytical Method for the Simultaneous Determination of 15 Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Nitrogen Heterocyclic Compounds. Application to Diesel Particulates. *J. Anal. Chem.* 371: 966-974

Schedl, M., Wilharm, G., Achatz, S., Kettrup, A., Niessner, R., Knopp, D. (2001) Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in human urine: extraction and purification with sol-gel glass immunosorbent. *Anal. Chem.* 73: 5669 – 5676

Schmitt, R., Langguth, H.-R., Püttmann, W., Rohns, H.P., Eckert, P., Schubert, J. (1996) Biodegradation of aromatic hydrocarbons under anoxic conditions in a shallow sand and gravel aquifer of the Lower Rhine Valley, Germany. *Org. Geochem.* 25(1/2): 41-50

Schmitt, R., Langguth, H.-R., Püttmann, W. (1998) Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe und Metabolitenbildung im Grundwasserleiter eines ehemaligen Gaswerkstandortes. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 2/98: 78-86

Shukla, O.P. (1984) 8-Hydroxycoumarin: an Intermediate in the Microbial Transformation of Quinoline. *Cur. Sci.* 53(21): 1145-1147

Smith, C.J., Huang, W., Walcott, C.J., Turner, W., Grainger, J., Patterson, D.G. Jr. (2002) Quantification of monohydroxy-PAH metabolites in urine by solid-phase extraction with isotope dilution-GC-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 372(1): (2002): 216-220

Smith, C.J., Walcott, C.J., Huang, W., Maggio, V., Grainger, J., Patterson, D.G. Jr. (2002) Determination of selected monohydroxy metabolites of 2-, 3- and 4-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in urine by solid-phase microextraction and isotope dilution gas chromatography- mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, 778: 157-164

Steiner, F., Lamotte, S. (2003) HPLC: Entwicklungen bei den Umkehrphasen. Nachrichten aus der Chemie November, 11: 1199- 1201

Stray, H., Mikalsen, A., Soensterud, B., Oehme, M. (1985) Preseparation of polar, substituted, polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol extracts by high-performance liquid chromatography on acidic- or basic-buffered silica. J. Chromatogr. 349(2): 331-6

Sutherland, J.B., Cross, E.L., Heinze, T.M., Freeman, J.P., Moody, J.D. (2004) Fungal biotransformation of benzo[f]quinoline, benzo[h]quinoline, and phenanthridine. National Center of Toxicological Research, Food and Drug Administration, Jefferson, AR 72079, USA

Thornton, S.F., Lerner, D.N., Banwart, S.A. (2001) Assessing the Natural Attenuation of Organic Contaminants in Aquifers using Plume-Scale Electron and Carbon Balances: Model Development with Analysis of Uncertainty and Parameter Sensitivity. J. Contam. Hydrol. 53: 199-232

Thornton, S.F., Quigley, S., Spence, M.J., Banwart, S.A., Bottrell, S. , Lerner, D.N. (2001) Process Controlling the Distribution and Natural Attenuation of Dissolved Phenolic Compounds in a Deep Sandstone Aquifer. J. Contam. Hydrol. 53: 233- 267

Titato, G.M., Lancas, F.M. () Comparison Between Different Extraction (LLE, SPE, and SFE) and Determination (LC and  $\mu$ -LC) Methods in the Analysis of PAH in Water. <http://www.richrom.com/assets/CD23PDF/c12.pdf>.

Townsend, G.T., Prince, R.C., Suflita, J.M. (2003) Anaerobic Oxidation of Crude Oil Hydrocarbons by the Resident Microorganisms of a Contaminated Anoxic Aquifer. Environ. Sci. and Technol. 37(22): 5213-5218

van Herwijnen, R., de Graaf, C., Govers, H.A., Parsons, J.R. (2004) Estimation of Kinetic Parameter for the Biotransformation of Three-Ring Azaarenes by the Phenanthrene-Degrading Strain *Sphingomonas* SP. LH128.. Environ. Toxicol. Chem. 23(2): 331-338

Vogel, T.M., Gribic-Galic, D. (1986) Incorporation of Oxygen from Water into Toluene and Benzene during Anaerobic Fermentative Transformation. *Appl. and Environ. Microbiol.* 52(1): 200-202

Voogt, P. de, Bleeker, E.A.J., Vlaardingen, P.L.A. van, Fernandez, A., Slobodnik, J., Wever, H., Kraak, M.H.S. (1999) Formation and Identification of Azaarene Transformation Products from Aquatic Invertebrate and Algal Metabolism. *J. Chromatogr. B*, 724: 264-274

Walsh, M.E., Ranney, T. (1998) Determination of Nitroaromatic, Nitramine and Nitrate Ester Explosives in Water Using Solid-Phase-Extraction and Gas Chromatography-Electron Capture Detection: Comparison with High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chrom. Sci.* 36: 406-416

Warzecha, L., Janoszka, B., Strozyk, M. (1999) Solid-Phase Extraction and HPLC Method for Isolation and Analysis of Organic Compounds Formed in Thermally Treated Proteinaceous Foods. *Acta Chromatographica* 9: 176-194

Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S., Newell, C.J., Wilson, J.T. (1999) *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. Wiley & Sons Ltd, New York

Willumsen, P.A., Nielsen, J.K., Karlson, U. (2001) Degradation of Phenanthrene-Analogue Azaarenes by *Mycobacterium gilvum* strain LB307T under Aerobic Conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 56: 539-544

Worthmann, C., Möller, A. *Praxisbezogene Erfahrungen mit Natural Attenuation auf einem Zechen- und Kokereistandort*.

Zamfirescu, D., Grathwohl, P. (2001) Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gaworks site. *J. Contam. Hydrol.* 53: 407-427

Zhang, X, Young, L.Y. (1997) Carboxylation as an Initial Reaction in the Anaerobic Metabolism of Naphthalene and Phenanthrene by Sulfidogenic Consortia. *Appl. Environ. Microbiol.* 63(12): 4759-4764

Zink, G., Lorber, K.E. (1995) Mass spectral identification of metabolites formed by microbial degradation of PAH. *Chemosphere*, 31(9): 4077-4084

Zwiener, C., Frimmel, V. (1997) Application of Headspace GCMS Screening and General Parameters for the Analysis of PAH in Groundwater Samples. *Fresenius J. Anal. Chem.* 360: 820-823

## 13.2 Chemikalienverzeichnis

**Tabelle 25: Anhang Chemikalienverzeichnisse**

Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Kaliumhydroxid	Merck	85 %, zur Analyse	
Natriumchlorid	Merck	99,5 %, zur Analyse, A.C.S.	
Salzsäure	Merck	conz.37%, p.A.	
Ammoniakwasser	Merck	conz., 25% p.A	
Natriumsulfat	Roth	99 % p.A., A.C.S, ISO, wasserfrei	
2-Propanol	Merck	99,7 %, zur Analyse, A.C.S., ISO	

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Dichlormethan	Merck	> 99,9 %, LiChrosolv	
Diethylether	Merck	> 98 %, stabilisiert mit < 2 % Ethanol, Uvasol für die Spektroskopie	
Ethylacetat	Merck	SupraSolv für die Gaschromatographie	
Toluol	Merck	> 99 %, reinst	
n-Hexan	Merck	SupraSolv für die Gaschromatographie	
Pentansäuremethylester	Merck	> 99 %, zur Synthese	
Tetrahydrofuran	J.T.Baker	99,8 %, für die HPLC	
Aceton	Merck	SupraSolv für die GC	
Acetonitril	Promochem	99,8 %, HPLC Gradient Grade	
Methanol	J.T.Baker	99,8 %, HPLC Gradient Grade	
Pyridin	Aldrich	99,8 %, wasserfrei	

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Anthracen D <sub>10</sub>	Dr. Ehrenstorfer	99.5%	10 ng/μl in Cyclohexan
Benzo[k]fluoranthen D <sub>12</sub>	Dr. Ehrenstorfer	99.5%	10 ng/μl in Cyclohexan
Naphthalin D <sub>8</sub>	Dr. Ehrenstorfer	99.5%	10 ng/μl in Cyclohexan

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Acridin	Aldrich	97%	
9 (10 H)-Acridinon	Aldrich	99%	
1-Aminoanthracen	Aldrich	90%	Reinheit technischer Grad
Anilin	Aldrich	99.5+ %	Reinheit 99,5+ %, A.C.S Reagenz
9-Anthracencarbonsäure	Merck	> 98.0%	
Anthrachinon	Merck	> 98.0%	

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Essigsäureanhydrid	Sigma	98%	
Methyliodid	Aldrich	99%	
N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA)	Macherey-Nagel		
N-Methylsulfoniumhydroxid (TMSH)	Macherey-Nagel		
N-Nitroso-N-methylharnstoff	Sigma		

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
PAH Mix 9- US EPA 16:			
<i>Acenaphthen</i>		99.5%	
<i>Acenaphthylen</i>		99.5%	
<i>Anthracen</i>		99.5%	
<i>Benzo[a]anthracen</i>		99.5%	
<i>Benzo[a]pyren</i>		99.5%	
<i>Benzo[b]fluoranthen</i>		99.0%	
<i>Benzo[ghi]perylen</i>	Dr. Ehrenstorfer	99.0%	10 ng/μl in Acetonitril
<i>Benzo[k]fluoranthen</i>		99.5%	
<i>Chrysen</i>		99.0%	
<i>Dibenzo[a,h]anthracen</i>		99.5%	
<i>Fluoranthen</i>		99.0%	
<i>Fluoren</i>		98.5%	
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyren</i>		99.5%	
<i>Naphthalin</i>		99.8%	
<i>Phenanthren</i>		99.5%	
<i>Pyren</i>		99.5%	

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
1,2-Acenaphthenchinon	Merck	> 97.0%	
1-Acenaphthenol	Aldrich	99%	
Acridin	Aldrich	97%	
9 (10 H)-Acridinon	Aldrich	99%	
1-Aminoanthracen	Aldrich	90%	Reinheit technischer Grad
Anilin	Aldrich	99.5+ %	Reinheit 99,5+ %, A.C.S Reagenz
9-Anthracencarbonsäure	Merck	> 98.0%	
Anthrachinon	Merck	> 98.0%	
Anthron	Merck	> 98.0%	
Benzanthron	Aldrich		Reinheit technischer Grad
Benzo[b]furan	Merck	> 99.0	
p-Benzochinon	Aldrich	98%	
1-Benzothiophen	Merck	> 98.0%	
Brenzcatechin	Merck	k.A	Reag.Ph Eur
Carbazol	Merck	> 95.0%	
Chinolin	Aldrich	98%	
Cumarin	Merck	> 99.0%	
9-Cyanoanthracen	Aldrich	97%	
1-Cyanonaphthalin	Aldrich	98%	
9-Cyanophenanthren	Aldrich	97%	
Dibenzofuran	Merck	> 97.0%	
Dibenzothiophen	Aldrich	99.0+ %	weiß
Dibenzothiophensulfon	Aldrich	97%	
2,6-Dinitro-4-methylphenol	Aldrich	90%	feuchter Feststoff enthält 10 % Wasser
2,4-Dinitrophenol	Aldrich	97%	feuchter Feststoff enthält 20 % Wasser
9-Fluorenon	Merck	> 99.0%	
9-Fluorenol	Aldrich	98%	

Name	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Hydrochinon	Merck	k.A.	reinst
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	Merck	> 98.0%	
3-Hydroxy-2-naphthoesäure	Jansen	k.A.%	
2-Hydroxy-9-fluorenol	Aldrich	k.A.%	kann bis zu 20 % 2-Fluor-9-Fluorenol enthalten
2-Hydroxybiphenyl	Aldrich	> 98.0%	purum, for fluorescence
2-Hydroxycarbazol	Aldrich	97%	
2-Hydroxychinolin	Aldrich	98.0+ %	
2-Hydroxydibenzofuran	Aldrich	98%	
1-Indanon	Aldrich	99.0+ %	
Indol	Merck	> 99.0%	
Isochinolin	Aldrich	97%	
2-Methylchinolin	Aldrich	95.0+ %	
4-Methylchinolin	Aldrich	> 99.0%	
1-Methylnaphthalin	Merck	> 96.0%	
2-Methylnaphthalin	Merck	> 95.0%	
1,3-Naphthalindiol	Merck	> 98.0%	
1,5-Naphthalindiol	Merck	> 98.0%	
1,7-Naphthalindiol	Aldrich	97%	
2-Naphthalincarbonsäure	Merck	> 98.0%	
1,4-Naphthochinon	Merck	> 97.0%	
1-Naphthol	Merck	> 99.0%	
2-Naphthol	Merck	> 99%	
1,8-Naphthalinanhydrid			
1-Aminonaphthalin	Merck	> 99.0%	
5-Nitroacenaphthen	Aldrich	85%	
9-Nitroanthracen	Aldrich	97%	
Nitrobenzol	Aldrich	99.0+ %	A.C.S Reagenz
3-Nitrofluoranthen	Aldrich	90%	Reinheit technischer Grad
2-Nitrofluoren	Aldrich	98%	
1-Nitronaphthalin	Merck	> 99.0%	

<b>Name</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Bemerkung</b>
1-Nitropyren	Promochem	99.7%	LGC Promochem GmbH
9,10-Phenanthrenchinon	Aldrich	99.0+ %	
Phenanthridin	Aldrich	99.0+ %	
9-Phenanthrol	Aldrich		Reinheit technischer Grad
1-Pyrenol	Aldrich	98%	
Thiophen	Merck	> 99.0%	
Xanthon	Fluka	> 97.0%	purum, HPLC

### 13.3 Verwendete Messgeräte und Methodenparameter

Abbildung 51: Messgerätedaten

Die folgenden Tabellen geben Auskunft über die Geräteausstattung der verwendeten Messgeräte.

<b>Gerätename:</b>	1100er	
<b>Hersteller:</b>	Agilent Technologies	
<b>Gerätekomponenten:</b>	<b>Typ</b>	<b>Typ-Nr.</b>
	Degasser	G1322A
	Quatpump	G1311A
	Autosampler	G1313A
	Dioden Array Detektor	G1315A
<b>Auswerte-Software</b>	ChemStation LC 3D, Rev. A.08.03 [847], Agilent Technologies 1990-2000	
<b>Säule:</b>	Varian Polaris 100mm * 4.6µm 3u C18-A	

<b>Gerätename:</b>	Trace DSQ	
<b>Hersteller:</b>	Thermo Finnigan	
<b>Gerätekomponenten:</b>	<b>Typ</b>	<b>Typ-Nr.</b>
	Autosampler	AI/AS 3000
	Gaschromatograph	Trace GC 2000
	Massenspektrometer	MS Trace DSQ
<b>Auswerte-Software</b>	XCALIBUR™, Vers. 1.3, Thermo Finnigan 1998 - 2001	
<b>Säule:</b>	Macherey Nagel DB 5 MS, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm	

<b>Gerätename:</b>	Turbomass XL	
<b>Hersteller:</b>	Perkin Elmer	
<b>Gerätekomponenten:</b>	<b>Typ</b>	<b>Typ-Nr.</b>
	Autosampler + Gaschromatograph	Autosystem XL
	Massenspektrometer	MS Turbomass
<b>Auswerte-Software</b>	Turbomass™, Vers. 4.1, Perkin Elmer 1997	
<b>Säule:</b>	Macherey Nagel, DB 5 MS, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm	

## 13.4 Chromatographische Methoden

### 13.4.1 GC/MS Methoden

Tabelle 26: GC/MS-Methoden

Die Tabellen enthalten die verwendeten Methoden zur GC/MS-Analytik. Es wurden 2 verschiedene GC/MS Messgeräte eingesetzt.

LM : Laufmittel

t : Zeit

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>80g5m4gm310g1m</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Thermo Finnigan		
<b>Geräte-Typ :</b>	Autosampler AI/AS 3000, Trace GC 2000, MS Trace DSQ		
<b>GC-Säule :</b>	Perkin Elmer, DB 5 MS, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm		
<b>Injektor-Liner :</b>	80 mm, silanisiert mit Glaswolle		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	220 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	80	5
	4	310	1
<b>MS Programm:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	7 bis 63.5 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 300 AMU		

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>70g4m10gm280g5m25gm330g0m</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner :</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	250 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	50	3.5
	4.8	320	0.25
<b>MS Programm:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	10 bis 60 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 300 AMU		

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>70g3m5gm320g1m</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Thermo Finnigan		
<b>Geräte-Typ :</b>	Autosampler AI/AS 3000, Trace GC 2000, MS Trace DSQ		
<b>GC-Säule :</b>	Macherey Nagel, DB 5 MS, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm		
<b>Injektor-Liner :</b>	80 mm, silanisiert mit Glaswolle		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	220 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	70	3
	5	320	1
<b>MS Programm:</b>	Sim-Modus		
<b>Messzeit :</b>	6 bis 51 min		
<b>Messfenster :</b>	0.6 AMU		
<b>Massenbereich :</b>	<b>von [min]</b>	<b>M/z [AMU]</b>	<b>t<sub>dwell</sub> [ms]</b>
	6.00	66, 93	100
	6.90	89, 118	100
	9.00	77, 123	100
	11.80	89, 102, 110, 128, 134	100
	13.00	81, 102, 104, 110, 129, 132	100
	14.85	89, 115, 117, 128, 142, 143	100
	17.60	130, 158	100
	18.40	76, 118	100
	19.50	76, 115, 126, 139, 141, 143, 144, 153, 154, 168, 170, 184	100
	21.90	83, 127, 166, 173	100
	23.50	117, 145, 152, 170	100
	25.30	139, 152, 165, 180, 182, 184	100
	26.40	151, 152, 178, 179, 188	100
	27.40	126, 128, 131, 139, 151, 160, 167, 168, 179, 182, 184, 196	15
	29.50	165, 180, 194, 208	100
	31.50	101, 139, 165, 176, 187, 193, 194, 196, 202, 203, 211, 216	20
	34.00	154, 180, 183, 208	100
	34.60	165, 193	100
	36.00	167, 195	100
	38.00	114, 189, 202, 218, 228, 230	30
	40.00	217, 247	100
	43.00	126, 152	100
	47.00	138, 139, 276, 278	40

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Extraktionstest under</b>		
<b>Geräte-Hersteller:</b> <b>Geräte-Typ :</b>	Thermo Finnigan Autosampler AI/AS 3000, Trace GC 2000, MS Trace DSQ		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner:</b> <b>Injektor-Temperatur :</b> <b>Injektionsvolumen :</b>	80 mm, silanisiert mit Glaswolle 250 °C 1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml / min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	70	3
	5	320	3
<b>MS Programm:</b> <b>Messzeit :</b> <b>Messfenster :</b>	Sim-Modus 7.35 bis 51 min 0.6 AMU		
<b>Massenbereich :</b>	<b>von [min]</b>	<b>M/z [AMU]</b>	<b>t<sub>dwell</sub> [ms]</b>
	7.35	89, 118	100
	9.00	77, 123	100
	11.40	89, 102, 110, 128, 134	30
	12.70	81, 102, 104, 110, 129, 132	30
	14.25	89, 115, 117, 128, 142, 143	30
	17.00	130, 158	100
	17.80	76, 118, 146, 152	40
	19.00	76, 115, 126, 139, 141, 143, 144, 153, 154, 168, 170, 184	20
	21.00	83, 127, 166, 173	40
	23.00	117, 145, 152, 170	40
	24.90	139, 152, 165, 180, 182, 184	30
	25.70	151, 152, 178, 179, 188	30
	26.60	126, 128, 131, 139, 151, 160, 167, 168, 179, 182, 184, 196	15
	28.80	165, 180, 194, 208	40
	30.00	152, 198, 199	40
	31.20	101, 139, 152, 165, 176, 181, 187, 193, 194, 196, 202, 203, 211, 216, 223	20
	33.30	154, 180, 183, 208	40
	35.00	165, 193	100
	36.00	165, 167, 193, 195	50
	37.90	114, 189, 202, 218, 228, 230	30
	39.10	217, 247	100
	41.00	126, 167, 182, 195, 212, 252	50
	45.00	138, 139, 182, 212, 276, 278	40

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>3 ISTDs</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner :</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur</b>	250 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	- 4.8	50 320	3.5 0.25
<b>MS Programm:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	10 bis 60 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 300 AMU		

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Glaswolle</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner :</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., Glaswolle deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur</b>	250 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	- 4.8	50 320	3.5 0.25
<b>MS Programm:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	10 bis 60 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 300 AMU		

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Derivatisierungstest</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey- Nagel		
<b>Injektor-Liner :</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., mit Glaswolle, deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	250 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	100	1
	5	320	1
<b>MS Program:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	10 bis 46 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 400 AMU		

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Methode PE TMS SIM</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey- Nagel		
<b>Injektor-Liner :</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., mit Glaswolle, deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	250 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	70	3
	10	320	3
<b>MS Program:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	5 bis 28 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 400 AMU		
<b>Massenbereich :</b>	<b>von [min]</b>	<b>M/z [AMU]</b>	<b>t<sub>dwell</sub> [ms]</b>
	13.00	217, 216	100
	15.00	215	200
	16.50	244	200
	17.80	308	200

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Realproben underivatisiert</b>		
<b>Geräte-Hersteller:</b> <b>Geräte-Typ :</b>	Thermo Finnigan Autosampler AI/AS 3000, Trace GC 2000, MS Trace DSQ		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner:</b> <b>Injektor-Temperatur :</b> <b>Injektionsvolumen :</b>	80 mm, silanisiert mit Glaswolle 220 °C 1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml / min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b> - 5	<b>Temperatur [°C]</b> 70 310	<b>Haltezeit [min]</b> 3 3
<b>MS Programm:</b> <b>Messzeit :</b> <b>Messfenster :</b>	Sim-Modus 6 bis 51 min 0.6 AMU		
<b>Massenbereich :</b>	<b>von [min]</b>	<b>M/z [AMU]</b>	<b>t<sub>dwell</sub> [ms]</b>
	6.00	66, 93	100
	6.90	89, 118	100
	9.00	77, 123	100
	11.80	89, 102, 110, 128, 134	30
	13.00	81, 102, 104, 110, 129, 132	30
	14.86	89, 115, 117, 128, 142, 143	30
	17.60	130, 158	100
	18.40	76, 118, 146, 152	40
	19.50	76, 115, 126, 139, 141, 143, 144, 153, 154, 168, 170, 184	20
	21.90	83, 127, 166, 173	40
	23.50	117, 145, 152, 170	40
	25.30	139, 152, 165, 180, 182, 184	30
	26.40	151, 152, 178, 179, 188	30
	27.40	126, 128, 131, 139, 151, 160, 167, 168, 179, 182, 184, 196	15
	29.50	165, 180, 194, 208	40
	30.90	152, 198, 199	40
	31.50	101, 139, 152, 165, 176, 181, 187, 193, 194, 196, 202, 203, 211, 216, 223	20
	34.00	154, 180, 183, 208	40
	34.60	165, 193	100
	36.00	165, 167, 193, 195	50
	38.00	114, 189, 202, 218, 228, 230	30
	40.00	217, 247	100
	43.00	126, 167, 182, 195, 212, 252	50
	47.00	138, 139, 182, 212, 276, 278	40

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Extraktionstest TMS</b>		
<b>Geräte-Hersteller:</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner:</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., mit Glaswolle, deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	220 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml / min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	80	3
	20	320	0
<b>MS Programm:</b>	Sim-Modus		
<b>Messzeit :</b>	4 bis 11 min		
<b>Messfenster :</b>	0.6 AMU		
<b>Massenbereich :</b>	<b>von [min]</b>	<b>M/z [AMU]</b>	<b>t<sub>dwell</sub> [ms]</b>
	4.00	202, 239	100
	7.80	188, 229	100
	8.30	304	100
	9.10	317	100
	9.40	205	100

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Qual. Identifikation von PAK aus Castrop</b>		
<b>Geräte-Hersteller :</b>	Perkin Elmer		
<b>Geräte-Typ :</b>	GC Autosystem XL, MS Turbomass		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner :</b>	<i>PSS Glasliner, 2mm i.D., mit Glaswolle, deaktiviert</i>		
<b>Injektor-Temperatur :</b>	250 °C		
<b>Injektionsvolumen :</b>	1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml/min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Haltezeit [min]</b>
	-	60	5
	4.8	320	0
<b>MS Program:</b>	Scan-Modus		
<b>Messzeit :</b>	10 bis 46 min		
<b>Massenbereich :</b>	50 bis 400 AMU		

<b>GC/MS-Methode :</b>	<b>Realproben silyliert</b>		
<b>Geräte-Hersteller:</b> <b>Geräte-Typ :</b>	Thermo Finnigan Autosampler AI/AS 3000, Trace GC 2000, MS Trace DSQ		
<b>GC-Säule :</b>	Optima 5 Ms, 30 m x 0.25 µm x 0.25 mm, Macherey-Nagel		
<b>Injektor-Liner:</b> <b>Injektor-Temperatur :</b> <b>Injektionsvolumen :</b>	80 mm, silanisiert mit Glaswolle 220 °C 1 µl		
<b>Gas-Fluss :</b>	1 ml / min, Helium 5.0		
<b>GC-Ofen-Programm:</b>	<b>Rate [°C/min]</b> - 10	<b>Temperatur [°C]</b> 70 320	<b>Haltezeit [min]</b> 3 3
<b>MS Programm:</b> <b>Messzeit :</b> <b>Messfenster :</b>	Sim-Modus 13.3 bis 27 min 0.6 AMU		
<b>Massenbereich :</b>	<b>von [min]</b>	<b>M/z [AMU]</b>	<b>t<sub>dwell</sub> [ms]</b>
	13.30	200, 215	100
	14.20	152, 165, 188, 229, 242, 244, 254	40
	15.70	241, 256, 289, 304	100
	16.70	185, 317	20
	17.60	251, 253, 266, 268	40
	18.90	185, 317	100
	20.00	251, 253, 266, 268	40
	21.00	250, 265, 279, 294, 312, 327	30
	23.00	250, 265, 275, 290	40

### 13.4.2 HPLC DAD UV/VIS Methoden

**Tabelle 27: HPLC Methoden**

Die Tabellen enthalten die verwendeten Methoden zur HPLC-Analytik.

LM : Laufmittel                      t : Zeit

<b>HPLC-Methode :</b>	<b>79 PAKs mit HPLC</b>			
<b>Geräte-Hersteller :</b> <b>Geräte-Typ :</b>	Agilent Technologies 1100			
<b>GC-Säule :</b>	Varian Polaris 100mm * 4.6µm 3u C18-A			
<b>Injektionsvolumen :</b>	3 µl			
<b>Flussrate :</b> Laufmittel A: Laufmittel B: Laufmittel C:	1 ml/min Wasser Acetonitril 0,2 %ige Ameisensäure			
<b>HPLC-Gradient :</b>	<b>t [min]</b>	<b>LM A</b>	<b>LM B</b>	<b>LM C</b>
	0	10	80	10
	10	90	0	10
	12	90	0	10
	16	10	80	10
	18	10	80	10
<b>UV-Detektor:</b> <b>Messzeit:</b>	250 nm, 270 nm, 290 nm, 320 nm 0 bis 18 min			

## 13.5 Liste der PAKs und ihre physikalischen Eigenschaften

### Teil 1

**Tabelle 28: Auflistung der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften Teil 1**

Liste der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften ihren physikalischen Eigenschaften.

CAS : CAS Nummer                      M : Molekulargewicht    Fp :    Fließpunkt  
Formel :                      Summenformel                      Kp :    Kochpunkt

PAK Name	CAS	Formel	M [g/mol]	Fp [°C]	Kp [°C]
Acenaphthen	83-32-9	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154.21	93.4 <sup>bq)</sup>	279.0 <sup>bq)</sup>
1,2-Acenaphthenchinon	82-86-0	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	182.18	261.0 <sup>bq)</sup>	350.3 <sup>e)</sup>
1-Acenaphthenol	6306-07-6	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	170.21	131.4 <sup>e)</sup>	368.6 <sup>e)</sup>
Acenaphthylen	208-96-8	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152.21	92.5 <sup>bq)</sup>	280.0 <sup>bq)</sup>
Acridin	260-94-6	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179.22	108.0 <sup>bq)</sup>	345.5 <sup>bq)</sup>
9 (10 H)-Acridinon	578-95-0	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N O	195.22	368.6 <sup>e)</sup>	131.4 <sup>e)</sup>
1-Aminoanthracen	610-49-1	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	193.25	116.0 <sup>bq)</sup>	370.9 <sup>e)</sup>
1-Aminonaphthalin	134-32-7	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	143.19	49.2 <sup>bq)</sup>	300.8 <sup>bq)</sup>
Anilin	62-53-3	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93.13	-6.2 <sup>bq)</sup>	184.1 <sup>bq)</sup>
Anthracen	120-12-7	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	215.0 <sup>bq)</sup>	339.9 <sup>bq)</sup>
9-Anthracencarbonsäure	723-62-6	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	222.25	217.0 <sup>bq)</sup>	410.7 <sup>e)</sup>
Anthrachinon	84-65-1	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	208.22	286.0 <sup>bq)</sup>	377.0 <sup>bq)</sup>
Anthron	90-44-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O	194.24	155.0 <sup>bq)</sup>	330.1 <sup>e)</sup>
Benzanthron	82-05-3	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	230.27	170.0 <sup>bq)</sup>	403.2 <sup>e)</sup>
Benzo[a]anthracen	56-55-3	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.30	84.0 <sup>bq)</sup>	437.6 <sup>bq)</sup>
Benzo[a]pyren	50-32-8	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	176.5 <sup>bq)</sup>	495.0 <sup>g)</sup>
Benzo[b]fluoranthen	205-99-2	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	168.0 <sup>bq)</sup>	442.8 <sup>e)</sup>
Benzo[b]furan	271-89-6	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	118.14	< -18 <sup>bq)</sup>	174.0 <sup>bq)</sup>
Benzo[ghi]perylen	191-24-2	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	278.0 <sup>bq)</sup>	> 500 <sup>bq)</sup>
Benzo[k]fluoranthen	207-08-9	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252.32	217.0 <sup>bq)</sup>	480.0 <sup>bq)</sup>
p-Benzochinon	106-51-4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	108.10	115.5 <sup>bq)</sup>	218.1 <sup>e)</sup>
1-Benzothiophen	95-15-8	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	134.20	32.0 <sup>bq)</sup>	221.0 <sup>bq)</sup>
Brenzcatechin	120-80-9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.11	105.0 <sup>bq)</sup>	245.0 <sup>bq)</sup>
Carbazol	86-74-8	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N	167.21	246.2 <sup>bq)</sup>	354.7 <sup>bq)</sup>
Chinolin	91-22-5	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	129.16	-14.8 <sup>bq)</sup>	237.1 <sup>bq)</sup>
Chrysen	218-01-9	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228.29	258.2 <sup>bq)</sup>	448.0 <sup>bq)</sup>
Cumarin	91-64-5	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	146.15	71.0 <sup>bq)</sup>	301.7 <sup>bq)</sup>
9-Cyanoanthracen	1210-12-4	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	203.24	175.0 <sup>bq)</sup>	375.1 <sup>e)</sup>
1-Cyanonaphthalin	86-53-3	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N	153.18	37.5 <sup>bq)</sup>	299.0 <sup>bq)</sup>
9-Cyanophenanthren	2510-55-6	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	203.24	126.1 <sup>e)</sup>	375.1 <sup>e)</sup>
Dibenzo[a,h]anthracen	53-70-3	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278.35	269.5 <sup>bq)</sup>	524.0 <sup>bq)</sup>
Dibenzofuran	132-64-9	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	168.20	86.5 <sup>bq)</sup>	287.0 <sup>bq)</sup>

Liste der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften ihren physikalischen Eigenschaften.

CAS : CAS Nummer M : Molekulargewicht Fp : Fließpunkt

Formel : Summenformel Kp : Kochpunkt

PAK Name	CAS	Formel	M [g/mol]	Fp [°C]	Kp [°C]
Dibenzothiophen	132-65-0	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S	184.26	97.0 <sup>bq)</sup>	332.5 <sup>bq)</sup>
Dibenzothiophensulfon	1016-05-3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S	216.26	129.5 <sup>e)</sup>	369.1 <sup>e)</sup>
2,6-Dinitro-4-methylphenol	534-52-1	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	198.14	86.6 <sup>bq)</sup>	378.0 <sup>bq)</sup>
2,4-Dinitrophenol	51-28-5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	184.11	115.5 <sup>bq)</sup>	332.1 <sup>e)</sup>
Fluoranthren	206-44-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	107.8 <sup>bq)</sup>	384.0 <sup>bq)</sup>
Fluoren	86-73-7	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166.22	114.8 <sup>bq)</sup>	295.0 <sup>bq)</sup>
9-Fluorenon	486-25-9	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O	180.21	84.0 <sup>bq)</sup>	341.5 <sup>bq)</sup>
9-Fluorenol	1689-64-1	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	182.22	154 <sup>e)</sup>	335.5 <sup>e)</sup>
Hydrochinon	123-31-9	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	110.11	172.3 <sup>bq)</sup>	287.0 <sup>bq)</sup>
1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure	86-48-6	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	188.18	195.0 <sup>bq)</sup>	374.7 <sup>e)</sup>
3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure	92-70-6	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	188.18	222.5 <sup>bq)</sup>	374.7 <sup>e)</sup>
2-Hydroxy-9-fluorenon	6949-73-1	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	196.21	205.0 <sup>e)</sup>	367.1 <sup>e)</sup>
2-Hydroxybiphenyl	90-43-7	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	170.21	59.0 <sup>bq)</sup>	286.0 <sup>bq)</sup>
2-Hydroxycarbazol	86-79-3	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N O	183.21	129.1 <sup>e)</sup>	353.1 <sup>e)</sup>
2-Hydroxychinolin	59-31-4	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N O	145.16	199.5 <sup>bq)</sup>	332.9 <sup>e)</sup>
2-Hydroxydibenzofuran	86-77-1	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	184.20	111.8 <sup>e)</sup>	337.3 <sup>e)</sup>
1-Indanon	83-33-0	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	132.16	42.0 <sup>bq)</sup>	243.0 <sup>bq)</sup>
Indeno[1,2,3-cd]pyren	193-39-5	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276.34	163.6 <sup>bq)</sup>	536.0 <sup>bq)</sup>
Indol	120-72-9	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	117.15	52.5 <sup>bq)</sup>	254.0 <sup>bq)</sup>
Isochinolin	119-65-3	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N	129.16	26.5 <sup>bq)</sup>	243.2 <sup>bq)</sup>
2-Methylchinolin	91-63-4	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	143.19	-1.5 <sup>bq)</sup>	246.5 <sup>bq)</sup>
4-Methylchinolin	491-35-0	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	143.19	9.5 <sup>bq)</sup>	262.0 <sup>bq)</sup>
1-Methylnaphthalin	90-12-0	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.20	-30.4 <sup>bq)</sup>	244.7 <sup>bq)</sup>
2-Methylnaphthalin	91-57-6	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142.20	34.4 <sup>bq)</sup>	241.1 <sup>bq)</sup>
Naphthalin	91-20-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.17	80.2 <sup>bq)</sup>	217.9 <sup>bq)</sup>
1,3-Naphthalindiol	132-86-5	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	160.17	123.5 <sup>bq)</sup>	
1,5-Naphthalindiol	83-56-7	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	160.17	262.0 <sup>bq)</sup>	325.9 <sup>e)</sup>
1,7-Naphthalindiol	575-38-2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	160.17	180.5 <sup>bq)</sup>	325.9 <sup>e)</sup>
2-Naphthalincarbonsäure	93-09-4	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	172.18	185.5 <sup>bq)</sup>	>300 <sup>bq)</sup>
1,8-Naphthalinanhydrid	81-84-5	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	198.18	270.0 <sup>bq)</sup>	342.1 <sup>e)</sup>
1,4-Naphthochinon	130-15-4	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	158.16	128.5 <sup>bq)</sup>	301.2 <sup>e)</sup>
1-Naphthol	90-15-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144.17	95.0 <sup>bq)</sup>	288.0 <sup>bq)</sup>
2-Naphthol	135-19-3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O	144.17	123.0 <sup>bq)</sup>	285.0 <sup>bq)</sup>
5-Nitroacenaphthen	602-87-9	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>	199.21	100.5 <sup>bq)</sup>	340.4 <sup>e)</sup>
9-Nitroanthracen	602-60-8	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>	223.23	146.0 <sup>bq)</sup>	275.0 <sup>bs)</sup>
Nitrobenzol	98-95-3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N O <sub>2</sub>	123.11	5.7 <sup>bq)</sup>	210.8 <sup>bq)</sup>

Liste der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften ihren physikalischen Eigenschaften.

CAS : CAS Nummer                      M : Molekulargewicht    Fp :    Fließpunkt

Formel :                      Summenformel                      Kp :    Kochpunkt

PAK Name	CAS	Formel	M [g/mol]	Fp [°C]	Kp [°C]
3-Nitrofluoranthren	892-21-7	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>	247.26	170.6 <sup>e)</sup>	427.5 <sup>e)</sup>
2-Nitrofluoren	607-57-8	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>	211.22	157.0 <sup>bq)</sup>	355.2 <sup>e)</sup>
1-Nitronaphthalin	86-57-7	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N O <sub>2</sub>	173.17	61.0 <sup>bq)</sup>	304.0 <sup>bq)</sup>
1-Nitropyren	5522-43-0	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N O <sub>2</sub>	247.26	155 <sup>bq)</sup>	427.5 <sup>e)</sup>
Phenanthren	85-01-8	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178.23	99.2 <sup>bq)</sup>	340.0 <sup>bq)</sup>
9,10-Phenanthrenchinon	84-11-7	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	208.22	209.0 <sup>bq)</sup>	360.0 <sup>bq)</sup>
Phenanthridin	229-87-8	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	179.22	107.4 <sup>bq)</sup>	349.0 <sup>bq)</sup>
9-Phenanthrol	484-17-3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O	194.23	121.4 <sup>e)</sup>	363.1 <sup>e)</sup>
Pyren	129-00-0	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.26	151.2 <sup>bq)</sup>	404.0 <sup>bq)</sup>
1-Pyrenol	5315-79-7	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	218.26	180.0 <sup>bq)</sup>	406.7 <sup>e)</sup>
Thiophen	110-02-1	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84.14	-39.4 <sup>bq)</sup>	84.0 <sup>bq)</sup>
Xanthon	90-47-1	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	197.22	174.0 <sup>bq)</sup>	351.0 <sup>bq)</sup>

## Teil 2

**Tabelle 29: Auflistung der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften Teil 2**

Liste der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften.

$P_D$  : Dampfdruck                       $\log K_{OW}$  : logarithmierte Octanol-Wasser-

Verteilungskoeffizienten

HK : Henry Konstante

$L_{\text{wasser}}$  : Wasserlöslichkeit

$pK_S$  : Dissoziationskonstante

PAK Name	$L_{\text{Wasser}}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	P [mm Hg]	HK [ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ]	$pK_S$	$\log K_{OW}$
Acenaphthen	3.90E+03 <sup>bn)</sup>	2.50E-03 <sup>w)</sup>	1.86E+01 <sup>p)</sup>		3.92 <sup>ak)</sup>
1,2-Acenaphthenchinon	9.01E+04 <sup>bg)</sup>	1.57E-05 <sup>bj)</sup>	3.47E-04 <sup>bd)</sup>		1.95 <sup>ak)</sup>
1-Acenaphthenol	2.68E+05 <sup>l)</sup>	4.20E-06 <sup>a)</sup>	1.04E-03 <sup>b)</sup>		2.61 <sup>aw)</sup>
Acenaphthylen	1.61E+04 <sup>cn)</sup>	9.12E-04 <sup>w)</sup>	1.16E+01 <sup>ck)</sup>		3.94 <sup>ak)</sup>
Acridin	3.84E+04 <sup>r)</sup>	1.35E-04 <sup>bp)</sup>	4.02E-02 <sup>bq)</sup>	5.45 <sup>bn)</sup>	3.40 <sup>ak)</sup>
9 (10 H)-Acridinon	1.61E+04 <sup>l)</sup>	3.22E-05 <sup>a)</sup>	7.08E-07 <sup>b)</sup>		2.84 <sup>aw)</sup>
1-Aminoanthracen	2.59E+03 <sup>bg)</sup>	4.05E-06 <sup>bj)</sup>	1.83E-03 <sup>bd)</sup>	4.10 <sup>bn)</sup>	3.69 <sup>ag)</sup>
Anilin	3.60E+07 <sup>cn)</sup>	4.90E-01 <sup>ab)</sup>	2.05E-01 <sup>ao)</sup>	4.60 <sup>bo)</sup>	0.90 <sup>ak)</sup>
Anthracen	4.34E+01 <sup>bb)</sup>	2.67E-06 <sup>bu)</sup>	5.63E+00 <sup>k)</sup>		4.45 <sup>ak)</sup>
9-Anthracencarbonsäure	8.50E+04 <sup>cn)</sup>	2.22E-07 <sup>bj)</sup>	1.04E-04 <sup>bd)</sup>	3.65 <sup>at)</sup>	3.85 <sup>ak)</sup>
Anthrachinon	1.35E+03 <sup>cn)</sup>	1.16E-07 <sup>by)</sup>	2.38E-03 <sup>cg)</sup>	7.40 <sup>cp)</sup>	3.39 <sup>ak)</sup>
Anthron	4.60E+03 <sup>bg)</sup>	1.83E-05 <sup>bj)</sup>	7.96E-02 <sup>bd)</sup>		3.66 <sup>ak)</sup>
Benzanthron	2.40E+02 <sup>bg)</sup>	2.21E-07 <sup>bk)</sup>	6.70E-03 <sup>bd)</sup>		4.81 <sup>yl)</sup>
Benzo[a]anthracen	9.40E+00 <sup>ba)</sup>	1.90E-06 <sup>o)</sup>	1.22E+00 <sup>p)</sup>		5.76 <sup>cj)</sup>
Benzo[a]pyren	1.62E+00 <sup>bb)</sup>	5.49E-09 <sup>bi)</sup>	4.63E-02 <sup>cd)</sup>		6.13 <sup>ae)</sup>
Benzo[b]fluoranthen	1.50E+00 <sup>cn)</sup>	5.00E-07 <sup>aa)</sup>	6.66E-02 <sup>cd)</sup>		5.78 <sup>cj)</sup>
Benzo[b]furan	6.78E+05 <sup>bg)</sup>	4.40E-01 <sup>x)</sup>	1.02E+01 <sup>bd)</sup>		2.67 <sup>ak)</sup>
Benzo[ghi]perylen	2.60E-01 <sup>cn)</sup>	1.00E-10 <sup>av)</sup>	3.35E-02 <sup>cd)</sup>		6.63 <sup>ak)</sup>
Benzo[k]fluoranthen	8.00E-01 <sup>bm)</sup>	9.65E-10 <sup>bi)</sup>	5.92E-02 <sup>cd)</sup>		6.11 <sup>ae)</sup>
p-Benzochinon	1.11E+07 <sup>cn)</sup>	9.00E-02 <sup>ab)</sup>	4.85E+01 <sup>cg)</sup>		0.20 <sup>ak)</sup>
1-Benzothiophen	1.30E+05 <sup>bi)</sup>	2.38E-01 <sup>ad)</sup>	2.90E+01 <sup>bd)</sup>		3.12 <sup>ak)</sup>
Brenzcatechin	4.61E+08 <sup>cn)</sup>	3.66E-03 <sup>v)</sup>	3.18E-04 <sup>cg)</sup>	9.45 <sup>bx)</sup>	0.88 <sup>ak)</sup>
Carbazol	1.80E+03 <sup>l)</sup>	7.50E-07 <sup>v)</sup>	8.76E-03 <sup>bd)</sup>	-3.00 <sup>cb)</sup>	3.72 <sup>ak)</sup>
Chinolin	6.11E+06 <sup>cb)</sup>	6.00E-02 <sup>ac)</sup>	1.69E-01 <sup>cg)</sup>	4.90 <sup>cm)</sup>	2.03 <sup>ak)</sup>
Chrysen	2.00E+00 <sup>bn)</sup>	6.23E-09 <sup>an)</sup>	5.31E-01 <sup>p)</sup>		5.81 <sup>ae)</sup>
Cumarin	1.90E+06 <sup>cn)</sup>	9.80E-04 <sup>bp)</sup>	7.04E-01 <sup>bd)</sup>		1.39 <sup>ak)</sup>
9-Cyanoanthracen	4.09E+02 <sup>bg)</sup>	3.26E-06 <sup>bj)</sup>	5.03E-02 <sup>bd)</sup>		4.26 <sup>ak)</sup>

Liste der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften.

$P_D$  : Dampfdruck                       $\log K_{OW}$  : logarithmierte Octanol-Wasser-

Verteilungskoeffizienten

HK : Henry Konstante

$L_{Wasser}$  : Wasserlöslichkeit

$pK_S$  : Dissoziationskonstante

PAK Name	$L_{Wasser}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	P [mm Hg]	HK [ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ]	pKs	$\log K_{OW}$
1-Cyanonaphthalin	1.37E+04 <sup>f)</sup>	1.23E-03 <sup>a)</sup>	5.15E-01 <sup>b)</sup>		2.72 <sup>bf)</sup>
9-Cyanophenanthren	3.23E+02 <sup>f)</sup>	3.26E-06 <sup>d)</sup>	5.03E-02 <sup>b)</sup>		3.89 <sup>c)</sup>
Dibenzo[a,h]anthracen	2.49E+00 <sup>ai)</sup>	1.00E-10 <sup>ca)</sup>	1.25E-02 <sup>bd)</sup>		6.75 <sup>bf)</sup>
Dibenzofuran	3.10E+03 <sup>ax)</sup>	2.48E-03 <sup>z)</sup>	2.16E+01 <sup>cg)</sup>		4.12 <sup>ak)</sup>
Dibenzothiophen	1.47E+03 <sup>ai)</sup>	2.05E-04 <sup>x)</sup>	3.42E+00 <sup>cg)</sup>		4.38 <sup>ak)</sup>
Dibenzothiophensulfon	3.65E+03 <sup>f)</sup>	8.62E-06 <sup>d)</sup>	8.81E-03 <sup>b)</sup>		2.61 <sup>c)</sup>
2,6-Dinitro-4-methylphenol	1.98E+05 <sup>bw)</sup>	1.06E-04 <sup>ap)</sup>	1.45E-01 <sup>ck)</sup>	4.31 <sup>bw)</sup>	2.12 <sup>ak)</sup>
2,4-Dinitrophenol	2.79E+06 <sup>bw)</sup>	3.90E-04 <sup>bw)</sup>	8.71E-03 <sup>cf)</sup>	4.09 <sup>bk)</sup>	1.67 <sup>ak)</sup>
Fluoranthren	2.60E+02 <sup>ay)</sup>	9.22E-06 <sup>bz)</sup>	8.98E-01 <sup>cd)</sup>		5.16 <sup>ak)</sup>
Fluoren	1.89E+03 <sup>cl)</sup>	8.42E-03 <sup>v)</sup>	9.75E+00 <sup>bz)</sup>		4.18 <sup>ak)</sup>
9-Fluorenon	2.53E+04 <sup>bg)</sup>	5.72E-05 <sup>bj)</sup>	6.86E-02 <sup>be)</sup>		3.58 <sup>ak)</sup>
9-Fluorenonol	1.31E+05 <sup>f)</sup>	3.03E-05 <sup>d)</sup>	6.20E-04 <sup>b)</sup>		2.71 <sup>aw)</sup>
Hydrochinon	7.20E+07 <sup>aj)</sup>	2.40E-05 <sup>ad)</sup>	4.79E-06 <sup>cg)</sup>		0.59 <sup>ak)</sup>
1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure	8.77E+04 <sup>f)</sup>	1.43E-07 <sup>d)</sup>	1.41E-04 <sup>b)</sup>		3.42 <sup>bf)</sup>
3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure	4.74E+05 <sup>bg)</sup>	5.45E-07 <sup>bj)</sup>	1.41E-04 <sup>bd)</sup>	2.79 <sup>bx)</sup>	3.05 <sup>bt)</sup>
2-Hydroxy-9-fluorenon	7.14E+04 <sup>f)</sup>	1.58E-07 <sup>e)</sup>	7.12E-06 <sup>b)</sup>		3.07 <sup>c)</sup>
2-Hydroxybiphenyl	7.00E+05 <sup>ce)</sup>	2.00E-03 <sup>au)</sup>	1.06E-01 <sup>cg)</sup>	9.97 <sup>bk)</sup>	3.09 <sup>ak)</sup>
2-Hydroxycarbazol	4.39E+04 <sup>f)</sup>	2.66E-06 <sup>d)</sup>	3.86E-06 <sup>b)</sup>		2.46 <sup>aw)</sup>
2-Hydroxychinolin	1.05E+06 <sup>cn)</sup>	4.47E-05 <sup>bj)</sup>	6.71E-05 <sup>bd)</sup>		1.26 <sup>ak)</sup>
2-Hydroxydibenzofuran	6.92E+04 <sup>f)</sup>	1.05E-05 <sup>d)</sup>	4.33E-04 <sup>b)</sup>		3.57 <sup>aw)</sup>
1-Indanon	1.93E+06 <sup>f)</sup>	2.67E-02 <sup>e)</sup>	4.83E-01 <sup>b)</sup>		2.11 <sup>bf)</sup>
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1.90E-01 <sup>bl)</sup>	1.25E-10 <sup>bj)</sup>	3.53E-02 <sup>cd)</sup>		6.70 <sup>bf)</sup>
Indol	3.56E+06 <sup>cn)</sup>	1.22E-02 <sup>co)</sup>	5.35E-02 <sup>cg)</sup>	-2.40 <sup>i)</sup>	2.14 <sup>ak)</sup>
Isochinolin	4.52E+06 <sup>bl)</sup>	7.00E-02 <sup>co)</sup>	6.97E-02 <sup>bd)</sup>	5.42 <sup>bn)</sup>	2.08 <sup>ak)</sup>
2-Methylchinolin	4.99E+05 <sup>bg)</sup>	9.46E-03 <sup>ac)</sup>	7.70E-02 <sup>bd)</sup>	5.71 <sup>bn)</sup>	2.59 <sup>ak)</sup>
4-Methylchinolin	4.79E+05 <sup>bg)</sup>	6.37E-03 <sup>ci)</sup>	7.70E-02 <sup>bd)</sup>	5.67 <sup>bn)</sup>	2.61 <sup>ak)</sup>

Liste der verwendeten PAKs mit ihren physikalischen Eigenschaften.

$P_D$  : Dampfdruck                       $\log K_{OW}$  : logarithmierte Octanol-Wasser-

Verteilungskoeffizienten

HK : Henry Konstante

$L_{Wasser}$  : Wasserlöslichkeit

$pK_S$  : Dissoziationskonstante

PAK Name	$L_{Wasser}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	P [mm Hg]	HK [ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ]	pKs	log Kow
1-Methylnaphthalin	2.58E+04 <sup>cn)</sup>	6.70E-02 <sup>az)</sup>	5.21E+01 <sup>m)</sup>		3.87 <sup>ak)</sup>
2-Methylnaphthalin	2.46E+04 <sup>cn)</sup>	5.50E-02 <sup>aq)</sup>	5.25E+01 <sup>m)</sup>		3.86 <sup>ak)</sup>
Naphthalin	3.10E+04 <sup>bl)</sup>	8.50E-02 <sup>n)</sup>	4.46E+01 <sup>bz)</sup>		3.30 <sup>ak)</sup>
1,3-Naphthalindiol	1.80E+06 <sup>ar)</sup>	7.15E-07 <sup>bj)</sup>	5.69E-08 <sup>bd)</sup>		1.97 <sup>ak)</sup>
1,5-Naphthalindiol	1.65E+05 <sup>as)</sup>	7.15E-06 <sup>bj)</sup>	5.76E-07 <sup>bd)</sup>		1.94 <sup>ak)</sup>
1,7-Naphthalindiol	5.73E+06 <sup>bg)</sup>	7.15E-06 <sup>bj)</sup>	5.77E-07 <sup>bd)</sup>		1.94 <sup>ak)</sup>
2-Naphthalincarbonsäure	4.70E+04 <sup>y)</sup>	6.63E-06 <sup>bp)</sup>	1.07E-03 <sup>bd)</sup>	4.17 <sup>at)</sup>	3.28 <sup>ak)</sup>
1,8-Naphthalinanhydrid	1.00E+03 <sup>bg)</sup>	4.12E-07 <sup>bj)</sup>	6.27E-02 <sup>be)</sup>		3.24 <sup>bf)</sup>
1,4-Naphthochinon	6.68E+05 <sup>bg)</sup>	1.80E-04 <sup>bj)</sup>	2.00E-04 <sup>bd)</sup>		1.71 <sup>ak)</sup>
1-Naphthol	8.66E+05 <sup>al)</sup>	2.74E-04 <sup>ap)</sup>	5.78E-03 <sup>n)</sup>	9.34 <sup>bx)</sup>	2.85 <sup>ak)</sup>
2-Naphthol	7.55E+05 <sup>cn)</sup>	3.20E-04 <sup>v)</sup>	2.78E-03 <sup>n)</sup>	9.51 <sup>t)</sup>	2.70 <sup>ak)</sup>
1-Aminonaphthalin	1.70E+06 <sup>af)</sup>	4.18E-03 <sup>x)</sup>	1.12E-02 <sup>n)</sup>	3.92 <sup>cm)</sup>	2.25 <sup>ak)</sup>
5-Nitroacenaphthen	9.10E+02 <sup>ai)</sup>	2.65E-05 <sup>bj)</sup>	1.12E-01 <sup>bd)</sup>		3.85 <sup>ag)</sup>
9-Nitroanthracen	1.14E+02 <sup>ai)</sup>	1.35E-06 <sup>bj)</sup>	2.06E-02 <sup>bd)</sup>		4.78 <sup>ai)</sup>
Nitrobenzol	2.09E+06 <sup>q)</sup>	2.45E-01 <sup>ab)</sup>	2.43E+00 <sup>ck)</sup>		1.85 <sup>ak)</sup>
3-Nitrofluoranthren	1.95E+01 <sup>ai)</sup>	1.33E-07 <sup>d)</sup>	3.31E-03 <sup>b)</sup>		4.75 <sup>ak)</sup>
2-Nitrofluoren	2.16E+02 <sup>ai)</sup>	9.54E-06 <sup>bj)</sup>	6.69E-02 <sup>bd)</sup>		3.37 <sup>ai)</sup>
1-Nitronaphthalin	9.18E+03 <sup>ai)</sup>	4.80E-04 <sup>l)</sup>	1.78E-01 <sup>m)</sup>		3.19 <sup>ak)</sup>
1-Nitropyren	1.18E+01 <sup>ai)</sup>	5.52E-08 <sup>bj)</sup>	3.31E-03 <sup>bd)</sup>		5.06 <sup>uj)</sup>
Phenanthren	1.15E+03 <sup>bv)</sup>	1.12E-04 <sup>bu)</sup>	4.29E+00 <sup>p)</sup>		4.46 <sup>ak)</sup>
9,10-Phenanthrenchinon	7.50E+03 <sup>s)</sup>	2.33E-06 <sup>bj)</sup>	2.74E-04 <sup>bd)</sup>		2.52 <sup>ak)</sup>
Phenanthridin	3.00E+05 <sup>cn)</sup>	2.08E-05 <sup>bc)</sup>	1.63E-03 <sup>cg)</sup>	4.61 <sup>bn)</sup>	3.48 <sup>ak)</sup>
9-Phenanthrol	2.97E+04 <sup>l)</sup>	1.43E-05 <sup>d)</sup>	5.41E-04 <sup>b)</sup>		3.86 <sup>aw)</sup>
Pyren	1.35E+02 <sup>bn)</sup>	4.50E-06 <sup>cc)</sup>	1.21E+00 <sup>bz)</sup>		4.88 <sup>ak)</sup>
1-Pyrenol	2.78E+03 <sup>l)</sup>	4.83E-09 <sup>bj)</sup>	8.75E-05 <sup>b)</sup>		4.45 <sup>aw)</sup>
Thiophen	3.01E+06 <sup>cn)</sup>	7.97E+01 <sup>v)</sup>	2.96E-03 <sup>cg)</sup>		1.81 <sup>ak)</sup>
Xanthon	4.52E+03 <sup>bg)</sup>	5.85E-05 <sup>bj)</sup>	1.96E-02 <sup>bd)</sup>		3.39 <sup>ak)</sup>

## Quellennachweis für die physikalischen Konstanten der PAKs

Syrres : Die Daten für 'Syrres' sind einer Internet-Datenbank mit der Adresse <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm> entnommen worden.

CAS : Chemical Abstract Service

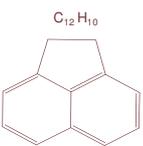
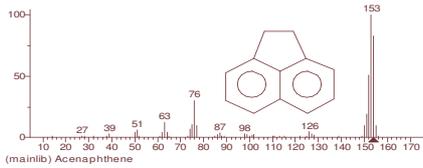
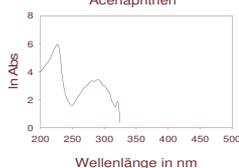
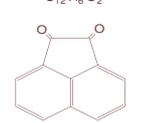
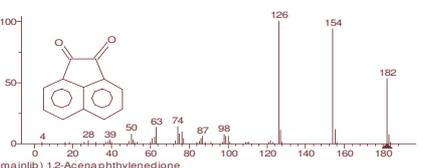
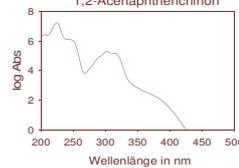
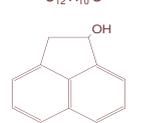
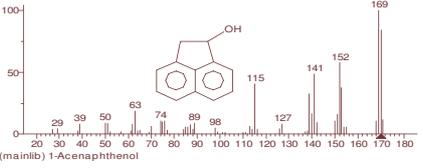
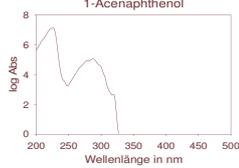
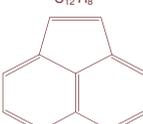
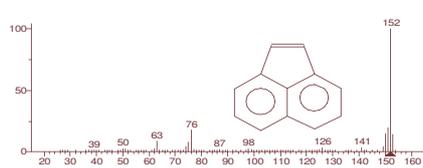
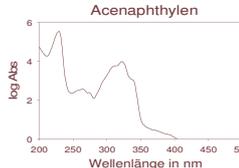
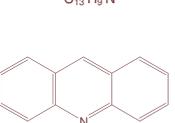
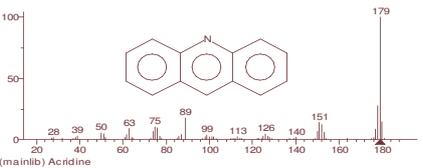
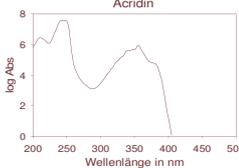
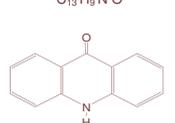
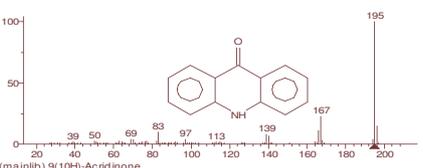
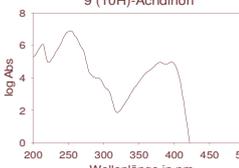
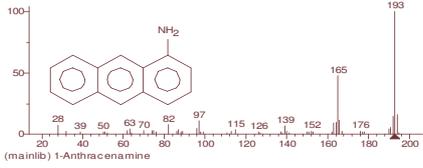
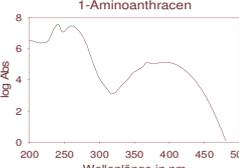
Literatur-Kürzel	Herkunft	Originalquelle
a)	CAS	Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software Solaris V4.67 (© 1994-2004 ACD/Labs)
b)	EPI Suite	Bond Estimation Method, HENRYWIN, v3.10, 2000 U.S. EPA
c)	EPI Suite	EPI Suite; KOWWIN, v.167, 2000 U.S. EPA
d)	EPI Suite	Mackay Method, MPBPWIN, v1.41, 2000 U.S. EPA
e)	EPI Suite	MPBPWIN v1.41, 2000 U.S. EPA
f)	EPI Suite	WATERNT™, v 1.01, 2000 U.S. EPA
g)		Merck Index 13
h)	Syrres	Abraham, MH et al.; 1994
i)	Syrres	Adler, TK & Albert, A; 1963
j)	Syrres	Ainsworth, CC et al.; 1989
k)	Syrres	Alaee, M et al.; 1996
l)	Syrres	Aldrich; 1988
m)	Syrres	Altschuh, J et al.; 1999
n)	Syrres	Ambrose, D et al.; 1975C
o)	Syrres	Atkinson, R ; 1990A
p)	Syrres	Bamford, HA et al.; 1999
q)	Syrres	Banerjee, S et al, 1980
r)	Syrres	Banwart, WL et al.; 1982
s)	Syrres	Beilstein
t)	Syrres	Bhattacharyya, D et al.; 1986
u)	Syrres	Biobyte; 1995
v)	Syrres	Boublik, T et al.; 1984
w)	Syrres	Boyd, RH et al.; 1965
x)	Syrres	Chao, J et al.; 1983
y)	Syrres	Chem Inspect Test Inst, 1992
z)	Syrres	Chirico, RD et al.; 1990
aa)	Syrres	Coover, MP & Sims, R; 1987
ab)	Syrres	Daubert, TE & Danner, RP; 1985

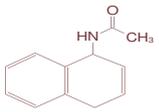
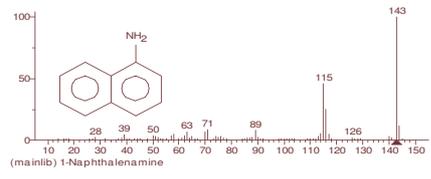
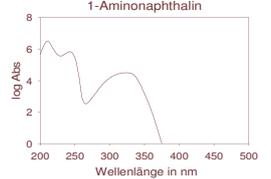
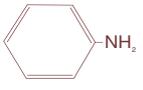
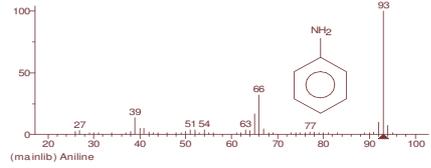
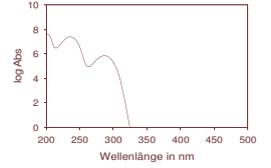
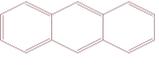
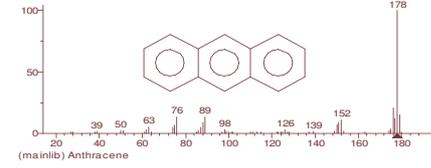
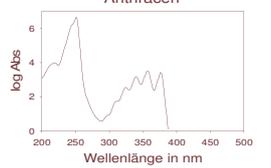
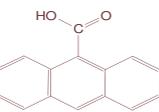
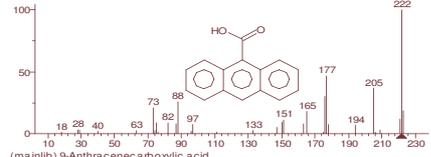
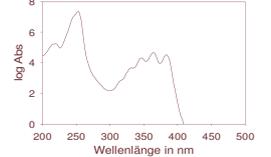
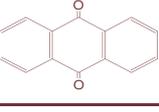
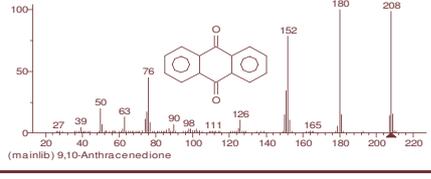
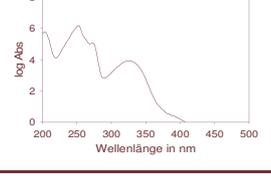
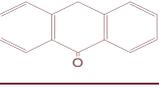
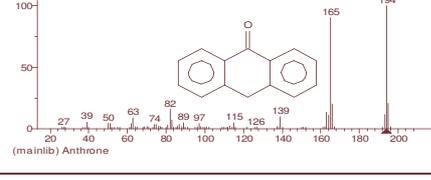
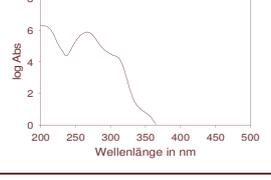
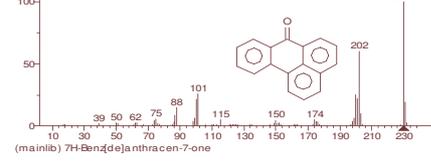
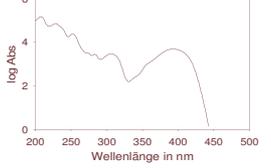
<b>Literatur-Kürzel</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Originalquelle</b>
ac)	Syrres	Daubert, TE & Danner, RP; 1989
ad)	Syrres	Daubert, TE & Danner, RP; 1991
ae)	Syrres	De Maagd, PG et al.; 1998
af)	Syrres	Debnath, AK & Hansch, C; 1992
ag)	Syrres	Debnath, AK et al.; 1992
ah)	Syrres	Dragun, J & Helling, CS; 1985
ai)	Syrres	Gang, Y & Xiaobai, XU; 1992
aj)	Syrres	Granger, FS & Nelson, JM; 1921
ak)	Syrres	Hansch, C et al.; 1995
al)	Syrres	Hassett; JJ et al.; 1980
am)	Syrres	Helweg, C et al.; 1997A
an)	Syrres	Hoyer, H & Peperle, W; 1958
ao)	Syrres	Jayasinghe, DS et al.; 1992
ap)	Syrres	Jordan, TE; 1954
aq)	Syrres	Karyakin, NV et al.; 1968
ar)	Syrres	Koren, Yi et al; 1980
as)	Syrres	Korenman; Yi et al.; 1980
at)	Syrres	Kortum, G et al.; 1961
au)	Syrres	Kundel, H et al.; 1975
av)	Syrres	Lee, WMG et al.; 1993
aw)	Syrres	LOGKOW v1.66 FRAGMENT DESCRIPTION
ax)	Syrres	Lu, PY et al.; 1978
ay)	Mackay, D & Shiu, WY; 1977	
az)	Syrres	Macknick, AB & Prausnitz, JM; 1979
ba)	Syrres	May, WE et al.; 1978
bb)	Syrres	May, WE et al.; 1983
bc)	Syrres	MC Eachern, DM et al.; 1975
bd)	Syrres	Meylan, WM & Howard, PH; 1991
be)	Syrres	Meylan, WM & Howard, PH; 1993
bf)	Syrres	Meylan, WM & Howard, PH; 1995
bg)	Syrres	Meylan, WM et al. 1996
bh)	Syrres	Miller, MM et al.; 1985
bi)	Syrres	Murray, JJ et al.; 1974

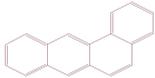
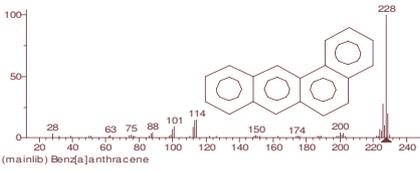
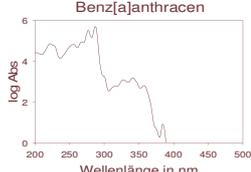
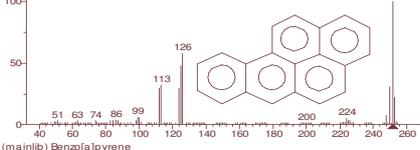
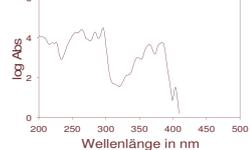
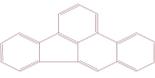
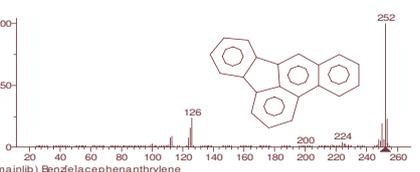
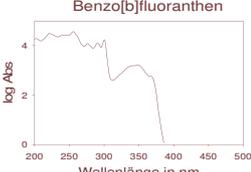
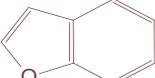
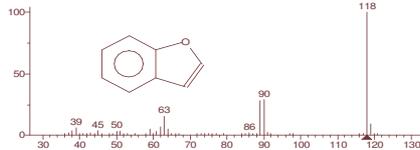
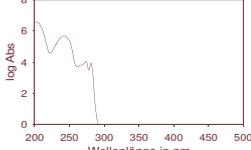
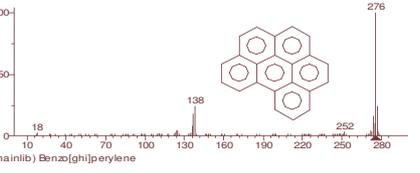
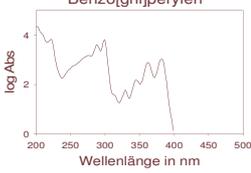
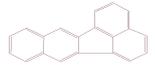
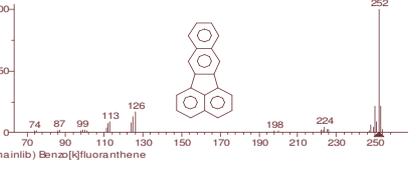
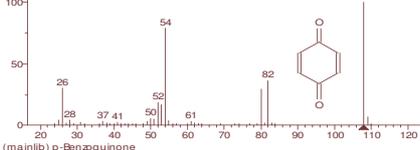
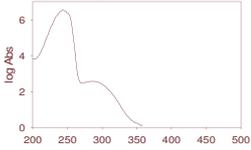
<b>Literatur-Kürzel</b>	<b>Herkunft</b>	<b>Originalquelle</b>
bj)	Syrres	Neely, WB & Blau, GE; 1985
bk)	Syrres	Neely, WB & Blau, GE; 1986
bl)	Syrres	Pearlman, RS et al.; 1984
bm)	Syrres	Pearlman, RS; Journal of Physical and Chemical Reference Data -- April 1984 -- Volume 13, Issue 2, pp. 555-562
bn)	Syrres	Perrin, DD; 1965
bo)	Syrres	Perrin, DD; 1972
bp)	Syrres	Perry, RH & Green, D; 1984
bq)	Syrres	PhysProp
bs)	Syrres	PhysProp; 17 mm Hg
bt)	Syrres	Sangster; 1993
bu)	Syrres	Scala, AJ & Banerjee, S; 1982
bv)	Syrres	Schwarz, FP; 1977
bw)	Syrres	Schwarzenbach, RP et al; 1988
bx)	Syrres	Serjeant, EP & Dempsey, B 1979
by)	Syrres	Shimizu, T et al.; 1987
bz)	Syrres	Shiu, WY & Mackay, D; 1997
ca)	Syrres	Sims, RC & Overcash, MR; 1983
cb)	Syrres	Smith, JH et al. 1978
cc)	Syrres	Sonnefeld, WJ et al.; 1983
cd)	Syrres	Ten Hulscher, TEM et al.; 1992
ce)	Syrres	Tomlin, C; 1994
cf)	Syrres	Tremp, J et al.; 1993
cg)	Syrres	VP/WSOL
ch)	Syrres	Walters, RW & Luthy, RG; 1984A
ci)	Syrres	Walton, J; 1977
ck)	Syrres	Warner, HP et al. 1987
cl)	Syrres	Wauchope, RD & Getzen, FW; 1972
cm)	Syrres	Weast; RC; 1985
cn)	Syrres	Yalkowsky, SH & Dannenfelser, RM; 1992
co)	Syrres	Yaws, CL; 1994B
cp)		Chung, RH 1978

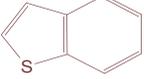
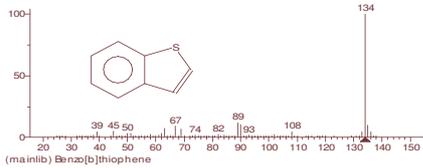
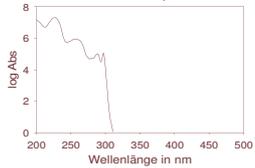
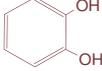
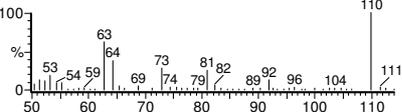
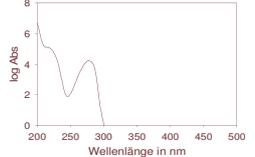
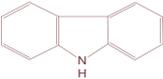
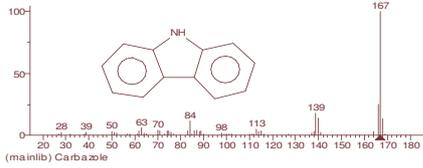
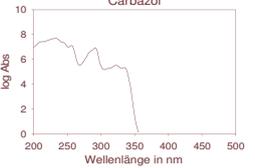
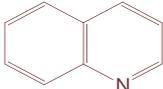
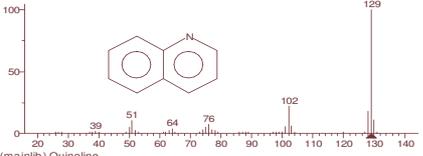
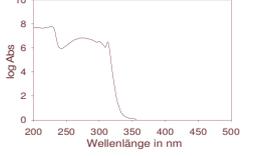
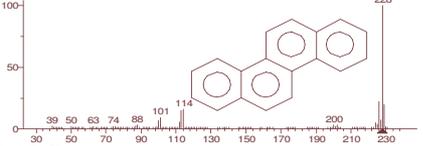
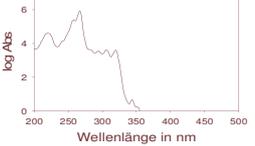
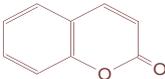
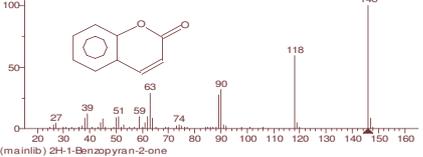
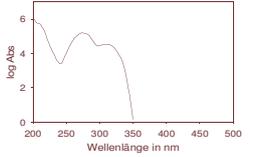
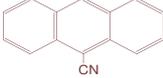
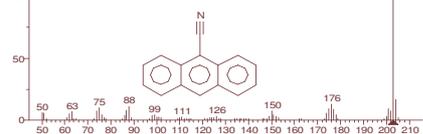
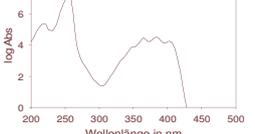
## 13.6 UV/VIS- und Massenspektrenbibliothek der PAKs

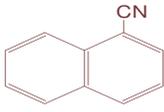
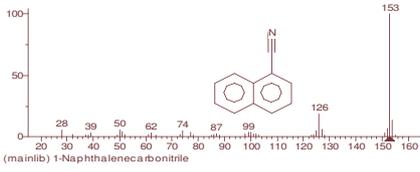
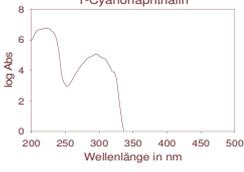
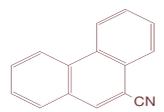
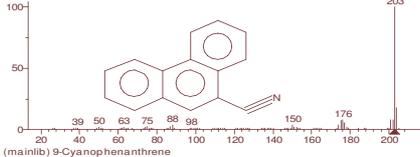
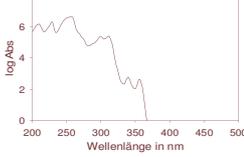
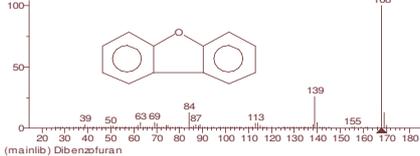
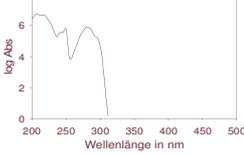
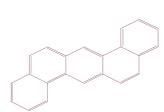
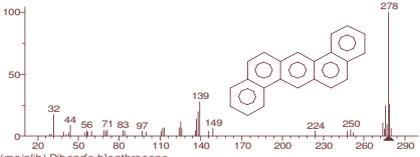
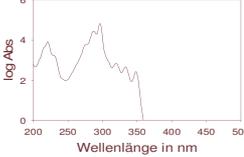
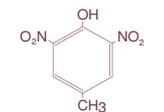
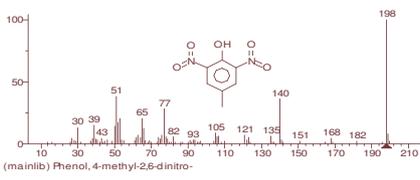
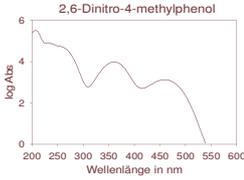
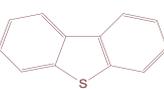
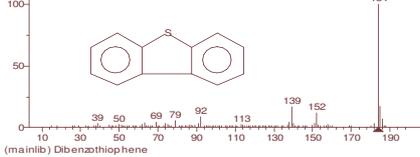
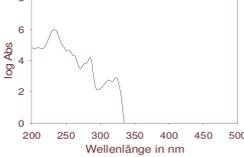
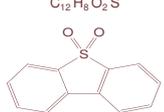
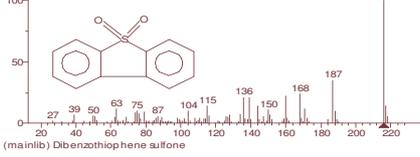
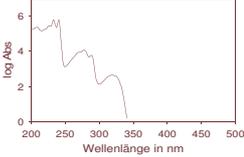
**Tabelle 30: Spektrenbibliothek**  
Strukturformeln, Massenspektren und UV-VIS-Spektren

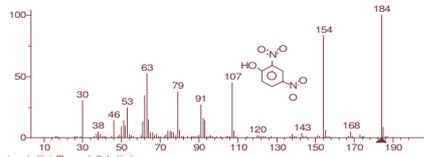
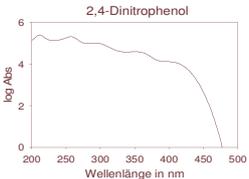
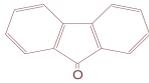
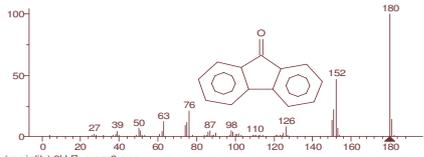
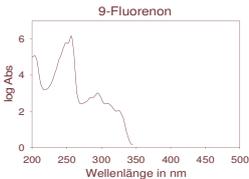
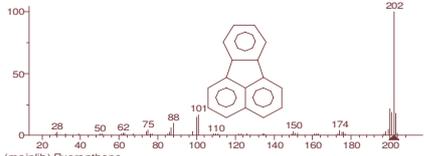
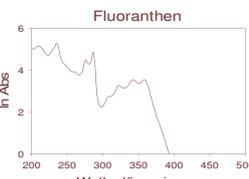
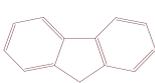
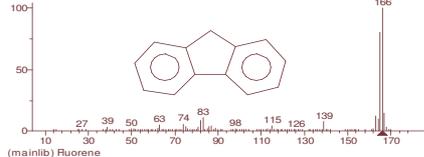
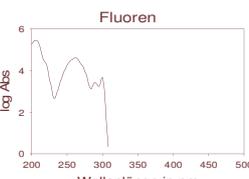
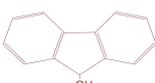
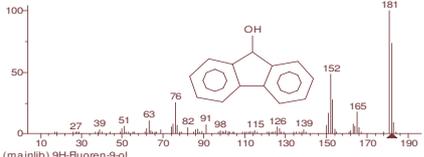
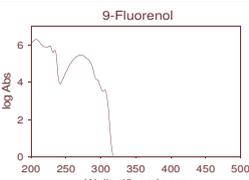
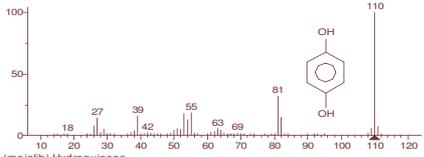
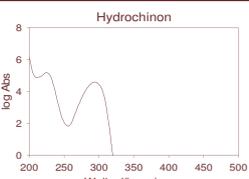
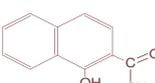
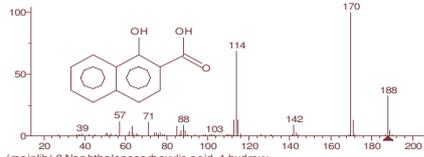
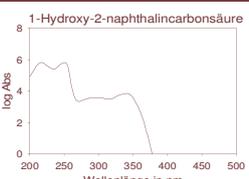
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>Acenaphthen</b> $C_{12}H_{10}$ 	 (mainlib) Acenaphthene	<b>Acenaphthen</b>  Wellenlänge in nm
<b>1,2-Acenaphthenchinon</b> $C_{12}H_6O_2$ 	 (mainlib) 1,2-Acenaphthylenedione	<b>1,2-Acenaphthenchinon</b>  Wellenlänge in nm
<b>1-Acenaphthenol</b> $C_{12}H_{10}O$ 	 (mainlib) 1-Acenaphthanol	<b>1-Acenaphthenol</b>  Wellenlänge in nm
<b>Acenaphthylen</b> $C_{12}H_8$ 	 (mainlib) Acenaphthylene	<b>Acenaphthylen</b>  Wellenlänge in nm
<b>Acridin</b> $C_{13}H_9N$ 	 (mainlib) Acridine	<b>Acridin</b>  Wellenlänge in nm
<b>9(10H)-Acridinon</b> $C_{13}H_9NO$ 	 (mainlib) 9(10H)-Acridinone	<b>9(10H)-Acridinon</b>  Wellenlänge in nm
<b>1-Aminoanthracen</b> $C_{14}H_{11}N$ 	 (mainlib) 1-Anthracenamine	<b>1-Aminoanthracen</b>  Wellenlänge in nm

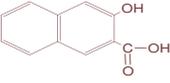
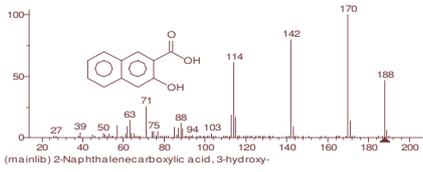
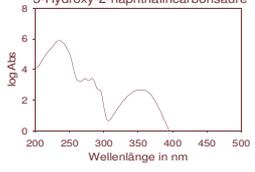
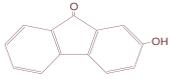
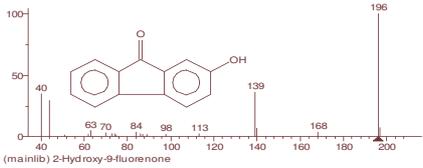
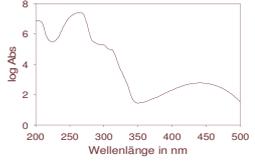
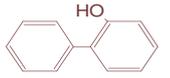
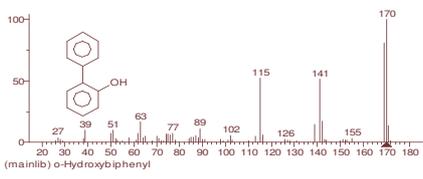
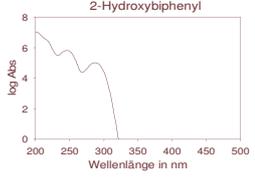
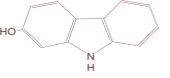
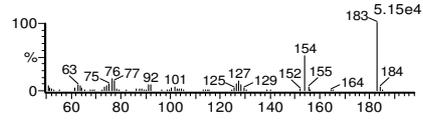
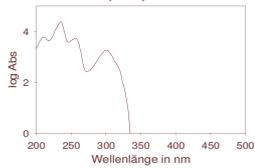
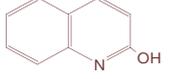
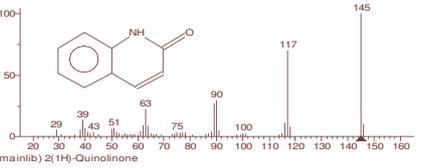
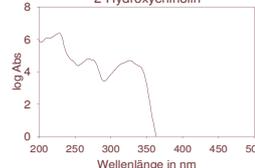
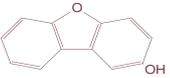
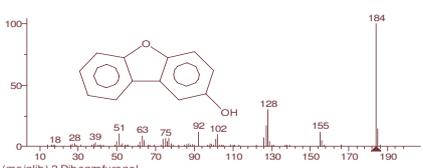
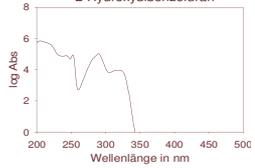
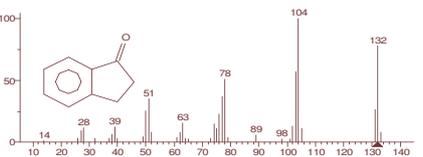
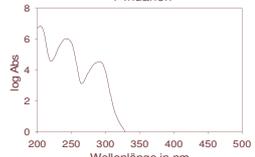
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
1-Aminonaphthalin $C_{10}H_9N$ 	 (mainlib) 1-Naphthalenamine	
Anilin $C_6H_7N$ 	 (mainlib) Aniline	
Anthracen $C_{14}H_{10}$ 	 (mainlib) Anthracene	
Anthracen-9-carbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ 	 (mainlib) 9-Anthracenecarboxylic acid	
Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ 	 (mainlib) 9,10-Anthracenedione	
Anthron $C_{14}H_8O$ 	 (mainlib) Anthrone	
Benzanthron $C_{17}H_{10}O$ 	 (mainlib) 7H-Benz[de]anthracen-7-one	

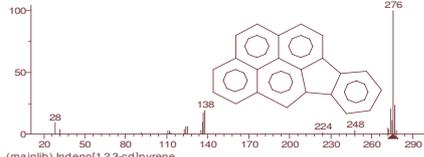
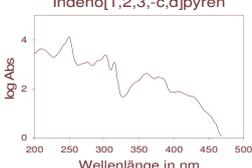
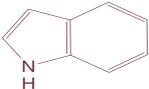
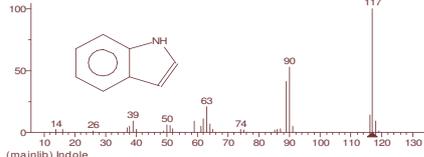
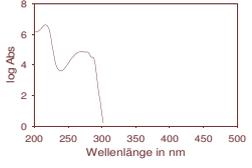
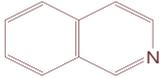
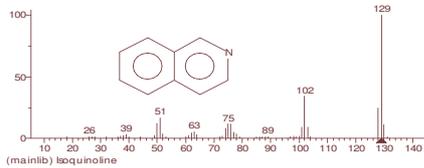
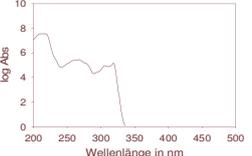
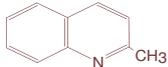
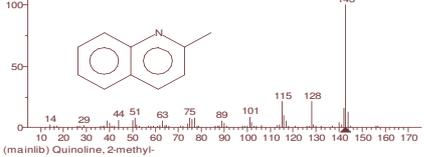
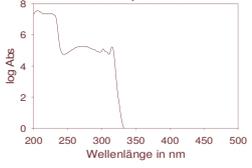
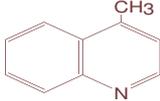
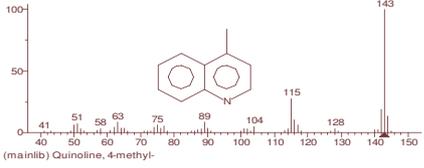
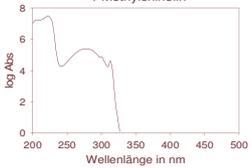
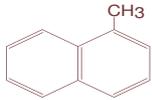
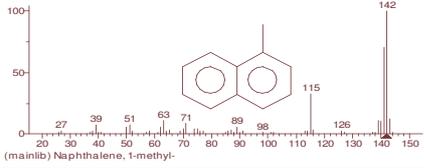
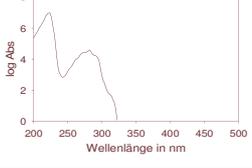
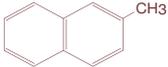
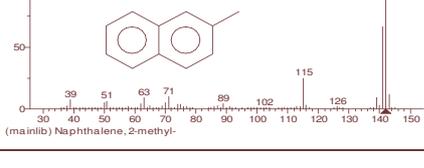
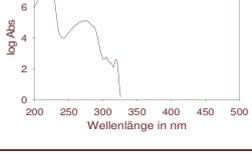
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Benzo(a)anthracen $C_{18}H_{12}$ 	 (mainlib) Benzo(a)anthracene	Benzo(a)anthracen 
Benzo(a)pyren $C_{20}H_{12}$ 	 (mainlib) Benzo(a)pyrene	Benzo(a)pyren 
Benzo(b)fluoranthen $C_{20}H_{12}$ 	 (mainlib) Benzo(b)fluoranthene	Benzo(b)fluoranthen 
Benzo(b)furan $C_9H_6O$ 	 (mainlib) Benzo(b)furan	Benzo(b)furan 
Benzo(ghi)perylen $C_{22}H_{12}$ 	 (mainlib) Benzo(ghi)perylene	Benzo(ghi)perylen 
Benzo(k)fluoranthen $C_{20}H_{12}$ 	 (mainlib) Benzo(k)fluoranthene	Benzo(k)fluoranthen 
p-Benzochinon $C_6H_4O_2$ 	 (mainlib) p-Benzochinone	p-Benzochinon 

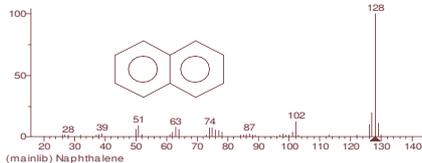
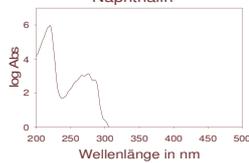
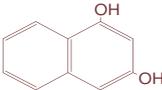
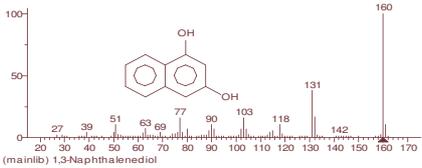
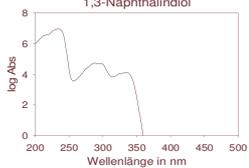
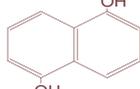
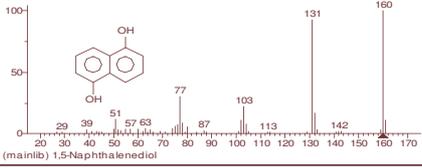
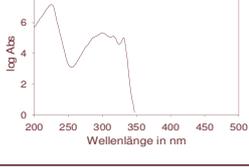
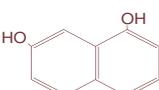
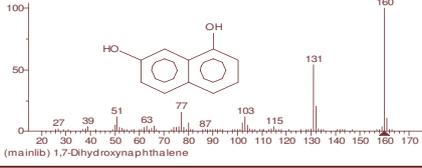
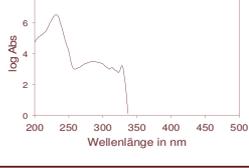
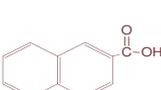
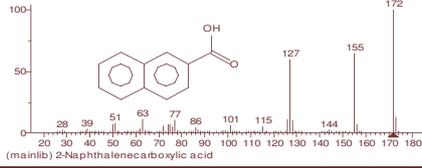
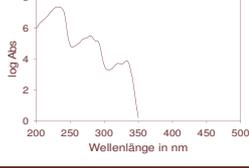
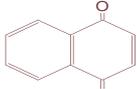
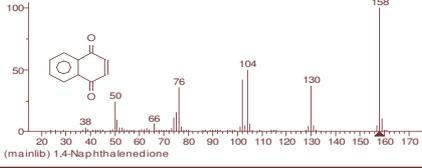
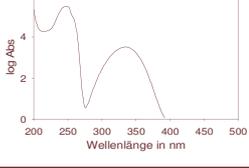
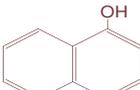
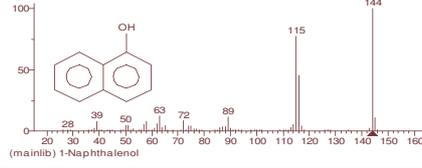
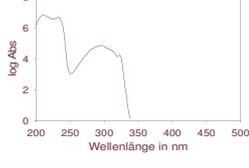
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
1-Benzothiophen $C_8H_6S$ 	 (mainlib) Benzo[b]thiophene	1-Benzothiophen 
Brenzcatechin; 1,2-Dihydroxybenzol $C_6H_6O_2$ 		Brenzkatechin 
Carbazol $C_{12}H_9N$ 	 (mainlib) Carbazole	Carbazol 
Chinolin $C_9H_7N$ 	 (mainlib) Quinoline	Chinolin 
Chrysen $C_{18}H_{12}$ 	 (mainlib) Chrysen	Chrysen 
Cumarin $C_9H_6O_2$ 	 (mainlib) 2H-1-Benzopyran-2-one	Cumarin 
9-Cyanoanthracen $C_{14}H_{10}$ 	 (mainlib) 9-Anthracenecarbonitril	9-Cyanoanthracen 

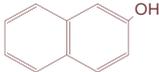
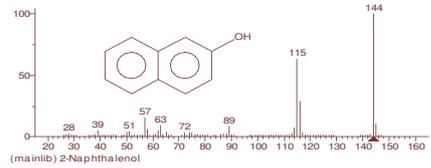
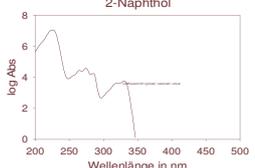
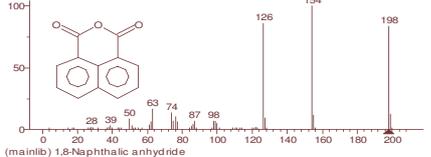
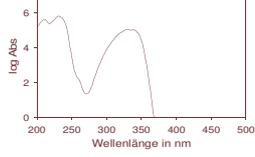
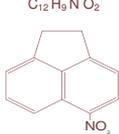
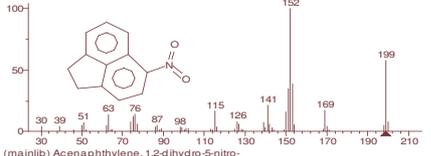
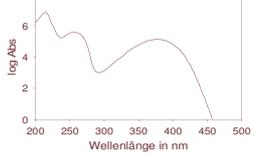
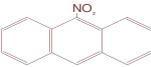
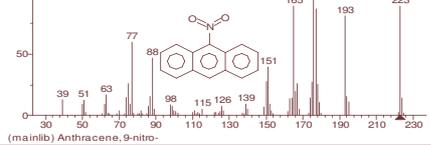
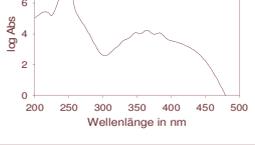
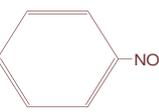
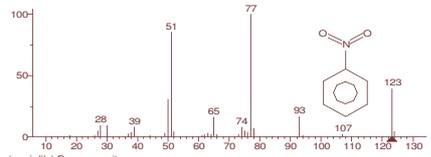
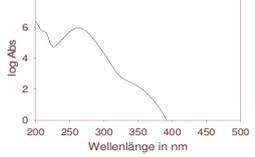
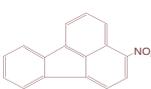
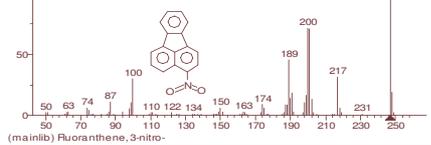
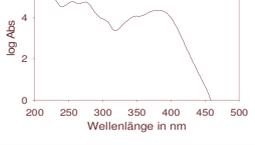
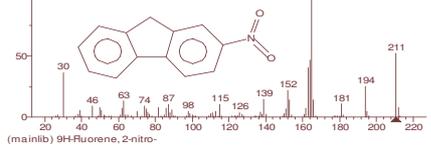
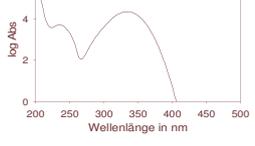
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
1-Cyanonaphthalin $C_{11}H_7N$ 	 (mainlib) 1-Naphthalenecarbonitril	
9-Cyanophenanthren $C_{14}H_{10}$ 	 (mainlib) 9-Cyanophenanthrene	
Dibenzofuran $C_{12}H_8O$ 	 (mainlib) Dibenzofuran	
Dibenz[a,h]anthracen $C_{22}H_{14}$ 	 (mainlib) Dibenz[a,h]anthracene	
2,6-Dinitro-4-methylphenol $C_7H_6N_2O_5$ 	 (mainlib) Phenol, 4-methyl-2,6-dinitro-	
Dibenzothiophen $C_{12}H_8S$ 	 (mainlib) Dibenzothiophene	
Dibenzothiophensulfon; Dibenzothiophen-S,S-dioxid $C_{12}H_8O_2S$ 	 (mainlib) Dibenzothiophene sulfone	

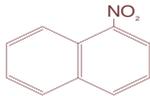
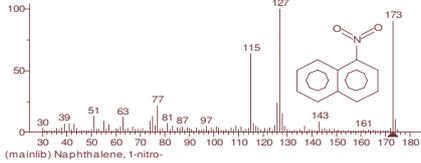
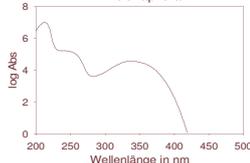
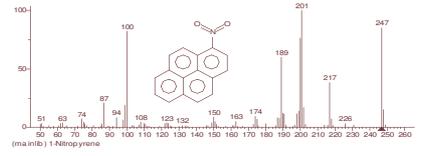
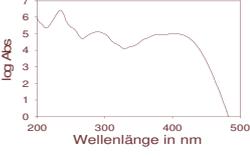
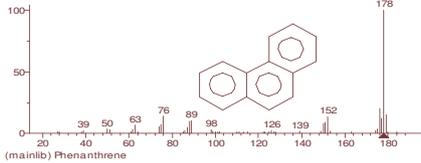
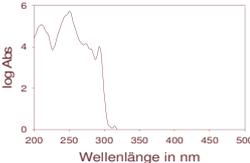
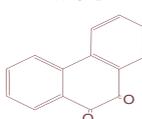
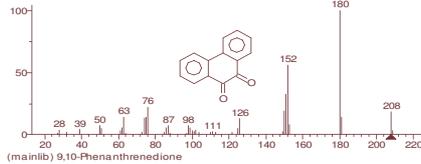
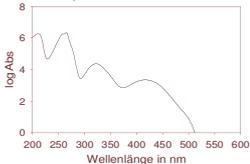
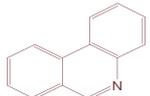
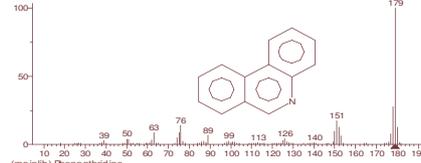
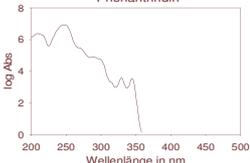
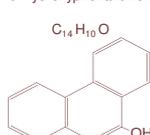
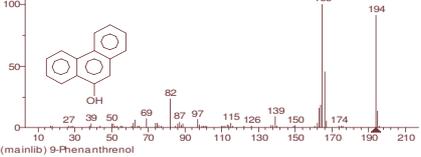
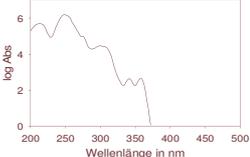
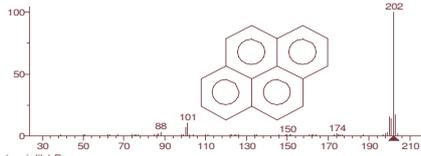
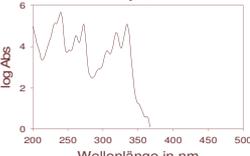
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
2,4-Dinitrophenol $C_6H_4N_2O_5$ 	 (mainlib) Phenol,2,4-dinitro-	 2,4-Dinitrophenol
Fluoren-9-on $C_{13}H_8O$ 	 (mainlib) 9H-Fluoren-9-one	 9-Fluorenon
Fluoranthen $C_{16}H_{10}$ 	 (mainlib) Fluoranthene	 Fluoranthen
Fluoren $C_{13}H_{10}$ 	 (mainlib) Fluorene	 Fluoren
9-Fluorenol; 9-Hydroxyfluorenol $C_{13}H_{10}O$ 	 (mainlib) 9H-Fluoren-9-ol	 9-Fluorenol
Hydrochinon; 1,4-Dihydroxybenzol $C_6H_6O_2$ 	 (mainlib) Hydroquinone	 Hydrochinon
1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure $C_{11}H_8O_3$ 	 (mainlib) 2-Naphthalenecarboxylic acid, 1-hydroxy-	 1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure

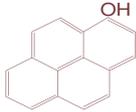
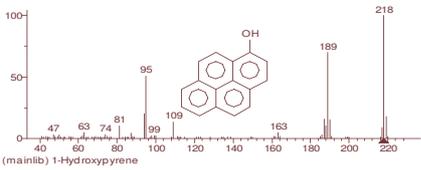
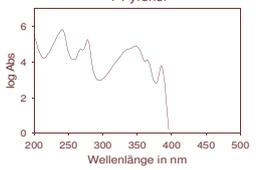
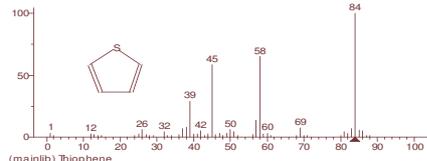
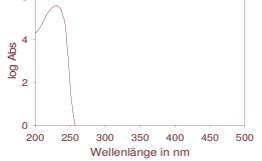
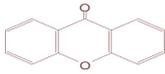
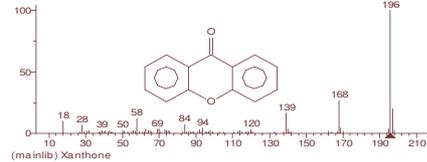
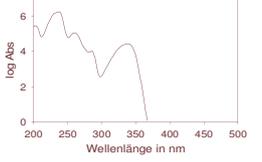
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure $C_{11}H_8O_3$ 	 (mainlib) 2-Naphthalenecarboxylic acid, 3-hydroxy-	3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure 
2-Hydroxy-9-fluorenol $C_{13}H_{10}O_2$ 	 (mainlib) 2-Hydroxy-9-fluorenol	2-Hydroxy-9-fluorenol 
2-Hydroxybiphenyl $C_{12}H_{10}O$ 	 (mainlib) o-Hydroxybiphenyl	2-Hydroxybiphenyl 
2-Hydroxycarbazol $C_{12}H_9NO$ 	 183 5.15e4	2-Hydroxycarbazol 
2-Hydroxychinolin $C_9H_7NO$ 	 (mainlib) 2-(1H)-Quinolone	2-Hydroxychinolin 
2-Hydroxydibenzofuran $C_{12}H_8O_2$ 	 (mainlib) 2-Dibenzofuranol	2-Hydroxydibenzofuran 
1-Indanon $C_9H_8O$ 	 (mainlib) 1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	1-Indanon 

PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Indeno(1,2,3-cd)pyren $C_{22}H_{12}$ 	 (mainlib) Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Indeno[1,2,3-c,d]pyren 
Indol $C_8H_7N$ 	 (mainlib) Indole	Indol 
Isochinolin $C_9H_7N$ 	 (mainlib) Isoquinoline	Isochinolin 
2-Methylchinolin $C_{10}H_9N$ 	 (mainlib) Quinoline, 2-methyl-	2-Methylchinolin 
4-Methylchinolin $C_{10}H_9N$ 	 (mainlib) Quinoline, 4-methyl-	4-Methylchinolin 
1-Methylnaphthalin $C_{11}H_{10}$ 	 (mainlib) Naphthalene, 1-methyl-	1-Methylnaphthalin 
2-Methylnaphthalin $C_{11}H_{10}$ 	 (mainlib) Naphthalene, 2-methyl-	2-Methylnaphthalin 

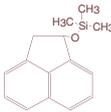
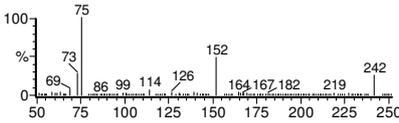
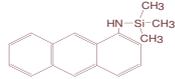
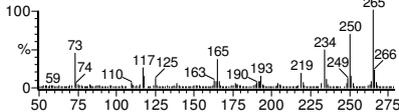
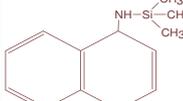
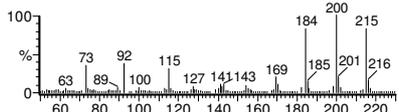
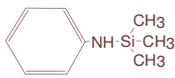
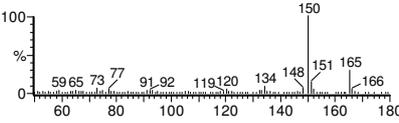
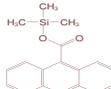
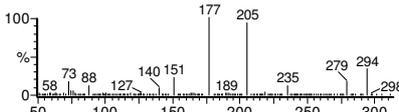
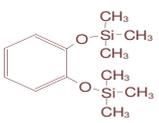
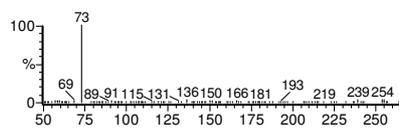
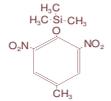
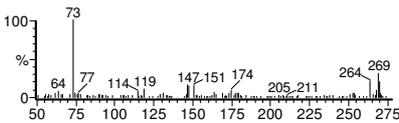
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Naphthalin $C_{10}H_8$ 	 (mainlib) Naphthalene	Naphthalin 
1,3-Naphthalindiol $C_{10}H_8O_2$ 	 (mainlib) 1,3-Naphthalenediol	1,3-Naphthalindiol 
1,5-Naphthalindiol $C_{10}H_8O_2$ 	 (mainlib) 1,5-Naphthalenediol	1,5-Naphthalindiol 
1,7-Naphthalindiol $C_{10}H_8O_2$ 	 (mainlib) 1,7-Dihydroxynaphthalene	1,7-Naphthalindiol 
Naphthalin-2-carbonsäure $C_{11}H_8O_2$ 	 (mainlib) 2-Naphthalenecarboxylic acid	2-Naphthalincarbonsäure 
1,4-Naphthochinon $C_{10}H_6O_2$ 	 (mainlib) 1,4-Naphthalenedione	1,4-Naphthochinon 
1-Naphthol $C_{10}H_8O$ 	 (mainlib) 1-Naphthalenol	1-Naphthol 

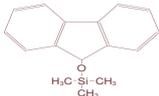
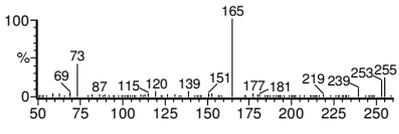
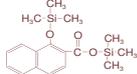
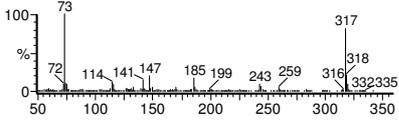
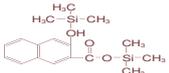
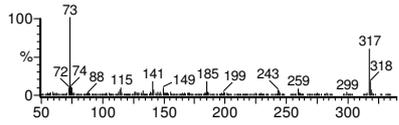
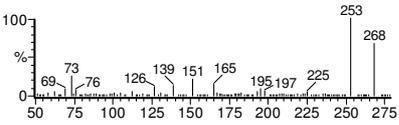
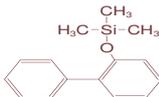
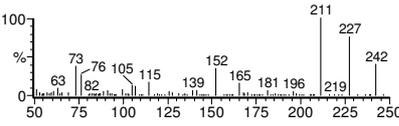
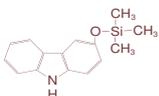
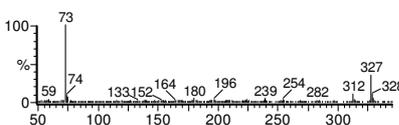
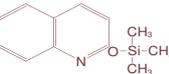
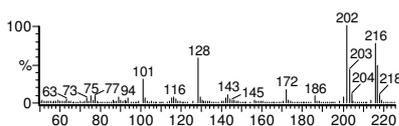
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
2-Naphthol $C_{10}H_8O$ 	 (mainlib) 2-Naphthalenol	
1,8-Naphthalsäureanhydrid $C_{12}H_8O_3$ 	 (mainlib) 1,8-Naphthalic anhydride	
5-Nitroacenaphthen $C_{12}H_9NO_2$ 	 (mainlib) Acenaphthylene, 1,2-dihydro-5-nitro-	
9-Nitroanthracen $C_{14}H_9NO_2$ 	 (mainlib) Anthracene, 9-nitro-	
Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ 	 (mainlib) Benzene, nitro-	
3-Nitrofluoranthen $C_{16}H_9NO_2$ 	 (mainlib) Fluoranthene, 3-nitro-	
2-Nitrofluoren $C_{13}H_9NO_2$ 	 (mainlib) 9H-Fluorene, 2-nitro-	

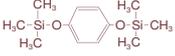
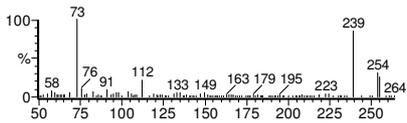
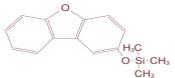
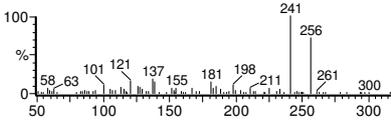
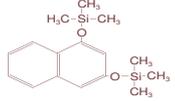
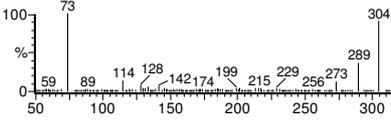
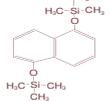
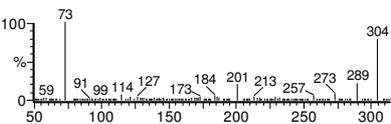
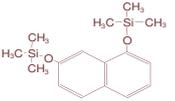
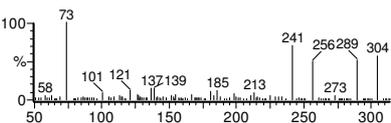
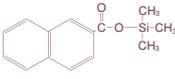
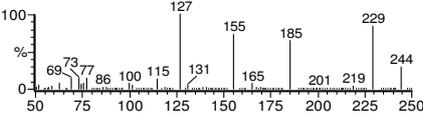
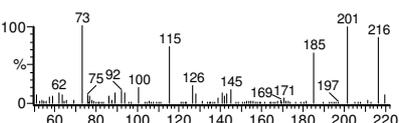
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>1-Nitronaphthalin</b> $C_{10}H_7NO_2$ 	 <small>(mainlib) Naphthalene, 1-nitro-</small>	 <b>1-Nitronaphthalin</b>
<b>1-Nitropyren</b> $C_{16}H_9NO_2$ 	 <small>(mainlib) 1-Nitropyrene</small>	 <b>1-Nitropyren</b>
<b>Phenanthren</b> $C_{14}H_{10}$ 	 <small>(mainlib) Phenanthrene</small>	 <b>Phenanthren</b>
<b>9,10-Phenanthrenchinon</b> $C_{14}H_8O_2$ 	 <small>(mainlib) 9,10-Phenanthrene-dione</small>	 <b>9,10-Phenanthrenchinon</b>
<b>Phenanthridin</b> $C_{13}H_9N$ 	 <small>(mainlib) Phenanthridine</small>	 <b>Phenanthridin</b>
<b>9-Phenanthrol; 9-Hydroxyphenanthren</b> $C_{14}H_{10}O$ 	 <small>(mainlib) 9-Phenanthrenol</small>	 <b>9-Phenanthrol</b>
<b>Pyren</b> $C_{16}H_{10}$ 	 <small>(mainlib) Pyrene</small>	 <b>Pyren</b>

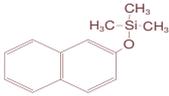
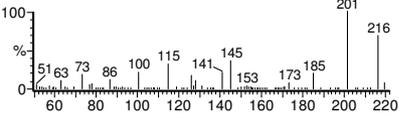
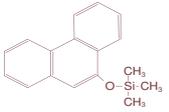
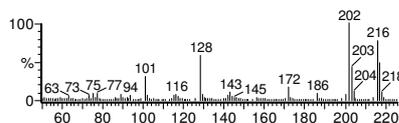
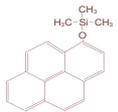
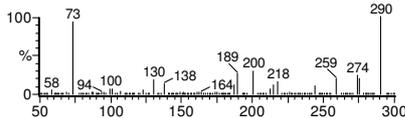
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
1-Pyrenol $C_{16}H_{10}O$ 	 <p>(mainlib) 1-Hydroxypyrene</p>	
Thiophen; Thiofuran $C_4H_4S$ 	 <p>(mainlib) Thiophene</p>	
Xanthon $C_{13}H_8O_2$ 	 <p>(mainlib) Xanthone</p>	

## Strukturformeln, Massenspektren der silylierten PAKs

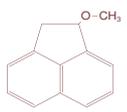
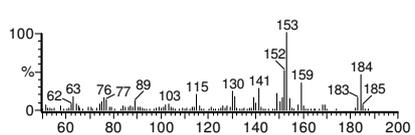
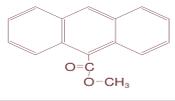
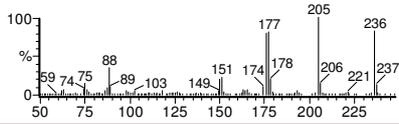
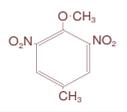
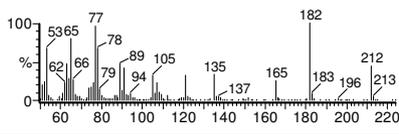
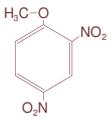
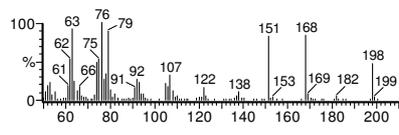
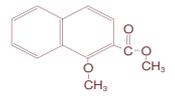
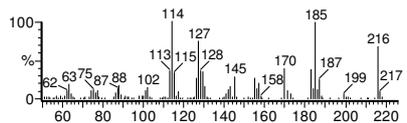
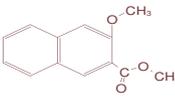
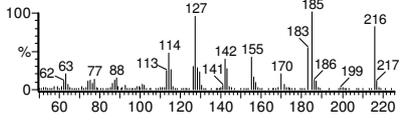
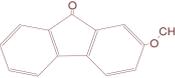
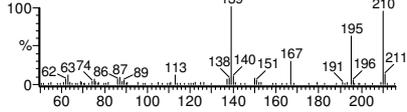
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Trimethylsilylierte PAK Derivate		
<b>1-Acenaphthenol TMS</b> $C_{15}H_{18}OSi$ 		
<b>1-Aminoanthracen TMS</b> $C_{17}H_{19}NSi$ 		
<b>1-Aminonaphthalin TMS</b> $C_{13}H_{17}NSi$ 		
<b>Anilin TMS</b> $C_9H_{15}NSi$ 		
<b>9-Anthracencarbonsäure TMS</b> $C_{18}H_{18}O_2Si$ 		
<b>Brenzkatechin 2 TMS</b> $C_{12}H_{22}O_2Si$ 		
<b>2,6-Dinitro-4-methylphenol TMS</b> $C_{10}H_{14}N_2O_5Si$ 		

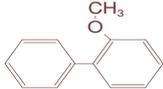
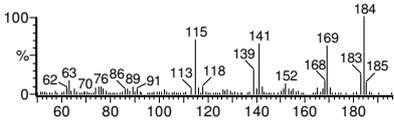
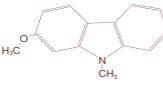
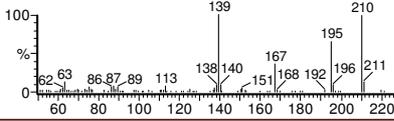
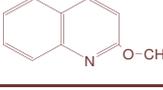
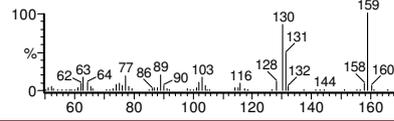
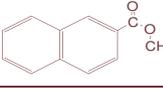
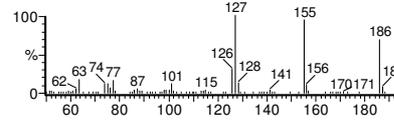
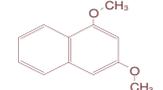
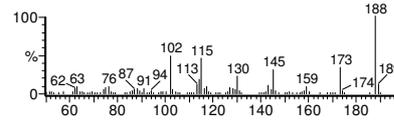
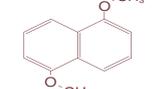
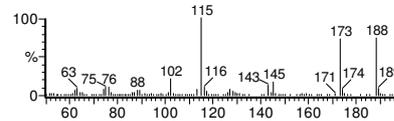
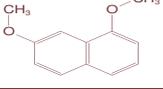
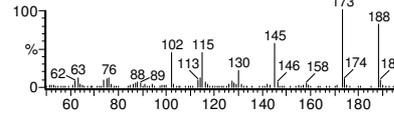
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Trimethylsilylierte PAK Derivate		
9-Fluorenol TMS; 9-Hydroxyfluoren TMS  $C_{16}H_{18}OSi$ 		
1-Hydroxy-2-naphthoesäure 2 TMS  $C_{17}H_{24}O_3Si_2$ 		
3-Hydroxy-2-naphthoesäure 2 TMS  $C_{17}H_{24}O_3Si_2$ 		
2-Hydroxy-9-fluorenol TMS  $C_{16}H_{16}O_2Si$ 		
2-Hydroxybiphenyl TMS  $C_{15}H_{18}OSi$ 		
2-Hydroxycarbazol TMS  $C_{15}H_{17}NO Si$ 		
2-Hydroxychinolin TMS  $C_{12}H_{15}NO Si$ 		

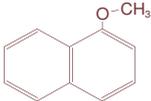
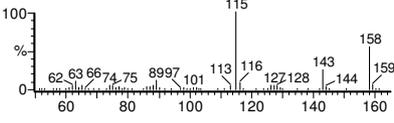
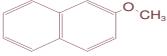
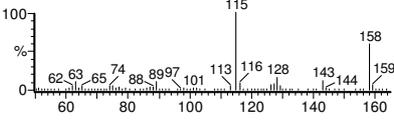
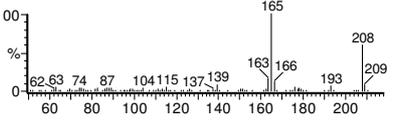
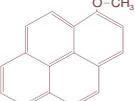
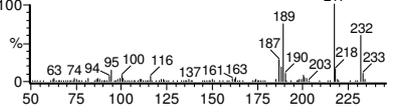
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>Trimethylsilylierte PAK Derivate</b>		
Hydrochinon 2 TMS $C_{12} H_6 O_2 Si$ 		
2-Hydroxydibenzofuran TMS $C_{15} H_{16} O_2 Si$ 		
1,3-Naphthalindiol 2 TMS $C_{16} H_{24} O_2 Si$ 		
1,5 Naphthalindiol 2 TMS $C_{16} H_{24} O_2 Si$ 		
1,7 Naphthalindiol 2 TMS $C_{16} H_{24} O_2 Si$ 		
2-Naphthalincarbonsäure TMS $C_{14} H_{16} O_2 Si$ 		
1-Naphthol TMS $C_{13} H_{16} O Si$ 		

PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Trimethylsilylierte PAK Derivate		
2-Naphthol TMS $C_{13}H_{16}OSi$ 		
9-Phenanthrol TMS $C_{17}H_{18}OSi$ 		
1-Pyrenol TMS $C_{19}H_{18}OSi$ 		

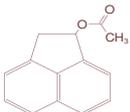
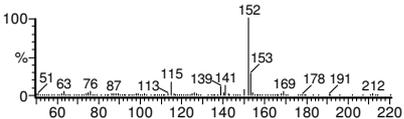
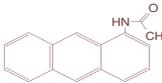
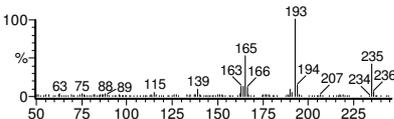
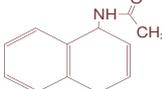
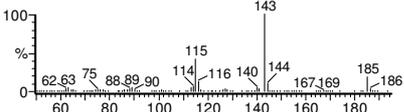
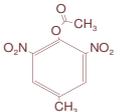
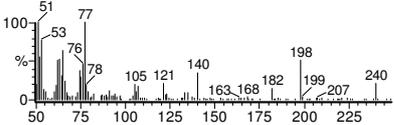
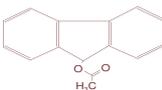
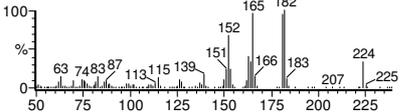
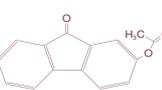
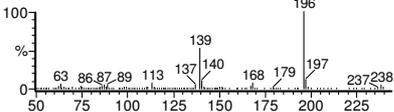
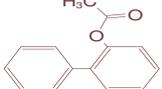
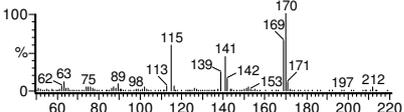
## Strukturformeln, Massenspektren der methylierten PAKs

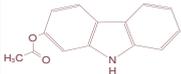
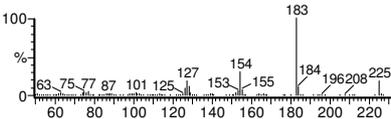
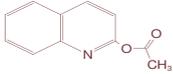
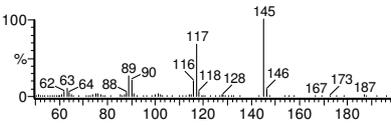
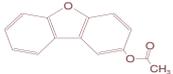
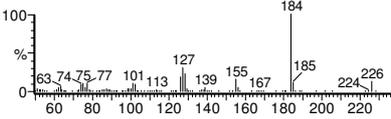
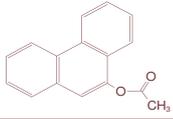
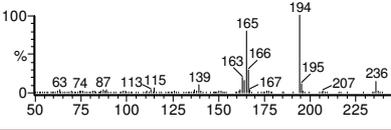
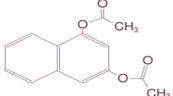
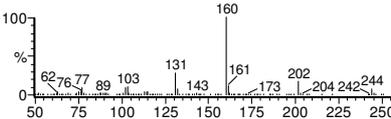
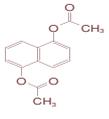
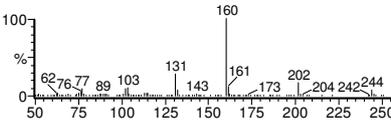
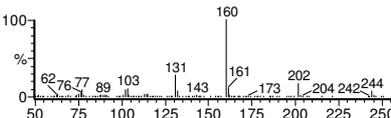
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>Methylierte PAK Derivate</b>		
<p>1-Acenaphthenol Me</p> <p><math>C_{13}H_{12}O</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 153, 152, 159, 184, and 185.</p>	
<p>9-Anthracencarbonsäure Me</p> <p><math>C_{16}H_{12}O_2</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 205, 236, 177, 178, 174, 206, 221, 237, 151, 149, 103, 89, 75, 74, 59.</p>	
<p>2,6-Dinitro-4-methylphenol Me</p> <p><math>C_8H_8N_2O_5</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 182, 77, 78, 53, 65, 62, 66, 79, 89, 105, 135, 137, 165, 183, 196, 212, 213.</p>	
<p>2,4 Dinitrophenol Me</p> <p><math>C_7H_6N_2O_5</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 151, 168, 76, 79, 63, 62, 61, 66, 91, 92, 107, 122, 138, 153, 169, 182, 198, 199.</p>	
<p>1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure 2 Me</p> <p><math>C_{13}H_{12}O_3</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 185, 216, 114, 127, 113, 115, 128, 145, 158, 170, 187, 199, 217, 102, 107, 88, 87, 75, 62, 63, 77.</p>	
<p>3-Hydroxy-2-naphthoesäure 2 Me</p> <p><math>C_{13}H_{12}O_3</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 185, 216, 127, 183, 114, 113, 142, 155, 170, 186, 199, 217, 141, 145, 102, 107, 88, 77, 62, 63.</p>	
<p>2-Hydroxy-9-fluorenol Me</p> <p><math>C_{14}H_{10}O_2</math></p> 	 <p>Mass spectrum showing relative intensity (%) vs. m/z. Major peaks are labeled at m/z 210, 139, 195, 167, 151, 140, 138, 113, 191, 196, 211, 89, 87, 86, 74, 62, 63.</p>	

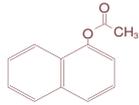
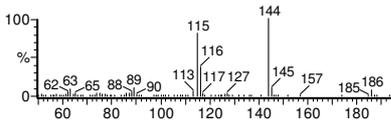
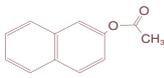
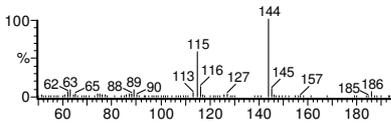
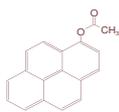
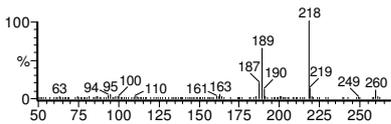
PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
Methylierte PAK Derivate		
2-Hydroxybiphenyl Me $C_{13}H_{12}O$ 		
2-Hydroxycarbazol 2 Me $C_{14}H_{12}NO$ 		
2-Hydroxychinolin Me $C_{10}H_9NO$ 		
2-Naphthalincarbonsäure Me $C_{12}H_{10}O_2$ 		
1,3 Naphthalindiol 2 Me $C_{12}H_{12}O_2$ 		
1,5 Naphthalindiol 2 Me $C_{12}H_{12}O_2$ 		
1,7 Naphthalindiol 2 Me $C_{12}H_{12}O_2$ 		

PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>Methylierte PAK Derivate</b>		
1-Naphthol Me $C_{11}H_{10}O$ 		
2-Naphthol Me $C_{11}H_{10}O$ 		
9-Phenanthrol Me $C_{15}H_{12}O$ 		
1-Pyrenol Me $C_{17}H_{12}O$ 		

## Strukturformeln, Massenspektren der acetylierten PAKs

PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>Acetylierte PAK Derivate</b>		
<p>1-Acenaphthenol Ac</p> <p><math>C_{14}H_{11}O_2</math></p> 		
<p>1-Aminoanthracen Ac</p> <p><math>C_{16}H_{13}NO</math></p> 		
<p>1-Aminonaphthalin Ac</p> <p><math>C_{12}H_{11}NO</math></p> 		
<p>2,6-Dinitro-4-methylphenol Ac</p> <p><math>C_8H_8N_2O_5</math></p> 		
<p>9-Fluorenol; 9-Hydroxyfluorenol</p> <p><math>C_{15}H_{12}O_2</math></p> 		
<p>2-Hydroxy-9-Fluorenol Ac</p> <p><math>C_{15}H_{10}O_3</math></p> 		
<p>2-Hydroxybiphenyl Ac</p> <p><math>C_{14}H_{12}O_2</math></p> 		

PAK Name	Massenspektrum	PAK Name
Summenformel		UV/VIS Spektrum
Strukturformel		
Acetylierte PAK Derivate		
2-Hydroxycarbazol Ac $C_{14}H_{11}NO_2$ 		
2-Hydroxychinolin Ac $C_{11}H_9NO_2$ 		
2-Hydroxydibenzofuran Ac $C_{14}H_{10}O_3$ 		
9-Phenanthrol Ac $C_{16}H_{12}O_2$ 		
1,3 Naphthalindiol 2 Ac $C_{14}H_{12}O_4$ 		
1,5 Naphthalindiol 2 Ac $C_{14}H_{12}O_4$ 		
1,7 Naphthalindiol 2 Ac $C_{14}H_{12}O_4$ 		

PAK Name Summenformel Strukturformel	Massenspektrum	PAK Name UV/VIS Spektrum
<b>Acetylierte PAK Derivate</b>		
1-Naphthol Ac $C_{12}H_{10}O_2$ 		
2-Naphthol Ac $C_{12}H_{10}O_2$ 		
1-Pyrenol Ac $C_{18}H_{12}O_2$ 		



## 13.7 Einfluss verschiedener interner Standards auf die Bestimmung der PAKs an der GC

**Tabelle 31: Verwendung dreier interner Standards in der GC/MS**

Auflistung der Variationskoeffizienten nach Dreifachinjektion für 62 PAKs mit 3 internen Standards. Es werden Naphthalin D8, Anthracen D10 und Benzo[k]fluoranthen D12 als interner Standard verwendet.

Naph D8 : Naphthalin D8

Anth D10 : Anthracen D10

Benz D12 : Benzo[k]fluoranthen D12

VK : Variationskoeffizient

RT : Retentionszeit

PAK Name	RT [min]	V <sub>K</sub> [%] Naph D <sub>8</sub>	V <sub>K</sub> [%] Anth D <sub>10</sub>	V <sub>K</sub> [%] Benz D <sub>12</sub>
Nitrobenzol	12.18	1.3	15.0	19.9
Naphthalin	15.27	2.1	12.4	17.7
1-Benzothiophen	15.50	2.1	12.3	17.5
Chinolin	16.78	3.0	11.6	16.9
Isochinolin	17.41	5.5	10.7	16.4
1-Indanon	17.99	3.4	11.1	16.3
Indol	18.51	5.6	9.0	14.3
2-Methylnaphthalin	18.53	9.5	5.5	10.4
2-Methylchinolin	18.86	9.8	5.0	10.3
1-Methylnaphthalin	19.00	8.2	6.6	11.9
4-Methylchinolin	20.74	7.2	7.8	13.3
1,4-Naphthochinon	21.55	6.1	8.6	13.7
Cumarin	22.27	8.1	7.8	13.4
Acenaphthylen	22.68	6.2	8.6	14.1
Acenaphthen	23.61	11.6	4.4	10.1
1-Cyanonaphthalin	23.76	7.2	7.7	13.2
1-Naphthol	24.34	18.0	2.9	3.8
2-Hydroxybiphenyl	24.40	8.8	6.0	11.4
Dibenzofuran	24.42	8.1	6.9	12.4
2-Naphthol	24.54	14.5	4.5	9.4
1-Aminonaphthalin	24.79	10.4	5.5	11.1
Fluoren	26.05	9.2	5.6	10.9
1-Nitronaphthalin	26.50	9.5	5.8	11.3
1-Acenaphthenol	27.92	10.9	4.5	9.0
2-Hydroxychinolin	28.49	18.4	3.5	2.0
9-Fluorenon	29.56	13.2	1.8	7.0
9-Fluorenol	29.67	16.5	3.1	3.7
Dibenzothiophen	29.93	13.2	1.8	7.0
Phenanthren	30.53	15.2	2.2	4.9

<b>PAK Name</b>	<b>RT [min]</b>	<b>V<sub>K</sub> [%] Naph D<sub>8</sub></b>	<b>V<sub>K</sub> [%] Anth D<sub>10</sub></b>	<b>V<sub>K</sub> [%] Benz D<sub>12</sub></b>
Anthracen	30.75	13.1	2.5	6.9
Acridin	30.96	13.7	4.3	6.7
Phenanthridin	31.44	15.9	1.0	4.5
1,5-Naphthalindiol	31.57	19.3	6.6	3.4
Carbazol	31.74	16.7	1.6	4.0
Xanthon	32.23	15.7	0.6	5.1
2-Hydroxydibenzofuran	32.28	18.2	3.0	3.0
1,2-Acenaphthenchinon	32.36	22.0	7.0	1.7
Anthrachinon	34.43	18.1	3.1	2.5
5-Nitroacenaphthen	35.28	19.0	4.2	1.3
1,8-Naphthalinanhydrid	35.60	21.2	6.7	1.4
Fluoranthen	36.27	18.8	4.2	1.4
9-Cyanoanthracen	36.86	19.3	5.1	1.3
9-Cyanophenanthren	37.00	19.0	4.8	1.5
2-Hydroxy-9-fluorenon	37.12	19.4	4.4	1.2
2-Nitrofluoren	37.15	19.3	4.7	0.9
Pyren	37.25	19.3	4.7	0.9
Dibenzothiophensulfon	37.33	18.3	4.5	2.2
9-Phenanthrol	37.55	26.7	13.8	9.0
9-Nitroanthracen	37.75	19.1	3.9	2.1
2-Hydroxycarbazol	38.46	20.9	6.5	1.3
9 (10 H)-Acridinon	41.23	24.0	10.1	5.0
Benzo[a]anthracen	43.18	20.8	7.0	2.3
Chrysen	43.34	20.1	6.6	2.5
1-Pyrenol	43.77	21.5	6.9	1.5
Benzanthron	43.85	20.1	6.5	2.2
3-Nitrofluoranthen	44.76	21.2	7.0	1.9
Benzo[b]fluoranthen	48.09	20.4	6.0	0.9
Benzo[k]fluoranthen	48.19	20.7	6.5	1.5
Benzo[a]pyren	49.35	21.0	7.0	2.0
Indeno[1,2,3-cd]pyren	53.66	26.7	12.8	7.6
Dibenzo[a,h]anthracen	53.82	27.1	13.0	7.7
Benzo[ghi]perylen	54.49	14.8	6.3	7.0

## 13.8 Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung der PAKs an der GC/MS durch die Verwendung von Glaswolle im GC-Liner

**Tabelle 32: Verwendung von Glaswolle im GC-Liner zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit**

Aufstellung der Variationskoeffizienten nach Dreifachinjektion für 69 PAKs mit Glaswolle und ohne Glaswolle im GC-Liner. Es wird Anthracen D<sub>10</sub> als interner Standard verwendet.

VK : Variationskoeffizient

RT : Retentionszeit des PAKs

GW : Glaswolle

m/o : mit/ohne

PAK Name	RT [min]	V <sub>K</sub> o. GW	V <sub>K</sub> m. GW	PAK Name	RT [min]	V <sub>K</sub> o. GW	V <sub>K</sub> m. GW
Nitrobenzol	12.64	18	3	1,7-Naphthalindiol	32.17	3	9
Naphthalin	15.74	13	2	Carbazol	32.24	2	1
1-Benzothiophen	15.97	14	1	Xanthon	32.73	0	1
Chinolin	17.27	20	1	2-Hydroxydibenzofuran	32.80	4	4
Isochinolin	17.90	16	4	1,2-Acenaphthenchinon	32.87	3	3
1-Indanon	18.47	20	3	Anthron	34.56	28	6
Hydrochinon	18.54	4	5	Anthrachinon	34.94	1	3
Indol	18.96	18	4	5-Nitroacenaphthen	35.79	4	0
2-Methylnaphthalin	19.01	18	2	1,8-Naphthalinanhydrid	36.11	5	5
2-Methylchinolin	19.35	14	3	Fluoranthen	36.78	2	1
1-Methylnaphthalin	19.47	11	4	9-Cyanoanthracen	37.38	1	3
4-Methylchinolin	21.23	11	3	9,10-Phenanthrenchinon	37.44	6	2
1,4-Naphthochinon	22.03	9	1	9-Cyanophenanthren	37.51	1	2
Cumarin	22.76	15	2	2-Hydroxy-9-fluoren	37.62	14	7
Acenaphthylen	23.17	7	3	2-Nitrofluoren	37.66	6	3
Acenaphthen	24.10	9	2	Pyren	37.77	1	2
1-Cyanonaphthalin	24.25	12	4	Dibenzothiophensulfon	37.85	2	3
1-Naphthol	24.81	8	5	9-Phenanthrol	38.06	7	7
2-Hydroxybiphenyl	24.82	5	3	9-Nitroanthracen	38.26	1	4
Dibenzofuran	24.91	3	6	1-Aminoanthracen	38.97	1	14
2-Naphthol	25.03	8	5	2-Hydroxycarbazol	38.98	17	9
1-Aminonaphthalin	25.27	14	11	9(10H)-Acridinon	41.73	20	5
Fluoren	26.54	3	3	Benzo[a]anthracen	43.70	1	6

PAK Name	RT [min]	V <sub>K</sub> o. GW	V <sub>K</sub> m. GW	PAK Name	RT [min]	V <sub>K</sub> o. GW	V <sub>K</sub> m. GW
1-Nitronaphthalin	26.99	4	5	Chrysen	43.87	1	6
1-Acenaphthenol	28.47	36	6	1-Pyrenol	44.29	18	4
2-Hydroxychinolin	28.92	4	6	Benzanthron	44.39	4	7
9-Fluorenon	30.07	2	1	3-Nitrofluoranthen	45.30	9	6
9-Fluorenol	30.18	18	21	1-Nitropyren	46.14	12	9
Dibenzothiophen	30.44	3	1	Benzo[a]pyren	46.92	6	4
Phenanthren	31.04	1	0	Benzo[b]fluoranthen	48.64	4	5
Anthracen	31.25	2	1	Benzo[k]fluoranthen	48.75	4	5
Acridin	31.47	4	1	Indeno[1,2,3-cd]pyren	54.30	13	1
Phenanthridin	31.94	1	2	Dibenzo[a,h]anthracen	54.48	11	1
1,5-Naphthalindiol	32.06	10	4	Benzo[ghi]perylen	55.16	13	1
1,3-Naphthalindiol	32.17	3	9				

## 13.9 Retentionsindex für derivatisierte und underivatisierte PAKs

**Tabelle 33: Retentionsindex**

Zuordnung der underivatisierten, methylierten, silylierten und acetylierten PAKs zu ihren Retentionsindizes. Die Indizes wurden über die n-Alkane C<sub>10</sub> bis C<sub>35</sub> ermittelt.

M : Molekulargewicht  
 RI : Kovats Index  
 Underiv. : underivatisiert  
 Ac : acetyliert  
 Me : methyliert  
 TMS: silyliert

PAK Name	M <sub>underiv.</sub> [g/mol]	RI <sub>under</sub>	M <sub>Ac</sub> [g/mol]	RI <sub>Ac</sub>	M <sub>TMS</sub> [g/mol]	RI <sub>TMS</sub>	M <sub>Me</sub> [g/mol]	RI <sub>Me</sub>
Acenaphthen	154.21	1500	-	-	-	-	-	-
1,2-Acenaphthenchinon	182.18	1898	-	-	-	-	-	-
1-Acenaphthenol	170.21	1683	212	1797	242	1771	184	1648
Acenaphthylen	152.21	1460	-	-	-	-	-	-
Acridin	179.22	1826	-	-	-	-	-	-
9 (10 H)-Acridinon	195.22	2384	-	-	-	-	-	-
1-Aminoanthracen	193.25	2214	235	2461	265	2285	-	-
Anilin	93.13	983	-	-	-	-	-	-
Anthracen	178.23	1811	-	-	-	-	-	-
9-Anthracencarbonsäure	222.24	-	-	-	-	-	-	-
Anthrachinon	208.22	1998	-	-	-	-	-	-
Anthron	194.23	1978	-	-	-	-	-	-
Benzanthron	230.27	2549	-	-	-	-	-	-
Benzo[a]anthracen	228.29	2495	-	-	-	-	-	-
Benzo[a]pyren	252.32	2980	-	-	-	-	-	-
Benzo[b]fluoranthen	252.32	2828	-	-	-	-	-	-
Benzo[b]furan	118.14	1002	-	-	-	-	-	-
Benzo[ghi]perylen	276.34	3324	-	-	-	-	-	-
Benzo[k]fluoranthen	252.32	2836	-	-	-	-	-	-
p-Benzochinon	108.10	930	-	-	-	-	-	-
1-Benzothiophen	134.20	1201	-	-	-	-	-	-
Brenzcatechin	110.11	1199	-	-	-	-	-	-
Carbazol	167.21	1856	-	-	-	-	-	-
Chinolin	129.16	1249	-	-	-	-	-	-
Chrysen	228.29	2508	-	-	-	-	-	-
Cumarin	146.15	1453	-	-	-	-	-	-
9-Cyanoanthracen	203.24	2126	-	-	-	-	-	-

Zuordnung der underivatisierten, methylierten, silylierten und acetylierten PAKs zu ihren Retentionsindizes. Die Indizes wurden über die n-Alkane C<sub>10</sub> bis C<sub>35</sub> ermittelt.

M : Molekulargewicht

RI : Kovats Index

under : underivatisiert

Ac : acetyliert

Me : methyliert

TMS: silyliert

PAK Name	M <sub>under</sub> [g/mol]	KI <sub>under</sub>	M <sub>Ac</sub> [g/mol]	KI <sub>Ac</sub>	M <sub>TMS</sub> [g/mol]	KI <sub>TMS</sub>	M <sub>Me</sub> [g/mol]	KI <sub>Me</sub>
1-Cyanonaphthalin	153.18	1510	-	-	-	-	-	-
9-Cyanophenanthren	203.24	2135	-	-	-	-	-	-
Dibenzo[a,h]anthracen	278.35	3260	-	-	-	-	-	-
Dibenzofuran	168.20	1533	-	-	-	-	-	-
Dibenzothiophen	184.26	1777	-	-	-	-	-	-
Dibenzothiophensulfon	216.26	2159	-	-	-	-	-	-
2,6-Dinitro-4-methylphenol	198.13	1678	240	1752	-	-	240	1675
2,4-Dinitrophenol	184.11	1513	-	-	-	-	-	-
Fluoranthen	202.26	2092	-	-	-	-	-	-
Fluoren	166.22	1598	-	-	-	-	-	-
9-Fluorenon	180.21	1759	-	-	-	-	-	-
9-Fluorenel	182.22	1761	224	1861	254	1806	196	-
Hydrochinon	110.11	1274	-	-	-	-	-	-
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	188.18	-	-	-	332	2002	216	1808
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	188.18	-	-	-	-	-	202	1741
3-Hydroxy-2-naphthoesäure	188.18	-	-	-	-	-	216	1900
3-Hydroxy-2-naphthoesäure	188.18	-	-	-	-	-	202	1794
2-Hydroxy-9-fluorenon	196.21	2131	238	2148	268	2120	210	2010
2-Hydroxybiphenyl	170.21	1527	212	1617	242	1602	184	1557
2-Hydroxycarbazol	183.21	2204	225	2281	327	2306	211	1930
2-Hydroxychinolin	145.16	1719	-	-	217	1495	159	1649
2-Hydroxydibenzofuran	184.20	1874	226	1930	256	1895	270	1806
1-Indanon	132.16	1291	-	-	-	-	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pyren	276.34	3252	-	-	-	-	-	-
Indol	117.15	1301	-	-	-	-	131	1278
Isochinolin	129.16	1271	-	-	-	-	143	1320
2-Methylchinolin	143.19	1321	-	-	-	-	-	-

Zuordnung der underivatisierten, methylierten, silylierten und acetylierten PAKs zu ihren Retentionsindizes. Die Indizes wurden über die n-Alkane C<sub>10</sub> bis C<sub>35</sub> ermittelt.

M : Molekulargewicht  
 under : underivatisiert  
 Me : methyliert

RI : Kovats Index  
 Ac : acetyliert  
 TMS: silyliert

PAK Name	M <sub>under</sub> [g/mol]	KI <sub>under</sub>	M <sub>Ac</sub> [g/mol]	KI <sub>Ac</sub>	M <sub>TMS</sub> [g/mol]	KI <sub>TMS</sub>	M <sub>Me</sub> [g/mol]	KI <sub>Me</sub>
4-Methylchinolin	143.19	1389	-	-	-	-	-	-
1-Methylnaphthalin	142.20	1324	-	-	-	-	-	-
2-Methylnaphthalin	142.20	1306	-	-	-	-	-	-
Naphthalin	128.17	1191	-	-	-	-	-	-
1,3-Naphthalindiol	160.17	1850	244	1959	304	1854	188	1706
1,5-Naphthalindiol	160.17	1835	244	1955	304	1876	188	1719
1,7-Naphthalindiol	160.17	1852	244	1942	304	1860	188	1694
2-Naphthalincarbonsäure	172.18	-	-	-	244	1786	186	1643
1,4-Naphthochinon	158.16	1423	-	-	-	-	-	-
1-Naphthol	144.17	1520	186	1575	216	1544	158	1451
2-Naphthol	144.17	1527	186	1594	216	1567	158	1453
1,8-Naphthalinanhydrid	198.18	2133	-	-	-	-	-	-
1-Aminonaphthalin	143.19	1550	185	1867	215	1685	157	1617
5-Nitroacenaphthen	199.21	2041	-	-	-	-	-	-
9-Nitroanthracen	223.23	2177	-	-	-	-	-	-
Nitrobenzol	123.11	1093	-	-	-	-	-	-
3-Nitrofluoranthren	247.26	2603	-	-	-	-	-	-
2-Nitrofluoren	211.22	2141	-	-	-	-	-	-
1-Nitronaphthalin	173.17	1623	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	178.23	1802	-	-	-	-	-	-
9,10-Phenanthrenchinon	208.22	2219	-	-	-	-	-	-
Phenanthridin	179.22	1847	-	-	-	-	-	-
9-Phenanthrol	194.23	2159	236	2178	266	2110	208	2054
Pyren	202.26	2148	-	-	-	-	-	-
1-Pyrenol	218.26	2534	260	2532	290	2483	232	2416
Xanthon	196.21	1884	-	-	-	-	-	-

## 13.10 Ausbeuten der PAKs für den Extraktionstest

### 13.10.1 Ausbeuten der PAKs bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion

**Tabelle 34: Ergebnisse zur FFE**

Ergebnisse zum Extraktionstest der 79 PAKs über Flüssig-Flüssig-Extraktion.

EE: Essigsäureethylester

Hex.: n-Hexan

DCM: Dichlormethan

PME: Pentansäuremethylester

DEE: Diethylether

E : Extraktionsausbeute

EPA & Methyl EPA PAK						
PAK Name	E <sub>Hex</sub> [%]	E <sub>Toluol</sub> [%]	E <sub>DCM</sub> [%]	E <sub>DEE</sub> [%]	E <sub>EE</sub> [%]	E <sub>PME</sub> [%]
Acenaphthen	99	104	98	97	101	93
Acenaphthylen	102	103	95	98	100	95
Anthracen	104	106	96	94	103	107
Benzo[a]anthracen	102	99	105	96	103	101
Benzo[a]pyren	101	100	96	93	101	100
Benzo[b]fluoranthen	103	99	102	91	101	101
Benzo[ghi]perylen	97	104	99	91	100	98
Benzo[k]fluoranthen	102	102	105	87	105	101
Chrysen	103	100	106	96	104	102
Dibenzo[a,h]anthracen	91	101	97	94	98	99
Fluoranthen	106	103	110	96	105	99
Fluoren	98	103	95	96	104	98
Indeno[1,2,3-cd]pyren	100	100	98	92	100	99
Naphthalin	78	100	101	92	99	91
Phenanthren	101	103	101	95	105	101
Pyren	109	103	109	101	100	102
1-Methylnaphthalin	91	99	96	96	101	92
2-Methylnaphthalin	90	99	95	97	101	90
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>99</b>	<b>101</b>	<b>100</b>	<b>94</b>	<b>102</b>	<b>98</b>

Carboxy PAK						
PAK Name	E <sub>Hex</sub> [%]	E <sub>Toluol</sub> [%]	E <sub>DCM</sub> [%]	E <sub>DEE</sub> [%]	E <sub>EE</sub> [%]	E <sub>PME</sub> [%]
2-Naphthalincarbonsäure TMS	4	29	61	72	97	79
Anthracen-9-carbonsäure TMS	6	35	83	73	90	82
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>5</b>	<b>32</b>	<b>72</b>	<b>72</b>	<b>93</b>	<b>81</b>

<b>O-,S- Hetero PAK</b>						
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>Hex</sub></b> [%]	<b>E<sub>Toluol</sub></b> [%]	<b>E<sub>DCM</sub></b> [%]	<b>E<sub>DEE</sub></b> [%]	<b>E<sub>EE</sub></b> [%]	<b>E<sub>PME</sub></b> [%]
Benzo[b]furan	35	100	129	85	98	106
Dibenzofuran	93	101	97	95	103	94
Dibenzothiophensulfon	57	106	108	94	103	104
1-Benzothiophen	95	100	101	94	102	92
Dibenzothiophen	101	104	101	95	104	98
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>76</b>	<b>102</b>	<b>107</b>	<b>93</b>	<b>102</b>	<b>99</b>

<b>N- Hetero PAK</b>						
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>Hex</sub></b> [%]	<b>E<sub>Toluol</sub></b> [%]	<b>E<sub>DCM</sub></b> [%]	<b>E<sub>DEE</sub></b> [%]	<b>E<sub>EE</sub></b> [%]	<b>E<sub>PME</sub></b> [%]
Indol	25	84	86	92	85	85
Acridin	101	114	100	86	96	104
Chinolin	39	85	93	36	71	71
Isochinolin	39	86	97	34	61	72
Phenanthridin	97	105	101	91	101	99
2-Methylchinolin	62	97	89	51	81	80
4-Methylchinolin	63	103	94	50	83	88
Carbazol	98	101	108	98	104	101
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>66</b>	<b>97</b>	<b>96</b>	<b>67</b>	<b>85</b>	<b>88</b>

<b>Amino PAK</b>						
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>Hex</sub></b> [%]	<b>E<sub>Toluol</sub></b> [%]	<b>E<sub>DCM</sub></b> [%]	<b>E<sub>DEE</sub></b> [%]	<b>E<sub>EE</sub></b> [%]	<b>E<sub>PME</sub></b> [%]
1-Aminoanthracen	85	71	4	78	58	61
Anilin	3	17	9	33	52	34
1-Aminonaphthalin	37	85	51	52	89	84
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>42</b>	<b>58</b>	<b>21</b>	<b>55</b>	<b>66</b>	<b>60</b>

Hydroxy PAK						
PAK Name	E <sub>Hex</sub> [%]	E <sub>Toluol</sub> [%]	E <sub>DCM</sub> [%]	E <sub>DEE</sub> [%]	E <sub>EE</sub> [%]	E <sub>PME</sub> [%]
1-Acenaphthenol	24	96	106	95	102	110
9-Fluorenol	44	102	103	99	103	102
2-Hydroxybiphenyl	86	102	103	96	103	100
9-Phenanthrol	85	52	3	111	91	109
1-Pyrenol	102	20	17	80	43	104
Brenzcatechin 2 TMS	3	17	20	6	33	21
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	85	106	33	40	113	27
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	1	2	2	59	80	32
Hydrochinon	0	0	31	13	24	9
1-Naphthol	15	74	32	98	82	103
2-Naphthol	10	80	67	100	100	109
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	1	1	2	58	80	24
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>38</b>	<b>54</b>	<b>43</b>	<b>71</b>	<b>80</b>	<b>71</b>

Keto PAK						
PAK Name	E <sub>Hex</sub> [%]	E <sub>Toluol</sub> [%]	E <sub>DCM</sub> [%]	E <sub>DEE</sub> [%]	E <sub>EE</sub> [%]	E <sub>PME</sub> [%]
1,2-Acenaphthenchinon	0	98	90	53	2	97
1-Indanon	56	94	100	83	86	92
Anthron	-	79	62	126	104	113
Benzanthron	101	100	102	95	101	104
p-Benzochinon	-	-	-	-	-	-
9-Fluorenon	95	99	96	95	105	101
1,4-Naphthochinon	49	107	103	75	115	94
9,10-Phenanthrenchinon	-	-	-	-	-	-
Anthrachinon	99	107	108	94	107	105
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>67</b>	<b>98</b>	<b>94</b>	<b>89</b>	<b>89</b>	<b>101</b>

unterschiedlich mehrfach substituierte PAK						
PAK Name	E <sub>Hex</sub> [%]	E <sub>Toluol</sub> [%]	E <sub>DCM</sub> [%]	E <sub>DEE</sub> [%]	E <sub>EE</sub> [%]	E <sub>PME</sub> [%]
2-Hydroxycarbazol	0	67	68	102	120	101
2-Hydroxy-9-fluorenon	32	85	94	103	97	112
2-Hydroxychinolin TMS	4	11	21	12	26	34
2-Hydroxydibenzofuran	28	102	95	101	102	113
Cumarin	6	95	91	63	91	102
Xanthon	98	104	104	97	105	100
9(10)-Acridinon	0	42	106	67	102	125
1,8-Naphtholsäureanhydrid	0	97	102	83	108	94
2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure 2 TMS	2	28	33	120	88	19
3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure 2 TMS	3	32	25	120	85	35
2,4-Dinitrophenol	-	-	-	-	-	-
2,6-Dinitro-4-methylphenol	-	-	-	-	-	-
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>17</b>	<b>66</b>	<b>74</b>	<b>87</b>	<b>92</b>	<b>84</b>

Nitro PAK						
PAK Name	E <sub>Hex</sub> [%]	E <sub>Toluol</sub> [%]	E <sub>DCM</sub> [%]	E <sub>DEE</sub> [%]	E <sub>EE</sub> [%]	E <sub>PME</sub> [%]
5-Nitroacenaphthen	95	108	98	98	100	105
9-Nitroanthracen	108	153	89	133	56	103
Nitrobenzol	73	97	93	89	99	90
3-Nitrofluoranthren	83	107	98	93	96	105
2-Nitrofluoren	128	101	102	95	96	98
1-Nitronaphthalin	103	102	95	97	103	102
1-Nitropyren	126	112	97	93	90	114
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>102</b>	<b>111</b>	<b>96</b>	<b>100</b>	<b>91</b>	<b>102</b>

<b>Cyano PAK</b>						
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>Hex</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Toluol</sub> [%]</b>	<b>E<sub>DCM</sub> [%]</b>	<b>E<sub>DEE</sub> [%]</b>	<b>E<sub>EE</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PME</sub> [%]</b>
9-Cyanoanthracen	107	102	107	96	107	99
1-Cyanonaphthalin	97	102	97	96	103	96
9-Cyanophenanthren	102	104	107	94	107	101
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>	<b>95</b>	<b>106</b>	<b>99</b>

## 13.10.2 Ausbeuten der PAKs für die Festphasen-Extraktion

**Tabelle 35: Ergebnisse zur SPE**

Ergebnisse zum Extraktionstest der 79 PAKs über Festphasenextraktion. SDB 1, C18 OH, Isolute, PPL und Easy sind die 5 verwendeten Festphasen für die Extraktion.

<b>EPA &amp; Methyl EPA PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PPL</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub> [%]</b>
Acenaphthen	70	80	80	89	79
Acenaphthylen	73	80	81	91	79
Anthracen	27	82	88	93	87
Benzo[a]anthracen	5	70	86	101	78
Benzo[a]pyren	2	48	90	94	75
Benzo[b]fluoranthen	3	46	90	102	75
Benzo[ghi]perylen	1	26	97	88	70
Benzo[k]fluoranthen	3	47	88	93	69
Chrysen	4	59	86	95	75
Dibenzo[a,h]anthracen	1	31	94	69	69
Fluoranthen	12	84	92	92	93
Fluoren	66	81	84	95	83
Indeno[1,2,3-cd]pyren	1	28	95	87	70
Naphthalin	63	80	77	73	67
Phenanthren	39	82	90	102	90
Pyren	13	84	85	64	87
1-Methylnaphthalin	56	64	64	78	64
2-Methylnaphthalin	54	64	61	73	61
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>27</b>	<b>63</b>	<b>85</b>	<b>88</b>	<b>76</b>

<b>Carboxy PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PPL</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub> [%]</b>
2-Naphthalincarbonsäure TMS	30	9	2	28	49
Anthracen-9-carbonsäure TMS	28	27	4	43	3
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>29</b>	<b>18</b>	<b>3</b>	<b>35</b>	<b>26</b>

<b>O-,S- Hetero PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PPPL</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub> [%]</b>
Benzo[b]furan	101	90	109	106	78
Dibenzofuran	70	79	77	96	81
Dibenzothiophensulfon	86	90	92	98	97
1-Benzothiophen	67	76	70	85	71
Dibenzothiophen	38	84	89	97	92
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>72</b>	<b>84</b>	<b>87</b>	<b>96</b>	<b>84</b>

<b>N- Hetero PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PPPL</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub> [%]</b>
Indol	25	76	95	90	22
Acridin	78	88	99	57	103
Chinolin	91	87	91	94	99
Isochinolin	83	0	83	38	97
Phenanthridin	75	88	97	100	101
2-Methylchinolin	89	5	95	59	99
4-Methylchinolin	91	2	97	42	98
Carbazol	99	93	99	103	97
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>79</b>	<b>55</b>	<b>94</b>	<b>73</b>	<b>89</b>

<b>Amino PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PPPL</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub> [%]</b>
1-Aminoanthracen	27	1	n.a.	26	71
Anilin	72	25	n.a.	12	55
1-Aminonaphthalin	67	42	n.a.	68	75
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>55</b>	<b>22</b>	<b>n.a.</b>	<b>36</b>	<b>67</b>

Hydroxy PAK					
PAK Name	E <sub>SDB1</sub> [%]	E <sub>C18 OH</sub> [%]	E <sub>Isolute</sub> [%]	E <sub>PPL</sub> [%]	E <sub>Easy</sub> [%]
1-Acenaphthenol	91	96	105	101	106
9-Fluorenol	82	106	102	62	104
2-Hydroxybiphenyl	98	91	97	103	102
9-Phenanthrol	129	66	73	37	n.a.
1-Pyrenol	17	87	85	66	49
Brenzcatechin 2 TMS	18	6	44	3	39
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	6	119	44	31	56
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	50	93	5	15	108
Hydrochinon	0	0	1	0	112
1-Naphthol	93	107	95	96	98
2-Naphthol	99	95	96	96	100
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	66	85	15	29	148
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>62</b>	<b>79</b>	<b>64</b>	<b>53</b>	<b>93</b>

Keto PAK					
PAK Name	E <sub>SDB1</sub> [%]	E <sub>C18 OH</sub> [%]	E <sub>Isolute</sub> [%]	E <sub>PPL</sub> [%]	E <sub>Easy</sub> [%]
1,2-Acenaphthenchinon	79	81	46	112	n.a.
1-Indanon	86	95	85	50	103
Anthron	7	58	82	87	66
Benzanthron	4	91	96	101	92
p-Benzochinon	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
9-Fluorenon	80	94	100	108	95
1,4-Naphthochinon	0	101	13	89	44
9,10-Phenanthrenchinon	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Anthrachinon	38	92	91	80	91
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>42</b>	<b>87</b>	<b>73</b>	<b>90</b>	<b>82</b>

<b>unterschiedlich mehrfach substituierte PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>PPL</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub></b> <b>[%]</b>
2-Hydroxycarbazol	89	97	89	95	88
2-Hydroxy-9-fluorenon	90	96	104	83	115
2-Hydroxychinolin TMS	106	89	89	81	101
2-Hydroxydibenzofuran	104	92	91	114	103
Cumarin	100	96	106	87	100
Xanthon	67	93	98	103	98
9(10)-Acridinon	89	98	90	95	103
1,8-Naphtholsäureanhydrid	105	79	0	86	78
2-Hydroxy-1-naphthalincarbonsäure 2 TMS	31	10	3	63	2
3-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure 2 TMS	28	8	2	23	2
2,4-Dinitrophenol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2,6-Dinitro-4-methylphenol	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>81</b>	<b>76</b>	<b>67</b>	<b>83</b>	<b>79</b>

<b>Nitro PAK</b>					
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>PPL</sub></b> <b>[%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub></b> <b>[%]</b>
5-Nitroacenaphthen	38	96	91	69	95
9-Nitroanthracen	23	92	106	74	102
Nitrobenzol	86	77	91	78	89
3-Nitrofluoranthen	3	78	87	67	77
2-Nitrofluoren	21	90	93	63	96
1-Nitronaphthalin	87	98	92	89	98
1-Nitropyren	3	89	86	76	78
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>37</b>	<b>89</b>	<b>93</b>	<b>74</b>	<b>91</b>

<b>Cyano PAK</b>						
<b>PAK Name</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>	<b>E<sub>C18 OH</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Isolute</sub> [%]</b>	<b>E<sub>PPL</sub> [%]</b>	<b>E<sub>Easy</sub> [%]</b>	<b>E<sub>SDB1</sub> [%]</b>
9-Cyanoanthracen	18	18	88	99	101	91
1-Cyanonaphthalin	94	94	95	97	100	101
9-Cyanophenanthren	25	25	89	99	107	96
<b>Mittelwert E [%]</b>	<b>46</b>	<b>46</b>	<b>91</b>	<b>98</b>	<b>103</b>	<b>96</b>

## 13.11 Kalibrierkenndaten der PAKs in GC/MS

**Tabelle 36: Kalibrierkenndaten**

Liste der Kalibrierkenndaten der PAKs für die GC/MS-Bestimmung im SIM Modus.

NWG: Nachweisgrenze

BG: Bestimmungsgrenze

R: Korrelationskoeffizient

PAK Name	NWG [ $\mu\text{g/L}$ ]	BG [ $\mu\text{g/L}$ ]	R
Acenaphthen	< 0.045	< 0.2	0.9989
1,2-Acenaphthenchinon	< 0.06	< 0.21	0.9970
1-Acenaphthenol	< 0.03	< 0.1	0.9994
1-Acenaphthenol 1 TMS	< 0.08	< 0.3	0.9995
Acenaphthylen	< 0.06	< 0.25	0.9988
Acridin	< 0.01	< 0.04	0.9997
9 (10 H)-Acridinon	< 0.35	1.50	0.9953
Anthracen	< 0.03	< 0.11	0.9999
9-Anthracencarbonsäure 1 TMS	< 0.45	< 1.6	0.9994
Anthrachinon	< 0.085	< 0.4	0.9961
Anthron	< 1.3	< 5.5	0.9894
Benzanthron	< 0.035	< 0.12	0.9957
Benzo[a]anthracen	< 0.045	< 0.2	0.9948
Benzo[a]pyren	< 0.045	< 0.2	0.9980
Benzo[b]fluoranthren	< 0.065	< 0.3	0.9959
Benzo[b]furan	< 0.2	< 0.8	0.9682
Benzo[ghi]perylen	< 0.06	< 0.22	0.9998
Benzo[k]fluoranthren	< 0.05	< 0.2	0.9966
1-Benzothiophen	< 0.03	< 0.1	0.9999
Carbazol	< 0.02	< 0.07	0.9959
Chinolin	< 0.02	< 0.07	0.9999
Chrysen	< 0.025	< 0.1	0.9952
Cumarin	< 0.01	< 0.04	0.9992
9-Cyanoanthracen	< 0.03	< 0.13	0.9961
1-Cyanonaphthalin	< 0.015	< 0.045	0.9993
9-Cyanophenanthren	< 0.03	< 0.1	0.9951
Dibenzo[a,h]anthracen	< 0.03	< 0.12	0.9999

PAK Name	NWG [ $\mu\text{g/L}$ ]	BG [ $\mu\text{g/L}$ ]	R
Dibenzofuran	< 0.03	< 0.1	0.9997
Dibenzothiophen	< 0.075	< 0.3	0.9998
Dibenzothiophensulfon	< 0.03	< 0.1	0.9909
Fluoranthen	< 0.02	< 0.06	0.9966
Fluoren	< 0.01	< 0.025	0.9992
9-Fluorenon	< 0.045	< 0.2	0.9998
9-Fluorenol	< 0.02	< 0.07	0.9999
9-Fluorenol 1 TMS	< 0.35	< 0.13	0.9996
Hydrochinon	< 0.15	< 0.45	0.9970
1-Hydroxy-2-naphthoesäure 2TMS	< 0.95	< 4.5	0.9991
3-Hydroxy-2-naphthoesäure 2TMS	< 1.1	< 2.5	0.9989
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	< 0.65	< 2.5	0.9996
2-Hydroxybiphenyl	< 0.04	< 0.14	1.0000
2-Hydroxycarbazol	< 0.09	< 0.8	0.9948
2-Hydroxychinolin	< 0.55	< 2	0.9978
2-Hydroxychinolin 2- 1 TMS	< 0.6	< 2.2	0.9989
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	< 0.2	< 0.7	0.9997
1-Indanon	< 0.02	< 0.07	1.0000
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0.025	< 0.1	0.9999
Indol	< 0.05	< 0.17	0.9992
Isochinolin	< 0.003	< 0.01	1.0000
2-Methylchinolin	< 0.02	< 0.065	0.9994
4-Methylchinolin	< 0.09	< 0.035	0.9997
1-Methylnaphthalin	< 0.04	< 0.15	0.9989
2-Methylnaphthalin	< 0.05	< 0.19	0.9993
Naphthalin	< 0.02	< 0.06	0.9996
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.95	0.9999
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.15	0.9999
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.15	0.9999
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	< 0.25	< 0.9	0.9998
1,4-Naphthochinon	< 0.55	< 2	0.9998
1-Naphthol	< 0.025	< 0.085	0.9948
2-Naphthol	< 0.07	< 0.3	0.9972
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0.07	< 0.3	0.9717

PAK Name	NWG [ $\mu\text{g/L}$ ]	BG [ $\mu\text{g/L}$ ]	R
1-Aminonaphthalin	< 0.07	< 0.25	0.9983
5-Nitroacenaphthen	< 0.025	< 0.095	0.9949
9-Nitroanthracen	< 2	< 11.5	0.9904
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.2	0.9974
3-Nitrofluoranthren	< 0.03	< 0.11	0.9924
2-Nitrofluoren	< 0.75	< 3	0.9938
1-Nitronaphthalin	< 0.04	< 0.13	0.9995
1-Nitropyren	< 0.3	< 1.1	0.9959
Phenanthren	< 0.075	< 0.3	0.9998
Phenanthridin	< 0.025	< 0.09	0.9983
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.55	0.9996
Pyren	< 0.015	< 0.05	0.9962
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.35	< 1.3	0.9999
Xanthon	< 0.05	< 0.19	0.9987
1-Aminoanthracen	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
Anilin	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
p-Benzochinon	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
Brenzcatechin	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
2,6-Dinitro-4-methylphenol	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
2,4-Dinitrophenol	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
9,10-Phenanthrenchinon	nicht. best.	nicht. best.	n.b.
Thiophen	nicht. best.	nicht. best.	n.b.

## 13.12 Ergebnisse quantifizierter PAKs in Grundwasserproben des Testgeländes Zeche Viktor III/IV in Castrop Rauxel

### 13.12.1 Probenahme März 2004

**Tabelle 37: Ergebnisse der PAK-Bestimmung in den Realproben aus Castrop Rauxel vom März 2004**

Auflistung der Messergebnisse für die Bestimmung der PAKs in Grundwasserproben vom März 2004 vom Testfeld Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel in [µg/L]. Es werden nur die PAKs aufgeführt, die sich in mindestens einem Brunnen positiv nachweisen ließen. Die silylierten PAKs werden nach dem Namen mit TMS (Trimethylsilylester) gekennzeichnet. Die Ziffer vor dem TMS gibt die Anzahl der Silylierungsgruppen an.

PAK Name	B 1 OP	B 1 MP	B 1 UP	B 2 OP	B 2 MP	B 2 UP	B 3 OP
Naphthalin	82.92	69.32	59.23	71.30	66.01	228.29	31.14
Benzo[b]furan	78.26	146.25	47.43	42.26	38.89	199.15	13.78
2-Hydroxychinolin 1 TMS	20.42	7.24	93.70	15.49	14.65	26.08	3.78
Chinolin	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
1,8-Naphthalinanhydrid	80.21	112.46	306.26	82.54	69.54	158.35	5.24
1-Benzothiophen	151.22	135.66	236.91	128.48	118.34	210.23	27.00
1-Indanon	15.69	10.93	5.23	4.34	3.73	17.57	3.75
1-Methylnaphthalin	13.02	6.79	55.03	12.50	7.41	14.01	2.03
2-Methylnaphthalin	11.52	< 0.05	0.17	0.12	0.11	< 0.05	0.09
Dibenzofuran	7.42	2.33	13.20	2.87	0.79	1.58	0.11
Acenaphthen	13.23	4.50	19.13	5.36	3.60	2.07	1.18
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	0.9	1.3	2.3	0.7	0.8	8.7	< 0.25
2-Naphthol	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07	< 0.07
1-Naphthol	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Carbazol	0.26	0.20	1.15	0.38	0.17	0.72	0.15
Fluoren	1.63	0.36	4.69	1.15	0.75	0.47	0.11
Isochinolin	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003	< 0.003
Acenaphthylen	0.79	0.61	2.08	0.52	0.52	0.54	0.13
2-Hydroxybiphenyl	8.95	7.29	12.45	2.60	0.05	5.36	0.06
Phenanthren	0.10	0.14	0.11	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075
9-Fluorenon	0.40	0.16	2.20	0.29	0.30	0.36	0.14
Dibenzothiophensulfon	14.40	22.49	8.10	12.51	1.68	3.56	16.98
Indol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Fluoranthren	0.28	0.38	0.82	1.07	0.08	0.33	0.38
2-Hydroxycarbazol	15.64	14.21	11.62	8.30	1.92	2.58	12.11
1-Cyanonaphthalin	1.96	0.99	3.73	1.11	1.31	1.20	0.14
1,4-Naphthochinon	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55
Benzo[a]pyren	< 0.045	< 0.045	< 0.045	< 0.045	< 0.045	< 0.045	< 0.045
1-Acenaphthenol 1 TMS	1.50	0.79	3.23	0.15	0.16	0.14	< 0.08
9-Fluorenon 1 TMS	0.05	0.07	0.30	0.03	0.06	0.11	< 0.35
Phenanthridin	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Anthracen	0.37	0.33	0.76	0.31	0.31	0.36	0.13

PAK Name	B 1 OP	B 1 MP	B 1 UP	B 2 OP	B 2 MP	B 2 UP	B 3 OP
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	0.9	0.3	1.1	0.4	0.4	0.3	< 0.2
Dibenzothiophen	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075
9 (10 H)-Acridinon	0.49	< 0.35	1.83	< 0.35	< 0.35	0.62	0.66
Acridin	0.11	0.33	1.83	0.24	0.26	0.19	0.14
Anthrachinon	0.76	0.91	0.82	0.34	0.34	0.35	0.33
2-Methylchinolin	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.07	< 0.02	< 0.02
1-Pyrenol 1 TMS	0.3	0.3	1.2	0.1	0.2	0.3	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25
Pyren	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	0.3	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.0	< 0.03	0.1	0.1	0.1	0.0	< 0.03
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	0.0	< 0.03	0.0	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03

PAK Name	B 3 MP	B 3 UP	B 4 OP	B 4 MP	B 4 UP	B 5 OP	B 5 MP
Naphthalin	78.74	1018.23	51.95	42.65	87.59	24.65	2472.90
Benzo[b]furan	47.23	868.20	21.99	16.87	71.52	7.09	21.59
2-Hydroxychinolin 1 TMS	16.95	284.06	0.86	1.24	14.32	4.51	45.42
Chinolin	< 0.02	< 0.02	0.20	0.26	1.32	< 0.02	0.41
1,8-Naphthalinanhydrid	13.68	495.73	1.38	6.83	24.85	< 0.07	139.47
1-Benzothiophen	66.69	494.78	50.71	120.02	706.33	23.67	167.30
1-Indanon	4.52	33.21	3.43	3.10	9.27	2.77	5.04
1-Methylnaphthalin	6.88	75.33	8.52	25.61	43.65	2.20	30.02
2-Methylnaphthalin	0.15	18.40	0.30	0.26	0.62	0.20	0.86
Dibenzofuran	0.38	5.99	3.15	7.20	24.03	1.41	17.91
Acenaphthen	2.19	4.97	18.81	30.24	62.49	3.98	28.40
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	1.2	72.3	< 0.25	< 0.25	2.9	< 0.25	0.6
2-Naphthol	1.02	49.65	< 0.07	< 0.07	1.58	< 0.07	< 0.07
1-Naphthol	0.77	14.26	< 0.025	2.07	11.92	< 0.025	4.00
Carbazol	0.16	0.77	2.58	8.73	2.48	0.40	7.60
Fluoren	0.38	1.89	2.48	7.87	2.42	0.48	8.16
Isochinolin	< 0.003	< 0.003	2.99	6.41	26.05	0.14	24.34
Acenaphthylen	0.23	1.73	1.24	3.05	7.00	0.26	3.19
2-Hydroxybiphenyl	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.55
Phenanthren	< 0.075	< 0.075	0.47	1.19	0.49	0.11	0.75
9-Fluorenon	0.11	0.36	0.29	0.62	1.52	< 0.045	0.33
Dibenzothiophensulfon	10.37	7.33	14.97	8.46	8.74	8.80	8.01
Indol	< 0.05	< 0.05	0.19	0.20	2.61	0.24	0.37
Fluoranthren	0.19	0.22	< 0.02	< 0.02	0.33	0.17	0.02
2-Hydroxycarbazol	7.04	4.98	9.71	6.78	7.24	7.01	6.40
1-Cyanonaphthalin	0.33	6.65	0.30	0.37	2.42	0.11	1.59

PAK Name	B 3 MP	B 3 UP	B 4 OP	B 4 MP	B 4 UP	B 5 OP	B 5 MP
1,4-Naphthochinon	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	1.02	< 0.55	0.61
Benzo[a]pyren	0.55	0.45	0.70	0.43	0.44	0.38	0.37
1-Acenaphthenol 1 TMS	< 0.08	0.37	0.11	0.27	0.44	< 0.08	0.18
9-Fluorenol 1 TMS	< 0.35	0.12	< 0.35	< 0.35	0.08	< 0.35	0.04
Phenanthridin	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Anthracen	0.18	0.38	0.17	0.27	0.99	0.10	0.30
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	0.2	0.8	< 0.2	< 0.2	0.8	< 0.2	0.5
Dibenzothiophen	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075	< 0.075	0.13	0.32
9 (10 H)-Acridinon	0.45	0.68	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35
Acridin	< 0.01	0.35	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Anthrachinon	0.23	0.99	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085
2-Methylchinolin	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.03	0.24	< 0.02	< 0.02
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	< 0.09	< 0.09	< 0.09	0.11	0.20	< 0.09	< 0.09
2-Hydroxy-9-fluorenol 1 TMS	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25
Pyren	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.09	0.37	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	< 0.03	0.0
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	0.1	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03

PAK Name	B 5 UP	B 6 OP	B 6 MP	B 6 UP	B 7 OP	B 7 MP	B 7 UP
Naphthalin	1415.78	365.12	357.02	181.46	803.72	730.98	< 0.02
Benzo[b]furan	148.59	290.77	304.47	333.60	928.53	825.61	< 0.2
2-Hydroxychinolin 1 TMS	283.81	20.50	20.23	30.26	81.17	83.28	< 0.6
Chinolin	1.79	0.70	0.24	0.86	0.56	0.38	< 0.02
1,8-Naphthalinanhidrid	1443.13	154.26	171.73	281.51	249.10	248.49	< 0.07
1-Benzothiophen	726.25	333.62	340.66	476.52	325.34	284.11	< 0.03
1-Indanon	12.70	9.75	9.32	8.84	159.87	229.27	< 0.02
1-Methylnaphthalin	169.38	49.08	52.88	82.54	83.11	54.12	< 0.04
2-Methylnaphthalin	56.53	2.10	1.91	0.18	3.31	27.36	< 0.05
Dibenzofuran	64.90	27.16	34.39	13.28	7.44	4.77	< 0.03
Acenaphthen	65.00	26.78	30.30	13.52	9.04	6.40	< 0.045
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	16.6	12.1	12.6	2.4	21.2	26.4	< 0.25
2-Naphthol	44.90	14.28	12.82	16.73	13.59	14.80	< 0.07
1-Naphthol	75.09	20.77	21.54	59.80	7.53	9.10	< 0.025
Carbazol	32.49	3.05	3.49	1.69	0.89	0.59	< 0.02
Fluoren	17.24	10.32	11.79	3.03	3.64	3.26	< 0.01
Isochinolin	61.99	51.36	0.37	0.47	0.39	< 0.003	< 0.003
Acenaphthylen	11.45	2.25	2.86	4.45	1.93	1.58	< 0.06
2-Hydroxybiphenyl	1.38	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04	< 0.04
Phenanthren	1.43	5.15	6.95	0.78	1.44	0.87	< 0.075

PAK Name	B 5 UP	B 6 OP	B 6 MP	B 6 UP	B 7 OP	B 7 MP	B 7 UP
9-Fluorenon	1.00	1.91	2.02	0.29	6.81	5.37	< 0.045
Dibenzothiophensulfon	9.57	10.68	10.46	8.80	11.23	11.95	< 0.03
Indol	1.81	1.34	2.43	1.86	1.88	2.01	< 0.05
Fluoranthen	0.08	1.40	1.44	0.38	0.61	0.43	< 0.02
2-Hydroxycarbazol	7.13	7.50	7.90	6.19	7.51	7.39	< 0.09
1-Cyanonaphthalin	10.67	4.61	4.91	5.68	5.90	5.24	< 0.015
1,4-Naphthochinon	5.52	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55
Benzo[a]pyren	0.40	0.61	0.57	0.50	0.65	0.71	< 0.045
1-Acenaphthenol 1 TMS	0.77	0.49	0.43	0.65	0.48	0.28	< 0.08
9-Fluorenol 1 TMS	0.08	0.24	0.24	0.13	1.46	0.59	< 0.35
Phenanthridin	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Anthracen	1.11	0.30	0.45	0.07	0.29	0.31	< 0.03
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	3.2	2.1	2.4	2.7	3.1	2.4	< 0.2
Dibenzothiophen	0.23	0.57	0.69	< 0.075	0.17	0.14	< 0.075
9 (10 H)-Acridinon	< 0.35	1.74	2.00	1.52	0.68	0.54	< 0.35
Acridin	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Anthrachinon	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085
2-Methylchinolin	0.05	0.40	0.15	< 0.02	< 0.02	0.10	< 0.02
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	0.9	0.9	0.2	< 0.1	< 0.1	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	0.14	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	0.3	0.5	0.4	< 0.25	< 0.25	< 0.25
Pyren	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.1	< 0.03	0.0	0.1	0.0	0.0	< 0.03
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	0.1	< 0.03	< 0.03	0.0	< 0.03	< 0.03	< 0.03

PAK Name	B 8 OP	B 8 MP	B 8 UP	B 9 OP	B 9 MP	B 9 UP	B 10 OP
Naphthalin	1630.58	1859.22	1455.39	2337.74	2627.60	3205.35	163.12
Benzo[b]furan	1656.43	1752.52	1049.07	2122.80	2477.15	2788.76	37.72
2-Hydroxychinolin 1 TMS	2258.06	2418.64	1322.16	568.13	425.94	290.78	69.97
Chinolin	0.48	0.44	< 0.02	4.31	4.97	6.55	0.92
1,8-Naphthalinanhydrid	346.72	264.93	432.92	504.77	516.56	352.94	23.95
1-Benzothiophen	673.77	741.31	691.99	1000.14	1123.69	1315.82	228.31
1-Indanon	9.82	< 0.02	4.52	303.76	369.39	681.54	5.21
1-Methylnaphthalin	108.21	168.23	130.49	229.34	251.93	297.86	82.38
2-Methylnaphthalin	139.12	213.38	73.19	141.67	94.18	573.47	1.27
Dibenzofuran	9.78	9.77	9.02	66.08	40.06	90.99	66.77
Acenaphthen	9.14	19.05	20.81	52.74	59.63	73.45	53.80
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	155.0	142.9	77.4	76.8	58.2	72.1	1.0
2-Naphthol	62.04	48.59	29.93	79.83	103.78	57.46	< 0.07
1-Naphthol	17.74	18.32	11.37	25.03	29.48	18.80	2.30
Carbazol	0.69	0.67	1.37	1.11	2.72	2.96	37.14

PAK Name	B 8 OP	B 8 MP	B 8 UP	B 9 OP	B 9 MP	B 9 UP	B 10 OP
Fluoren	4.34	5.69	5.06	17.84	13.80	23.11	29.16
Isochinolin	0.36	0.58	5.12	8.50	12.88	15.32	7.31
Acenaphthylen	3.99	7.64	7.68	13.83	17.92	21.44	6.25
2-Hydroxybiphenyl	< 0.04	< 0.04	< 0.04	1.35	0.81	2.05	1.60
Phenanthren	0.97	1.02	0.80	0.75	0.91	1.35	7.10
9-Fluorenon	14.22	18.19	24.28	2.06	2.39	2.71	0.28
Dibenzothiophensulfon	10.55	8.04	7.75	7.35	7.50	7.59	7.70
Indol	1.88	2.14	1.52	0.70	0.46	5.08	0.37
Fluoranthren	0.41	0.57	0.37	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
2-Hydroxycarbazol	7.94	7.09	6.87	6.35	6.06	6.61	6.28
1-Cyanonaphthalin	11.99	14.65	8.65	9.70	9.57	10.09	2.14
1,4-Naphthochinon	5.07	5.02	2.77	2.06	3.00	3.86	1.16
Benzo[a]pyren	0.47	0.40	0.38	0.31	0.38	0.43	0.35
1-Acenaphthenol 1 TMS	0.42	0.39	0.64	0.61	0.55	0.82	0.22
9-Fluorenon 1 TMS	2.02	1.43	0.20	0.13	0.18	0.16	0.03
Phenanthridin	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Anthracen	0.75	0.74	0.66	0.74	0.99	0.65	0.30
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	4.4	4.0	3.0	4.1	3.1	4.5	1.1
Dibenzothiophen	0.42	0.68	0.25	1.32	0.57	0.82	1.01
9 (10 H)-Acridinon	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35
Acridin	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Anthrachinon	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085
2-Methylchinolin	0.07	0.15	0.26	1.24	1.46	1.00	< 0.02
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	0.24	0.20	0.12	0.19	0.37	0.50	0.24
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	0.8	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	< 0.25	< 0.25
Pyren	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	0.1	< 0.15	< 0.15	0.2	0.2	< 0.15	< 0.15
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	< 0.03
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	< 0.03

PAK Name	B 10 MP	B 10 UP	B 11 OP	B 11 MP	B 11 UP	B 12 OP	B 12 MP
Naphthalin	372.65	224.70	47.64	297.97	893.82	331.12	1245.83
Benzo[b]furan	145.31	133.35	12.65	282.30	747.99	388.64	1034.40
2-Hydroxychinolin 1 TMS	< 0.6	< 0.6	< 0.6	6.05	266.36	16.87	279.14
Chinolin	1.55	3.68	0.08	0.34	0.35	2.73	5.85
1,8-Naphthalinanhydrid	143.81	167.37	1.91	62.13	169.33	30.96	102.32
1-Benzothiophen	723.11	867.25	34.67	163.40	281.00	128.07	417.48
1-Indanon	9.25	14.78	3.54	56.18	392.53	60.40	451.59
1-Methylnaphthalin	245.31	317.70	8.75	37.18	91.61	80.04	197.40
2-Methylnaphthalin	1.30	1.43	1.18	3.85	35.49	10.35	64.18
Dibenzofuran	106.42	174.53	2.40	8.98	15.34	22.19	58.27

PAK Name	B 10 MP	B 10 UP	B 11 OP	B 11 MP	B 11 UP	B 12 OP	B 12 MP
Acenaphthen	125.69	178.17	3.02	8.63	21.12	19.62	42.46
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	3.5	1.3	0.2	19.6	56.0	1.1	11.3
2-Naphthol	9.22	6.97	0.13	4.23	14.32	1.40	23.73
1-Naphthol	80.20	125.12	0.45	5.80	13.65	1.93	6.35
Carbazol	72.38	101.14	1.92	2.92	1.47	1.75	4.16
Fluoren	41.68	62.63	0.75	3.66	2.36	6.17	16.20
Isochinolin	10.29	16.44	1.36	10.66	1.15	18.25	1.44
Acenaphthylen	6.58	3.82	0.39	2.04	5.68	1.92	4.29
2-Hydroxybiphenyl	2.29	4.03	< 0.04	< 0.04	< 0.04	0.49	1.40
Phenanthren	4.90	3.74	0.25	0.59	1.29	0.70	3.14
9-Fluorenon	0.76	0.82	0.20	0.63	4.19	0.58	5.58
Dibenzothiophensulfon	7.57	2.43	11.73	11.88	12.94	7.88	7.51
Indol	1.04	2.56	0.27	0.46	< 0.05	0.96	1.58
Fluoranthren	< 0.02	< 0.02	0.31	0.35	0.56	0.22	4.70
2-Hydroxycarbazol	6.25	1.60	7.34	7.47	7.77	6.86	6.55
1-Cyanonaphthalin	6.56	5.15	0.31	1.03	7.28	1.25	5.90
1,4-Naphthochinon	4.07	5.36	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55	< 0.55
Benzo[a]pyren	0.37	0.16	0.55	0.69	0.66	0.38	0.61
1-Acenaphthenol 1 TMS	0.49	0.35	< 0.08	0.18	1.24	0.44	0.66
9-Fluorenonol 1 TMS	0.33	0.06	< 0.35	0.05	1.36	0.36	1.28
Phenanthridin	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Anthracen	0.52	0.67	0.12	0.28	0.26	0.24	0.43
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	3.0	3.2	< 0.2	0.8	3.4	0.4	1.8
Dibenzothiophen	0.84	< 0.075	< 0.075	0.11	0.21	0.16	0.57
9 (10 H)-Acridinon	< 0.35	< 0.35	1.08	1.14	3.08	< 0.35	< 0.35
Acridin	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.29	0.76	< 0.01	0.37
Anthrachinon	< 0.085	0.24	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085
2-Methylchinolin	0.14	0.38	< 0.02	0.06	0.16	< 0.02	0.08
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.5	1.2	0.1	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	1.0	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	0.32	0.52	< 0.09	< 0.09	< 0.09	0.16	0.15
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25
Pyren	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	0.1	< 0.03	0.0	< 0.03	< 0.03	< 0.03
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03

PAK Name	B 12 UP	B 13 OP	B 13 MP	B 13 UP	B 14 OP	B 14 MP	B 14 UP
Naphthalin	1546.58	1958.18	3906.48	4208.37	2005.51	3409.82	1960.49
Benzo[b]furan	1263.39	1022.83	2111.12	2737.78	1894.54	3839.62	3674.36
2-Hydroxychinolin 1 TMS	127.32	610.79	751.22	975.13	333.79	182.65	821.27
Chinolin	21.30	7.07	2.02	3.12	5.79	679.61	1634.18
1,8-Naphthalinanhydrid	124.68	118.32	341.62	476.89	163.25	165.07	179.50

PAK Name	B 12 UP	B 13 OP	B 13 MP	B 13 UP	B 14 OP	B 14 MP	B 14 UP
1-Benzothiophen	491.52	694.22	1294.12	1420.18	855.94	1157.29	1269.68
1-Indanon	636.62	552.64	1024.49	854.29	310.97	609.54	514.35
1-Methylnaphthalin	69.69	161.59	245.87	195.92	183.48	141.27	227.64
2-Methylnaphthalin	83.31	96.78	407.74	371.08	105.74	235.55	425.93
Dibenzofuran	4.49	29.80	49.01	65.62	38.06	32.44	69.62
Acenaphthen	8.78	25.82	39.48	34.15	32.85	22.66	37.17
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	23.8	19.4	79.2	100.0	22.3	78.5	95.0
2-Naphthol	29.79	< 0.07	3.36	29.52	3.13	< 0.07	51.97
1-Naphthol	5.06	7.64	11.54	21.33	13.72	37.25	8.66
Carbazol	1.60	35.60	4.61	67.15	1.63	1.97	6.96
Fluoren	12.72	14.69	9.11	25.30	8.51	7.44	18.39
Isochinolin	0.64	2.12	8.12	5.80	2.24	7.38	8.05
Acenaphthylen	4.92	15.28	21.33	20.38	3.64	7.15	19.62
2-Hydroxybiphenyl	< 0.04	0.59	0.99	1.38	0.91	1.18	1.70
Phenanthren	0.86	30.76	10.62	25.32	4.71	2.41	2.44
9-Fluorenon	4.28	3.54	5.89	6.27	6.17	2.92	2.90
Dibenzothiophensulfon	7.53	8.45	6.07	6.45	6.50	6.30	4.20
Indol	1.28	2.90	6.99	20.31	5.04	10.16	11.46
Fluoranthen	0.61	19.59	< 0.02	< 0.02	1.31	0.26	0.33
2-Hydroxycarbazol	6.59	6.87	5.38	4.59	5.17	4.27	3.63
1-Cyanonaphthalin	8.21	6.75	13.02	14.63	10.40	11.19	13.90
1,4-Naphthochinon	< 0.55	0.81	1.95	2.33	2.28	2.59	13.18
Benzo[a]pyren	0.36	9.88	0.47	0.33	0.43	0.34	0.22
1-Acenaphthenol 1 TMS	1.84	1.30	4.78	7.91	0.53	0.81	1.10
9-Fluorenonol 1 TMS	1.89	2.35	6.23	7.58	2.66	3.08	2.78
Phenanthridin	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025	< 0.025
Anthracen	0.17	5.50	1.59	3.01	0.36	0.55	0.98
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	2.1	1.7	3.1	3.6	1.7	3.3	3.9
Dibenzothiophen	1.85	2.82	1.49	3.91	< 0.075	< 0.075	< 0.075
9 (10 H)-Acridinon	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35	< 0.35
Acridin	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Anthrachinon	< 0.085	< 0.085	< 0.085	< 0.085	1.60	1.59	0.76
2-Methylchinolin	0.17	0.35	0.20	0.43	0.11	0.70	1.38
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	0.18	0.15	0.20	0.24	0.20	0.26	0.35
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25	< 0.25
Pyren	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15	0.2	0.2	< 0.15	< 0.15	0.3
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.03	0.0	< 0.03	0.0	< 0.03	0.0
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.0	< 0.03	< 0.03

PAK Name	B 15 OP	B 15 MP	B 15 UP
Naphthalin	366.80	1266.03	1654.89
Benzo[b]furan	124.08	388.93	376.17
2-Hydroxychinolin 1 TMS	196.79	648.83	969.22
Chinolin	1.59	3.76	6.28
1,8-Naphthalinanhydrid	92.60	681.33	933.91

PAK Name	B 15 OP	B 15 MP	B 15 UP
1-Benzothiophen	297.36	1301.16	1364.33
1-Indanon	48.42	552.72	670.69
1-Methylnaphthalin	34.26	466.85	651.78
2-Methylnaphthalin	30.17	4.48	10.10
Dibenzofuran	4.35	211.70	294.56
Acenaphthen	21.04	164.01	190.25
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	6.7	7.8	8.4
2-Naphthol	< 0.07	54.29	138.70
1-Naphthol	1.06	87.05	129.11
Carbazol	2.61	17.44	31.43
Fluoren	8.99	65.92	85.68
Isochinolin	8.16	27.70	34.90
Acenaphthylen	2.93	37.64	58.38
2-Hydroxybiphenyl	0.32	4.82	36.63
Phenanthren	0.47	8.98	22.28
9-Fluorenon	0.40	1.19	1.97
Dibenzothiophensulfon	5.95	3.79	6.27
Indol	1.18	3.31	4.92
Fluoranthen	0.20	0.76	0.57
2-Hydroxycarbazol	5.18	2.39	6.32
1-Cyanonaphthalin	1.27	3.77	7.15
1,4-Naphthochinon	0.58	4.66	10.31
Benzo[a]pyren	0.32	0.20	0.36
1-Acenaphthenol 1 TMS	0.11	0.50	0.57
9-Fluorenel 1 TMS	0.16	0.08	0.17
Phenanthridin	< 0.025	3.21	7.13
Anthracen	0.31	0.71	1.71
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	0.3	0.5	1.3
Dibenzothiophen	< 0.075	< 0.075	< 0.075
9 (10 H)-Acridinon	< 0.35	< 0.35	< 0.35
Acridin	< 0.01	1.45	0.78
Anthrachinon	< 0.085	0.46	1.33
2-Methylchinolin	0.18	0.49	0.70
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	< 0.1	< 0.1
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95	< 0.95
4-Methylchinolin	0.13	0.89	0.95
2-Hydroxy-9-fluorenon 1 TMS	< 0.65	< 0.65	< 0.65
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.25	< 0.25

<b>PAK Name</b>	<b>B 15 OP</b>	<b>B 15 MP</b>	<b>B 15 UP</b>
Pyren	0.20	0.52	0.50
Nitrobenzol	< 0.05	< 0.05	< 0.05
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.0	0.0	0.2
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.03	0.1

## 13.12.2 Probenahme August 2004

**Tabelle 38: Ergebnisse der PAK-Bestimmung in den Realproben aus Castrop Rauxel vom August 2004**

Auflistung der Messergebnisse für die Bestimmung der PAKs in Grundwasserproben vom August 2004 vom Testfeld Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel in [µg/L]. Die silylierten PAKs werden nach dem Namen mit TMS (Trimethylsilylester) gekennzeichnet. Die Ziffer vor dem TMS gibt die Anzahl der Silylierungsgruppen an.

PAK Name	B 3 OP	B 3 UP	B 4 OP	B 4 UP	B 5 OP	B 5 UP	B 7 OP
Naphthalin	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
Benzo[b]furan	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
2-Hydroxychinolin 1 TMS	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
1,8-Naphthalinanhydrid	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1-Benzothiophen	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
Chinolin	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
1-Indanon	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
1-Methylnaphthalin	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
2-Methylnaphthalin	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
Dibenzofuran	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
2-Naphthol	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
Acenaphthen	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1-Naphthol	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
Indol	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
Fluoren	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Dibenzothiophensulfon	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
Acenaphthylen	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
Carbazol	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
2-Hydroxycarbazol	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
2-Methylchinolin	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
Isochinolin	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
Phenanthren	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
1-Cyanonaphthalin	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
9-Fluorenol	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
2-Hydroxybiphenyl	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
1-Pyrenol 1 TMS	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
4-Methylchinolin	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
9-Fluorenol 1 TMS	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
Dibenzothiophen	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Benzo[a]pyren	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
3-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
Anthracen	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
Fluoranthen	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1

PAK Name	B 3 OP	B 3 UP	B 4 OP	B 4 UP	B 5 OP	B 5 UP	B 7 OP
1-Acenaphthenol 1 TMS	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.5	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	0.4	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
9-Anthracencarbonsäure 1 TMS	0.4	0.2	< 0.03	0.1	< 0.03	0.5	0.1
9-Phenanthrol 1 TMS	0.4	0.2	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.3	0.1

PAK Name	B 7 UP	B9 OP	B 9 UP	B 14 OP	B 14 UP	B 15 OP	B 15 UP
Naphthalin	943.56	2980.79	3375.98	2548.24	4279.33	113.59	1891.47
Benzo[b]furan	932.59	2855.20	2857.36	2540.74	3904.11	38.12	430.75
2-Hydroxychinolin 1 TMS	345.31	1016.78	3149.09	2020.95	2477.70	434.41	2402.86
1,8-Naphthalinanhydrid	229.87	690.34	479.98	220.06	217.25	4.49	1032.55
1-Benzothiophen	348.21	1022.42	1145.32	856.08	1180.26	71.57	1025.32
Chinolin	0.92	4.93	4.32	4.44	1049.21	0.38	2.60
1-Indanon	300.60	566.18	582.51	395.94	653.98	1.25	532.27
1-Methylnaphthalin	85.82	267.84	287.53	181.93	252.23	8.31	581.08
2-Methylnaphthalin	42.22	166.04	56.32	109.03	496.58	2.85	8.94
Dibenzofuran	3.10	67.93	89.63	34.03	81.22	1.29	267.13
2-Naphthol	15.63	106.07	95.40	35.29	173.04	0.32	187.91
Acenaphthen	10.98	56.92	71.55	32.27	41.70	9.40	169.44
1-Naphthol	10.04	23.27	20.58	15.01	20.12	0.53	136.38
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	19.5	59.5	73.2	55.6	96.4	4.2	21.4
Indol	10.56	10.76	17.38	18.35	89.86	0.63	17.09
Fluoren	2.17	18.24	20.32	8.67	18.68	3.28	82.69
Dibenzothiophensulfon	48.28	22.74	24.16	15.54	22.49	22.49	29.60
Acenaphthylen	4.18	17.75	23.05	5.70	20.86	1.55	60.13
Carbazol	1.33	0.91	3.54	0.90	5.94	1.46	24.01
2-Hydroxycarbazol	31.36	11.67	13.98	7.00	10.68	10.16	10.08
2-Methylchinolin	0.22	1.80	1.38	0.72	39.99	< 0.02	1.19
Isochinolin	1.09	10.32	14.46	2.62	10.57	0.46	32.26
Phenanthren	1.78	0.74	1.50	4.75	3.05	< 0.075	22.01
1-Cyanonaphthalin	4.95	10.59	11.21	11.54	12.17	0.43	6.40
9-Fluorenol	2.40	2.21	3.65	5.83	1.84	< 0.045	0.95
2-Hydroxybiphenyl	< 0.04	1.11	1.71	0.65	1.71	< 0.04	5.59
1-Pyrenol 1 TMS	0.4	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
4-Methylchinolin	< 0.09	< 0.09	0.42	< 0.09	3.88	< 0.09	1.20
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	1.2	2.4	3.1	2.0	3.1	0.2	1.0
9-Fluorenol 1 TMS	0.27	0.10	0.10	2.34	3.02	0.10	0.15
Dibenzothiophen	0.21	< 0.075	< 0.075	0.61	1.11	< 0.075	3.01
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	2.3	2.0	1.5	2.5	< 0.95	< 0.95
Benzo[a]pyren	1.73	0.97	0.94	0.44	1.05	0.83	1.47
3-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 1.1	1.5	1.8	< 1.1	1.5	< 1.1	1.1
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	0.8	1.5	1.5	1.3	0.8	< 0.25	0.9
Anthracen	0.26	0.83	0.77	0.54	1.42	0.35	1.46
Fluoranthren	0.95	< 0.02	< 0.02	1.18	0.65	0.45	0.99
1-Acenaphthenol 1 TMS	0.26	0.32	0.32	0.48	1.13	< 0.08	0.41

PAK Name	B 7 UP	B9 OP	B 9 UP	B 14 OP	B 14 UP	B 15 OP	B 15 UP
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	< 0.03	0.4
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	0.1	0.4	0.3	0.1	0.2	< 0.03	0.6
9-Anthracencarbonsäure 1 TMS	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45	< 0.45
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15

PAK Name	B 17 OP	B 17 UP
Naphthalin	4.24	2.18
Benzo[b]furan	0.87	0.64
2-Hydroxychinolin 1 TMS	347.72	60.34
1,8-Naphthalinanhydrid	< 0.07	< 0.07
1-Benzothiophen	1.06	0.43
Chinolin	< 0.02	< 0.02
1-Indanon	2.97	1.10
1-Methylnaphthalin	0.30	0.05
2-Methylnaphthalin	0.14	0.07
Dibenzofuran	< 0.03	< 0.03
2-Naphthol	< 0.07	< 0.07
Acenaphthen	< 0.045	< 0.045
1-Naphthol	< 0.025	< 0.025
2-Naphthalincarbonsäure 1 TMS	1.5	< 0.25
Indol	< 0.05	< 0.05
Fluoren	< 0.01	< 0.01
Dibenzothiophensulfon	53.69	43.44
Acenaphthylen	< 0.06	< 0.06
Carbazol	< 0.02	< 0.02
2-Hydroxycarbazol	22.91	16.27
2-Methylchinolin	< 0.02	< 0.02
Isochinolin	< 0.003	< 0.003
Phenanthren	< 0.075	< 0.075
1-Cyanonaphthalin	< 0.015	< 0.015
9-Fluorenol	< 0.045	< 0.045
2-Hydroxybiphenyl	< 0.04	< 0.04
1-Pyrenol 1 TMS	< 0.1	< 0.1
4-Methylchinolin	< 0.09	< 0.09
2-Hydroxydibenzofuran 1 TMS	< 0.2	< 0.2
9-Fluorenol 1 TMS	< 0.35	< 0.35
Dibenzothiophen	< 0.075	< 0.075
1-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 0.95	< 0.95
Benzo[a]pyren	1.91	1.76
3-Hydroxy-2-naphthoesäure TMS	< 1.1	< 1.1
1,3-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.25	< 0.25
Anthracen	< 0.03	< 0.03
Fluoranthen	1.22	0.57
1-Acenaphthenol 1 TMS	< 0.08	< 0.08
1,5-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.03

<b>PAK Name</b>	<b>B 17 OP</b>	<b>B 17 UP</b>
1,7-Naphthalindiol 2 TMS	< 0.03	< 0.03
9-Anthracencarbonsäure 1 TMS	< 0.45	< 0.45
9-Phenanthrol 1 TMS	< 0.15	< 0.15

### 13.13 Identifizierung nicht zugeordneter PAKs mittels GC/MS aus Grundwasserproben vom Testgeländes der Zeche Victor III/IV in Castrop Rauxel vom März 2004

**Tabelle 39: qualitative Analyse von Mischextrakten des Testgeländes**

In der Tabelle sind die Verbindungen aufgeführt, die ohne Vergleichsstandard nur anhand der NIST Bibliothek identifiziert worden sind. Die Angaben der Verbindungen sind daher nur Vorschläge.

PAK Name	Summenformel	M [g/mol]	M/z <sub>Ident</sub>	M/z <sub>Quant</sub>
Dimethylphenole	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	107	122
Ethanon 1-(4-methylphenyl)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	119	134
Ethylennaphthalin	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	154	117	154
Hydroxychinolin	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N O	145	117	145
Indan	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	118	118	117
Indanol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134		134
Methylbenzofuran	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	132	104	131
Methylbenzothiophen	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> S	148		148
Methylhydroxychinolin	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N O	159	130	159
Methylindan	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132	117	132
Methylindanol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	133	148
Methylinden	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	130	115	130
Methylindolon (sehr groß)	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N O	147	118	147
Methylphenole	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	107	108
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94		94
Tetramethylbenzole	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	119	134
Tetramethylphenole	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	135	150
Trimethylbenzole	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	105	120
Trimethylphenole	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	136	136	121
Dimethylbenzofuran	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	146		146