

**Entwicklung einer online Kopplungsmethode von  
GC mit ECD- und ICPMS-Detektion  
zur Bestimmung biogener leichtflüchtiger  
bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe  
in Meerwasser und der Atmosphäre**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Anastasia Schwarz**  
geboren in Esslingen am Neckar

Mainz 2003

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>5</b>
1.1	Einleitung	5
1.2	Aufgabenstellung	10
1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	12
<b>2</b>	<b>LEICHTFLÜCHTIGE BROMIERTE UND IODIERTE KOHLENWASSERSTOFFE IN DER UMWELT</b>	<b>15</b>
2.1	Vorkommen leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe (LHKW)	15
2.1.1	Definition der LHKW	15
2.1.2	Anthropogene Quellen	15
2.1.3	Natürliche Quellen	16
2.2	Der Ozean als Quelle bromierter und iodierter Substanzen	19
2.2.1	Verteilung und Konzentrationen von LHKW in Küstengebieten und im Ozean	19
2.2.2	Makroalgen als Quelle von LHKW	21
2.2.3	Mikroalgen als Quelle von LHKW	22
2.2.4	Das Wattenmeer als Lebensraum von Makro- und Mikroalgen	23
2.2.5	Biogener Bildungsmechanismus von halogenierten Kohlenwasserstoffen	24
2.2.6	Transformationsprozesse von LHKW im Meerwasser	29
2.2.7	Abbau von LHKW im Meerwasser	30
2.3	Austausch von LHKW zwischen Meerwasser und Atmosphäre	31
2.4	LHKW und ihre Prozesse in der Atmosphäre	34
2.4.1	LHKW-Konzentrationen in der Luft	34
2.4.2	Abbau von LHKW in der Atmosphäre	35
2.4.3	Halogenkreisläufe in der Atmosphäre	36
2.4.4	Bromspezies in der Atmosphäre	39
2.4.5	Iodspezies in der Atmosphäre	40
<b>3</b>	<b>METHODENENTWICKLUNG</b>	<b>44</b>
3.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	44
3.1.1	Chemikalien	44
3.1.2	Geräte	46
3.1.3	Standardlösungen zur Identifizierung und Quantifizierung	46

---

<b>3.2</b>	<b>Überblick über das in dieser Arbeit verwendete Analysenverfahren .....</b>	<b>47</b>
<b>3.3</b>	<b>Gaschromatographie und ECD-Detektion von LHKW .....</b>	<b>49</b>
3.3.1	Optimierung der Empfindlichkeit des Elektroneneinfangdetektors .....	49
3.3.2	Identifizierung von LHKW über Vergleich der Retentionszeiten.....	53
3.3.3	Wahl einer geeigneten Trennkapillare.....	54
<b>3.4</b>	<b>Entwicklung eines GC-ECD-ICPMS-Analysensystems zur Bestimmung von LHKW im Ultraspurenbereich .....</b>	<b>60</b>
3.4.1	Das ICPMS zur elementselektiven Detektion von bromierten und iodierten Verbindungen .....	60
3.4.2	Online-Kopplung von GC-ECD und ICPMS: Transferleitung und ICPMS-Interface	61
3.4.3	Optimierung der GC-ECD-ICPMS-Kopplung und der ICPMS-Messbedingungen ..	63
3.4.4	Massenkalibrierung .....	67
3.4.5	Sauerstoffzugabe zur Oxidation organischer Lösungsmittel im Plasma .....	68
3.4.6	Spektroskopische Interferenzen bei der Messung von Chlor, Brom und Iod .....	69
3.4.7	Zusammenfassung der Messparameter des GC-ECD-ICPMS-Systems .....	71
<b>3.5</b>	<b>Weitere Detektoren zur Analyse von LHKW .....</b>	<b>72</b>
3.5.1	Messungen mit einem Atomemissionsdetektor mit mikrowelleninduziertem Plasma (MIP-AED).....	72
3.5.2	LHKW-Bestimmung mit dem massenspektrometrischen Detektor EI-MS .....	75
3.5.3	Zusammenfassung der Messparameter von MIP-AED und EI-MS .....	78
<b>3.6</b>	<b>Analyse von LHKW in Luftproben .....</b>	<b>79</b>
3.6.1	Die Adsorptions-Thermodesorptions-Technik .....	79
3.6.2	Test verschiedener Adsorptionsmaterialien .....	81
3.6.3	Stabilität bei der Probenahme und Lagerung.....	90
<b>3.7</b>	<b>Analyse von LHKW in Wasserproben .....</b>	<b>91</b>
3.7.1	Die Purge & Trap-Methode .....	91
3.7.2	Stir bar sorptive extraction (SBSE).....	96
<b>3.8</b>	<b>Synthese isotoopenmarkierter Iodspezies zur Quantifizierung mittels massenspektrometrischer Isotoopenverdünnungsanalyse (MSIVA) .....</b>	<b>100</b>
3.8.1	Prinzip der MSIVA .....	100
3.8.2	Synthese isotoopenmarkierter Iodverbindungen.....	101

---

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE DER PROBENAHE AN DER NORDSEEKÜSTE .....</b>	<b>104</b>
4.1	<b>Ziele der Messkampagnen im Rahmen des ReHaTrop/AFOHAL-Projektes .....</b>	<b>104</b>
4.2	<b>Der Probenahmeort: Dagebüll an der Deutschen Nordseeküste .....</b>	<b>105</b>
4.2.1	Hydrographie und Meteorologie der Nordsee .....	105
4.2.2	Probenahmestellen und Makroalgenvorkommen .....	106
4.2.3	Charakteristika der an den Probenahmestellen vorkommenden Makroalgen .....	107
4.3	<b>Probenahmestrategie .....</b>	<b>108</b>
4.3.1	Wasserproben .....	108
4.3.2	Luftproben .....	109
4.4	<b>Vorbereitende Messungen im August 2001 an der Nordsee .....</b>	<b>110</b>
4.4.1	Ziele der Messungen 2001 .....	110
4.4.2	Meteorologische Bedingungen 2001 .....	110
4.4.3	Ergebnisse der Meerwasserproben 2001 .....	111
4.4.4	Ergebnisse der Luftproben 2001 .....	112
4.5	<b>Messkampagne an der Nordseeküste im April und Mai 2002 .....</b>	<b>114</b>
4.5.1	Meteorologische Bedingungen während des Kampagnenzeitraums .....	114
4.5.2	Ergebnisse der Meerwasserproben 2002 .....	115
4.5.3	Ergebnisse der Luftproben 2002 .....	119
4.6	<b>Bildung und Emission von LHKW durch Makroalgen .....</b>	<b>123</b>
4.6.1	Inkubationsexperimente: Makroalgen als biogene Quellen für LHKW .....	123
<b>5</b>	<b>DISKUSSION DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>127</b>
5.1	<b>Entwicklung eines GC-ECD-ICPMS-Analysensystems zur Bestimmung bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe .....</b>	<b>127</b>
5.1.1	Vorteile der elementselektiven ICPMS-Detektion .....	127
5.1.2	Vergleich der Quantifizierung mittels ECD und ICPMS .....	130
5.1.3	Substanzunabhängige Kalibrierung mit ICPMS .....	131
5.1.4	Ist eine massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse für leicht- flüchtige iodierte Kohlenwasserstoffe möglich? .....	133
5.1.5	Zusammenfassung der Vorteile der GC-ECD-ICPMS-Kopplung .....	136
5.2	<b>Vergleich der Detektion mit ECD und ICPMS des entwickelten zwei- dimensionalen Verfahrens mit der Detektion durch MIP-AED und EI-MS .....</b>	<b>138</b>
5.3	<b>Optimierung der Probenvorbereitung .....</b>	<b>140</b>

---

5.3.1	Adsorptions- und Desorptionseffektivität.....	140
5.3.2	Vergleich des Purge & Trap- und des Twister-Verfahrens zur Extraktion von Wasserproben .....	141
5.3.3	Vergleich der erzielten Nachweisgrenzen für die Bestimmung von LHKW in Luft- und Wasserproben im Vergleich zur Literatur .....	142
5.3.4	Reproduzierbarkeit bei der Analyse von Parallelproben .....	144
<b>5.4</b>	<b>Diskussion der biogenen LHKW-Konzentrationen im Meerwasser der Nordsee sowie ihrer Atmosphäre.....</b>	<b>145</b>
5.4.1	Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen an der Nordseeküste.....	145
5.4.2	Vergleich der LHKW-Konzentrationen mit Literaturdaten .....	148
<b>5.5</b>	<b>Bildung und Emission von LHKW durch Makroalgen.....</b>	<b>151</b>
5.5.1	LHKW-Fingerprints in Abhängigkeit von der jeweiligen Algensorte .....	151
5.5.2	Vergleich der Produktionsraten mit Literaturwerten .....	154
5.5.3	Eintrag von LHKW in das Meerwasser in Abhängigkeit vom Algenvorkommen ...	155
5.5.4	Genetischer Zusammenhang zwischen verschiedenen LHKW .....	157
<b>5.6</b>	<b>Transfer der LHKW vom Meer in die Atmosphäre .....</b>	<b>160</b>
<b>5.7</b>	<b>Meteorologische, biologische und chemische Einflüsse auf die LHKW-Konzentration im Meerwasser und der zugehörigen Atmosphäre .....</b>	<b>163</b>
5.7.1	Einfluss der Temperatur auf die LHKW-Konzentration .....	163
5.7.2	Einfluss der Sonneneinstrahlung auf die LHKW-Konzentration .....	165
5.7.3	Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die LHKW-Konzentration .....	167
5.7.4	Einfluss der Gezeiten auf die LHKW-Konzentration.....	170
5.7.5	Zusammenhang der LHKW-Konzentration mit Mikroalgen .....	170
5.7.6	Zusammenhang zwischen LHKW und Halogenoxiden in der Atmosphäre.....	172
<b>6</b>	<b>AUSBLICK .....</b>	<b>176</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>177</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>187</b>

# 1 Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

Die Atmosphäre ist eine unserer wichtigsten Lebensressourcen. Sie liefert sprichwörtlich die „Luft zum Atmen“ und enthält weit mehr als nur Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid und Edelgase: Unzählige anorganische und organische Verbindungen aus natürlichen und anthropogenen Quellen „tummeln“ sich im Spuren- und Ultraspurenbereich. Darunter befinden sich auch leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW), die ebenso wie andere Spurengase von uns kaum zur Kenntnis genommen werden und dennoch einen entscheidenden Einfluss auf die Klimaentwicklung, die Zusammensetzung sowie die Nutzungsmöglichkeiten mariner, terrestrischer und urbaner Ökosysteme, und damit letztlich auch auf unser Leben haben. Gravierende Umweltveränderungen und die sprunghaft angestiegene Zahl an Naturkatastrophen ließen das Verständnis der Bevölkerung für die Bedeutung des Verhaltens von Spurenstoffen in der Atmosphäre in den letzten 20 Jahren stark wachsen. Die Auswirkungen industriell erzeugter Verbindungen im Zusammenhang mit Schlagwörtern wie „Ozonloch“, „Treibhauseffekt“ oder „saurer Regen“ werden in der Öffentlichkeit intensiv diskutiert.

Eine große globale Bedeutung haben die zuvor genannten LHKW, da sie eine Quelle für Halogenradikale in der Atmosphäre bilden und dadurch einen wichtigen Faktor für die Zerstörung des troposphärischen und stratosphärischen Ozons darstellen. Bereits in den siebziger Jahren hatten Molina und Rowland Alarm geschlagen und vor den vom Menschen produzierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) und deren ozonschädigender Wirkung gewarnt [1]. Die Gefahr der FCKW und von anderen chlorierten oder bromierten Halogenverbindungen, wie z. B. den Halonen, liegt in ihrer chemischen Stabilität mit atmosphärischen Lebensdauern zwischen 55 und 550 Jahren. So werden sie in der unteren Atmosphäre, der Troposphäre (0-10 km Höhe), kaum zersetzt und gelangen bis in die Stratosphäre, wo sie in einer Höhe von 10-50 km durch Einwirkung ultravioletter Strahlung photochemisch gespalten werden. Es bilden sich hochreaktive Halogenradikale, welche die schützende Ozonschicht zerstören [2]. Mit dieser Hypothese fiel der Startschuss für die intensive Erforschung der atmosphärischen Prozesse in unserer Umwelt. Erst 10 Jahre später konnten die Aussagen über die FCKW-Problematik mit der Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis im Jahre 1985 bestätigt werden [3]. Ausgerechnet über dem Teil der Erde, der am weitesten von den FCKW-Produktionsstätten entfernt ist, konnte ein starker Ozonabbau nachgewiesen werden, der etwas später auch am Nordpol messbar war. Seit die Gefahr nun unumstößlich und sehr genau bekannt ist [4], sucht die Forschung nach Ersatzstoffen für die als Kühlmittel und

Treibgase verwendeten FCKW [5]. Im Gegensatz dazu hinkt die Politik, welche die Instrumente zur Änderung in der Hand hält, weit hinterher. Im internationalen Übereinkommen wurde zwar in Montreal 1987 der systematische Ausstieg aus der FCKW-Massenproduktion festgelegt [6], bis endlich ein weltweites Produktions- und Anwendungsverbot zum Tragen kam, dauerte es laut des erst kürzlich erschienenen Berichts des „Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002“ noch viele Jahre [7]. 1995 erlebte die Atmosphärenchemie durch die Vergabe des Nobelpreises an Paul Crutzen, Sherwood Rowland und Mario Molina eine Sternstunde und die Bestätigung der immensen Wichtigkeit und des Weitblicks ihrer Erforschung des stratosphärischen Ozonabbaus.

Aber nicht nur anthropogen produzierte halogenierte Kohlenwasserstoffe können die Chemie der Atmosphäre und den Abbau der Ozonschicht beeinflussen, auch viele natürlich erzeugte LHKW tragen durch ihre Emission in die Atmosphäre dazu bei. Nach der 1973 von James Lovelock postulierten Gaia-Theorie (Gaia: griech. Göttin der Erde) ist unser Planet keine tote Gesteinskugel mit Leben auf der Oberfläche, sondern selbst ein gigantischer lebender Organismus [8]. Biogene Prozesse halten als Kontrollsystem die Erde aktiv in einem Fließgleichgewicht (Homöostase), einem sich selbst regulierenden System [9]. Obwohl die Theorie nach wie vor innerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft sehr umstritten ist, mehren sich doch in letzter Zeit Hinweise, die die Annahmen von James Lovelock untermauern. So gibt es Untersuchungen darüber, dass die Biosphäre in den Kohlendioxid-Gehalt der Erdatmosphäre eingreift, dass das Algen-Stoffwechselprodukt Dimethylsulfid die Wolkenbildung über den Ozeanen reguliert und der Salzgehalt der Meere konstant gehalten wird [7]. Lovelock schiebt biogen entstandenen Methylhalogeniden, insbesondere Chlormethan, den stratosphärischen Ozonabbau im positiven Sinne zu: „Could it be that the biosynthesis of these compounds respond to some function of stratospheric ozone density and act as a regulator?“ [10, 11].

In größeren Mengen gelangen vor allem die biogenen Substanzen Chlormethan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), Brommethan ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), Dibrommethan ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) und Tribrommethan ( $\text{CHBr}_3$ ) in die Stratosphäre, da diese aufgrund ihrer hohen Lebensdauer die Troposphäre passieren und bis in die Stratosphäre eindringen können. Hierbei zerstören nach heutiger Kenntnis Bromradikale Ozon um ungefähr 50 % effizienter als Chlorradikale [12]. Obwohl das mittlere Mischungsverhältnis der gesamten Bromverbindungen in der Stratosphäre nur etwa 20 pptv beträgt und somit um den Faktor 150 kleiner ist als das entsprechende Mischungsverhältnis von Chlor, ist die katalytische Aktivität der Ozonerstörung jedoch vergleichbar [13]. Wegen der vergleichsweise geringen stratosphärischen Mengen an Iod trat dieser mögliche „Ozonkiller“ erst in letzter Zeit in das Blickfeld des wissenschaftlichen Interesses. Die Bindung des Iods in

seinen Reservoirgasen, wie z. B. HI, ist nicht sehr stabil und so kann Iod umso eher durch Photolyse oder Reaktion mit OH-Radikalen wieder freigesetzt werden [14]. Stratosphärisches Iod wird also schnell und umfassend für den Ozonabbau verfügbar gemacht, womit es eine vergleichbar hohe, wenn nicht sogar eine höhere Zerstörungskraft als Brom besitzt. Die Zerstörungskraft der verschiedenen Iodverbindungen wird bis zu etwa 2000 mal größer als die der chlorierten Substanzen eingeschätzt [15]. Allerdings sind die Iod enthaltenden halogenierten Kohlenwasserstoffe wegen der relativ schwachen Kohlenstoff-Iod-Bindung selbst weniger stabil als andere FCKW und Halone, so dass sie zu einem großen Teil bereits zerstört werden, bevor sie die Stratosphäre erreichen.

Neben der Ozonzerstörung in der Stratosphäre stehen natürlich produzierte halogenierte Kohlenwasserstoffe auch im Zusammenhang mit der jährlichen drastischen Abnahme des troposphärischen Ozons [16, 17]. Messkampagnen auf Spitzbergen sowie in Kanada konnten den dramatischen Rückgang der bodennahen Ozonkonzentration von ungefähr 40 ppbv bis zu Werten unterhalb der Nachweisgrenze während des polaren Frühlings bestätigen [18, 19] und in Beziehung mit stark erhöhten Konzentrationen reaktiver Bromverbindungen bringen [20]. Während der Ozonvernichtung erreichte das Brommonoxid (BrO) Konzentrationen von 10 bis 50 pptv [21]. Mittlerweile ist auch über der Antarktis ein bodennahes troposphärisches Ozonloch entdeckt worden [22]. Hier kann man anthropogene Schadstoffeinflüsse als Verursacher der hohen Halogenradikal-Konzentrationen ausschließen und deren Existenz zweifellos natürlichen Quellen zuschreiben [23, 24]. Das Meer wird als primäre Quelle für die Bildung des atmosphärischen BrO angesehen. Einerseits nimmt man an, dass Meersalzaerosole, die sich während der arktischen Nacht am Rand der Packeiszone ablagern, dafür verantwortlich sein können. Im Frühjahr gibt die Sonne das Br<sup>-</sup> aus dem Seesalz frei. Das durch die Oxidation des Br<sup>-</sup>-Seesalz entstandene BrO gelangt in die Atmosphäre und vernichtet dort Ozon [25, 26]. Andererseits können auch die Emissionen von halogenierten organischen Verbindungen aus dem Meerwasser für die Primärfreisetzung der reaktiven Bromradikale verantwortlich sein. Bromierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und CHBr<sub>3</sub>, werden durch Makroalgen, Phytoplankton oder Bakterien produziert und in die Atmosphäre emittiert. Die erhöhte Bioproduktivität im Frühjahr bestärkt die Annahme, dass diese Organobromverbindungen eine wichtige Primärquelle für BrO sind.

Auch für die flüchtigen iodierten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Iodmethan (CH<sub>3</sub>I) und Diiodmethan (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), muss angenommen werden, dass diese eine nicht unerhebliche Rolle im globalen Iodkreislauf spielen [27]. Aufgrund ihrer verhältnismäßig kurzen atmosphärischen Lebensdauern von einigen Tagen (CH<sub>3</sub>I) bis zu wenigen Minuten (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) sind sie hauptsächlich an Reaktionen der unteren Troposphäre beteiligt [28]. Deshalb haben diese

Iodverbindungen im Zusammenhang mit dem Abbau des troposphärischen Ozons eine entscheidende Bedeutung, da sie durch die leichte photolytische Spaltung Iodradikale produzieren, die mit Ozon zum Iodmonoxid (IO) reagieren [29]. In Küstengebieten wurden Konzentrationen von Iodmonoxid-Radikalen von 6 pptv in Mace Head, Irland [30], und von 1 pptv in Cape Grim, Tasmanien [31], gefunden. Zugehörige Modellrechnungen belegen, dass diese Mengen ausreichen sollten, um den Ozonhaushalt dieser Luftmassen wesentlich zu verändern [32, 33]. Besonders die Tatsache, dass IO mit sich selbst zu Ioddioxid und höheren Iodoxid-Polymeren reagiert, aus denen sich Aerosol-Partikel bilden können, hat in letzter Zeit für Aufsehen gesorgt [34]. Die Aerosole über der Meeresoberfläche können nämlich einen direkten Einfluss auf den Treibhauseffekt haben. Sie halten die Sonnenstrahlen ab, die zum Teil die globale Erwärmung durch Treibhausgas auslösen und führen damit zu einer Abkühlung der Erdoberfläche [35]. Im globalen Mittel liegt zur Zeit die kühlende Wirkung der Aerosole bei einer ähnlichen Größenordnung wie die Wirkung der Treibhausgas [36]. Dies bedeutet, dass der anthropogene Treibhauseffekt durch die Wirkung der Aerosole zur Zeit noch abgeschwächt wird. Abb. 1 zeigt das vereinfachte Schema einiger Halogenprozesse in der Atmosphäre.

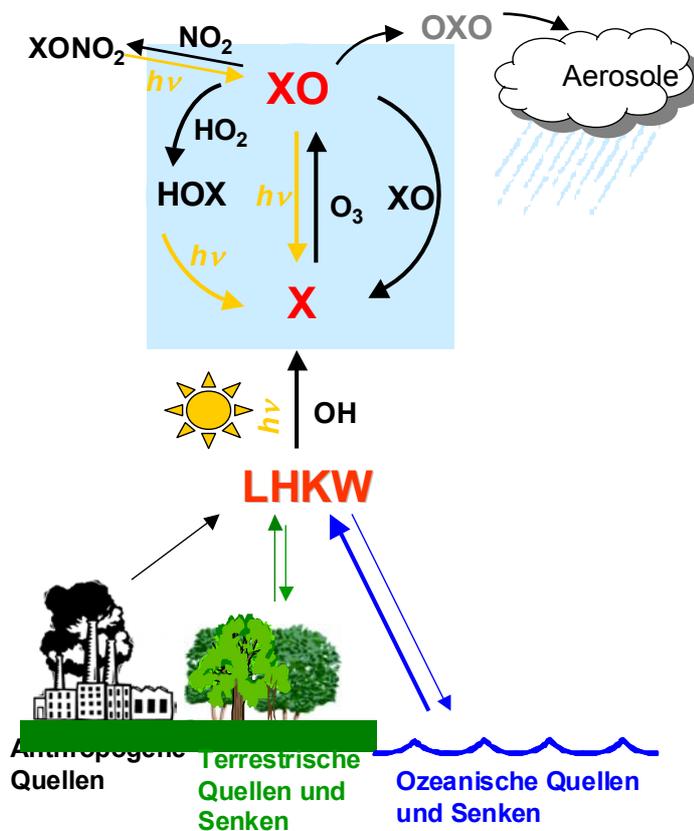


Abb. 1: Einfaches Modell der Halogenoxidentbildung unter Ozonzerstörung ( $X = Cl, Br, I$ )

Die Beobachtungen der letzten Jahre unterstützen die Annahme, dass Halogenverbindungen eine sehr signifikante Rolle bei Prozessen, die das troposphärische Ozon und die atmosphärische Oxidationskapazität kontrollieren, spielen [37]. Im Gegensatz zu den anthropogenen Verbindungen, deren atmosphärischen Eintrag man aus der Kenntnis ihrer industriellen Produktion relativ genau bestimmen kann, gibt es bezüglich der biogenen Verbindungen trotz intensiver Forschung in den letzten Jahren noch große Fragezeichen. Deshalb sollen im Rahmen dieser Arbeit die natürlichen LHKW als Vorläuferverbindungen von Halogenoxiden untersucht werden.

## 1.2 Aufgabenstellung

Das Wissen über die Chemie der biogenen LHKW und ihrer Oxidationsprodukte und vor allem ihre Auswirkungen auf die untere Atmosphäre ist noch sehr lückenhaft. Mit der Erforschung der Zusammenhänge und des Verständnisses atmosphärischer Reaktionen beschäftigt sich seit 2001 das Atmosphärenforschungsprojekt AFO2000 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung. Innerhalb des Teilprojektes „Quellen, Verteilung und Wirkung reaktiver Halogenverbindungen in der Troposphäre“ sollen in dieser Arbeit die biogenen Emissionen von leichtflüchtigen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen als Vorläufersubstanzen der reaktiven Halogenoxide untersucht werden. Die Informationen sollen später als integrierter Bestandteil des Verbundprojektes für eine sinnvolle Beurteilung der Quellen und Konzentration reaktiver troposphärischer Halogenverbindungen sowie ihrer Wechselwirkungen mit anderen atmosphärischen Spurenstoffen ermöglichen. Die Übernahme der Daten der Feldmessungen in große Chemie-Transportmodelle können zu einer realistischen Abschätzung der Signifikanz der Einflüsse von Organohalogenverbindungen und Halogenoxiden auf die Ozonbildung und Oxidationskapazität der Atmosphäre beitragen.

Ziel dieser Arbeit ist es, durch Feldexperimente in Küstengebieten die möglichen biogenen Quellen der LHKW zu identifizieren, deren Quellstärken und den Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre zu ermitteln und in Abhängigkeit verschiedener meteorologischer Einflüsse zu verfolgen. Hierbei spielen umweltrelevante Parameter, wie z. B. Temperatur, Jahreszeit, Sonneneinstrahlung und Wind, aber auch das Vorkommen von Algen als Hauptproduzenten der LHKW eine wichtige Rolle. An repräsentativen Stellen mit unterschiedlichem Algenvorkommen soll untersucht werden, ob die Emissionsmuster der jeweiligen Probenahmeorte voneinander abweichen. Anhand von Inkubationsexperimenten kann dann in Modellversuchen geklärt werden, welche Algen im wesentlichen zu solchen „Fingerprints“ beitragen.

Um den Eintrag von leichtflüchtigen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen in die Umwelt bestimmen zu können, bedarf es zuverlässiger und präziser Analysenmethoden. Mit ihnen müssen äußerst geringe Konzentrationen organischer halogener Spurenstoffe in Gewässern und in der Atmosphäre identifiziert und quantifiziert werden können. Ein Hauptziel dieser Arbeit ist deshalb die Entwicklung eines deutlich verbesserten Analyseverfahrens zur Charakterisierung und Quantifizierung niedrigster Spurengehalte bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe in den Umweltkompartimenten Luft und Wasser. Hierfür soll die hochauflösende Kapillar-Gaschromatographie in Kombination mit einem für Halogenverbindungen sehr nachweisempfindlichen Detektor, dem Elektroneneinfang-Detektor (ECD), eingesetzt werden. Aufgrund der mangelnden Selektivität des ECD und der daraus

resultierenden schwierigen Zuordnung der zahlreichen Peaks im Chromatogramm soll das GC-ECD-System simultan mit einem induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (ICPMS) gekoppelt werden. Durch die dann mögliche elementselektive Detektion mit dem ICPMS soll eine eindeutige Zuordnung der Peaks zu den verschiedenen Halogenverbindungen erhalten werden, so dass u. a. auch koeluiierende Peaks im Chromatogramm eindeutig aufgelöst werden können. Dieses neu zu entwickelnde GC-ECD-ICPMS-Kopplungssystem soll bezüglich seiner Eignung und Nachweisempfindlichkeit für die Analyse bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe in Luft und Wasser mit den bisher benutzten Analysensystemen, GC in Kombination mit einem Atomemissionsdetektor mit mikrowellendinduziertem Plasma (GC-MIP-AED) und GC mit einem Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation (EI-MS), verglichen werden.

Aquatische Proben sollen mit einem Purge & Trap-System mit anschließender Kryofokussierung der Analyten analysiert werden. Für Wasserproben soll auch das seit kurzem auf dem Markt erhältliche „Twister-System“ zur Extraktion der LHKW getestet und im positiven Fall in das Analysenverfahren integriert werden. Das System des mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichteten Magnetührstäbchens „Twister“ beruht auf dem Prinzip der Festphasenextraktion und soll aufgrund seiner dicken PDMS-Schicht erheblich nachweisstärker sein als die Festphasenmikroextraktion SPME (engl. Solid Phase Micro Extraction). Die Luftproben sollen auf Adsorptionsmaterial angereichert und nach thermischer Desorption mit anschließender gaschromatographischer Trennung bestimmt werden. Die Kapillarsäule und das Temperaturprogramm sowie das Adsorptionsmaterial für die atmosphärische Probenahme müssen auf die Problemstellung optimal abgestimmt werden, um so auch die Trennung schwer separierbarer Verbindungen zu ermöglichen. Das Extraktionsverfahren dieses Systems muss so effizient sein, dass die LHKW im unteren pptv-Bereich in Wasserproben und im unteren pptv-Bereich in Luftproben zuverlässig nachgewiesen werden können. Eine weitere Herausforderung ist die Optimierung des Probenvorbereitungs- und Analysenverfahrens, um auch extrem photolabile Substanzen wie Diiodmethan oder Bromiodmethan mit atmosphärischen Lebensdauern von nur wenigen Minuten quantitativ erfassen zu können.

### 1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde ein nachweisstarkes Analysenverfahren entwickelt, in dem erstmalig ein induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer zur elementselektiven Detektion von leichtflüchtigen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) in Wasser- und Luftproben eingesetzt wurde. Zu diesem Zweck wurde das ICPMS online an die hochauflösende Kapillar-Gaschromatographie mit dem für Halogenverbindungen sehr nachweisempfindlichen Elektroneneinfang-Detektor gekoppelt. Durch die elementselektive Detektion mit dem ICPMS konnte eine eindeutige und im Vergleich zum ECD wesentlich einfachere Zuordnung der Peaks erhalten werden. Beim ECD bereiten koeluiierende Peaks aufgrund der Vielzahl an Substanzen im Chromatogramm große Probleme, da keine Trennkapillare existiert, die alle Verbindungen zufriedenstellend trennt. Die Identifizierung ist dadurch stark erschwert und eine Quantifizierung koelulierender Peaks ist nicht oder nur mit großem Fehler möglich. Durch die Unterscheidung des ICPMS zwischen den verschiedenen halogenierten Verbindungen konnten Probleme durch Koelutionen vollständig beseitigt werden. Ein weiterer Vorteil der ICPMS-Detektion ist die stark vereinfachte Quantifizierung, da die Kalibrierung unabhängig vom Analyten ist, im Gegensatz zum ECD, wo der Signalresponse stark von der zu messenden Substanz abhängt. Es können also alle bromierten bzw. iodierten Substanzen über eine Kalibriergerade quantifiziert werden.

Bei der online-Kopplung von ECD und ICP-MS ist vorteilhaft, dass das GC-Eluat nicht durch einen Kapillarsplitter geteilt wird, was vor allem für die Bestimmung von Realproben in niedrigen Konzentrationsbereichen wichtig ist. Mit den sehr guten Nachweisgrenzen des ECD von 0,01-11 pg je nach Substanz und einer ebenso hervorragenden Empfindlichkeit des ICPMS vor allem für iodierte Substanzen (0,5 pg), aber auch für bromierte Substanzen (3 pg) lassen sich somit die LHKW auch in Luft- und Wasserproben in kleinsten Konzentrationen bestimmen.

Beim Vergleich des GC-ECD-ICPMS-Kopplungssystem mit den herkömmlichen Detektionsmethoden wie dem Massenspektrometer mit Elektronenstoss-Ionisation und dem Atomemissionsdetektor mit mikrowelleninduziertem Plasma schnitt das neu entwickelte Kopplungssystem ausgezeichnet ab. Der ebenso elementselektive Detektor AED ist im Vergleich zum ICPMS für bromierte Substanzen um einen Faktor 20 und für iodierte sogar um einen Faktor von ungefähr 80 weniger nachweisempfindlich und hat den Nachteil, dass Iod separat von Brom und Chlor vermessen werden muss. Auch die mit dem EI-MS (scan mode) erhaltenen Nachweisgrenzen mit 0,5-10 pg je nach Substanz sind viel höher als die des ECD und ICPMS.

Durch die Ausarbeitung einer geeigneten Strategie zur Probenahme- und Probenaufarbeitung konnten durch die Kombination der Adsorptionsmaterialien Carboxen 1000 und Tenax TA sehr gute Wiederfindungsraten für die untersuchten LHKW von meist > 95 % erhalten werden. Für die Isolierung der LHKW aus Meerwasserproben wurde eine offline-Purge & Trap-Einheit angewendet. Durch Heizung der Wasserbadtemperatur auf 60 °C und Optimierung des Purgeflusses auf 100 mL min<sup>-1</sup> konnten die Wiederfindungsraten bei den Luftproben auf > 95 % (mit Ausnahme von CH<sub>2</sub>BrI, CHBr<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) gesteigert werden. Die getestete Twister-Extraktionstechnik stellte sich im Vergleich zum Purge & Trap -Verfahren aufgrund der schlechteren Wiederfindungsraten (65 % - 95 %) und der geringen Reproduzierbarkeit (bis zu 45 % RSD) als wenig geeignet heraus.

Die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) sollte als definitive Methode zum Vergleich der Quantifizierung eingesetzt werden. Hierfür wurden die auf <sup>129</sup>I-isotopenmarkierten Iodspezies C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I und 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I synthetisiert. Bei Zugabe der isotopenmarkierten Iodverbindungen zu einer Standardlösung wurde innerhalb der Zeit des Purge-Prozesses von 30 min plus der Analysendauer von ca. 60 min ein Isotopenaustausch festgestellt. Der Einsatz der MSIVA ist somit für diese iodierten Spezies nicht möglich.

Neben der Entwicklung der Analysenmethode war ein Hauptziel dieser Arbeit die Bestimmung der biogenen leichtflüchtigen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffe in Wasser- und Luftproben an der Deutschen Nordseeküste. Im Rahmen des BMBF-Teilprojektes ReHaTrop/AFOHAL wurden im August 2001 und in Kooperation mit anderen Forschergruppen im April/Mai 2002 an der Nordseeküste Probenahmen durchgeführt. Es konnten 20 biogene leichtflüchtige iodierte und bromierte Kohlenwasserstoffe in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen bestimmt werden. Die Wasserproben lagen im Bereich von 0,1-21 ng L<sup>-1</sup> für iodierte und von 0,1-158 ng L<sup>-1</sup> für bromierte Verbindungen. Die Konzentrationen in den Luftproben bewegten sich für die iodierten Substanzen im Bereich von 0,01-40 pptv und für bromierte im Bereich von 0,1-47 pptv. CHBr<sub>3</sub> wurde in den Wasser- und Luftproben neben CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>I in den höchsten Konzentrationen gefunden.

Die an der Nordseeküste gesammelten Daten bestätigen, dass Makroalgen eine wichtige Rolle in der Produktion von LHKW spielen. Die Konzentrationen der iodierten und bromierten Kohlenwasserstoffe waren immer höher in Proben, die direkten Kontakt mit Makroalgen hatten. Inkubationsexperimente von Makroalgen zeigten für verschiedene Braun- und Grünalgen individuelle „Fingerprints“ der biogenen LHKW-Produktion. Auch die einzelnen Probenahmestellen wiesen unterschiedliche Muster auf. An der Stelle mit Braunalgenvorkommen konnten die verhältnismäßig hohen CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Konzentrationen durch Vergleich des

dort gemessenen Fingerprints mit demjenigen der Inkubationsexperimente eindeutig auf die Produktion von *Fucus vesiculosus* zurückgeführt werden. Eine gute Korrelation wurde in Meerwasser zwischen  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  gefunden. Für  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  lässt dies auf einen gemeinsamen Bildungsmechanismus schließen, wohingegen  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  sehr wahrscheinlich durch nukleophile Substitution aus  $\text{CHBr}_3$  entstanden ist.

Bei den Messungen an der Nordseeküste wurden Abhängigkeiten zwischen den LHKW und meteorologischen Parametern gefunden. Während des vierwöchigen Kampagnenzeitraums im April/Mai 2002 wurde ein eindeutiger Anstieg der LHKW-Konzentrationen mit zunehmender Luft- und Wassertemperatur aufgrund erhöhter Bioaktivität beobachtet. Lediglich für Iodmethan und Chloriodmethan waren die Konzentrationen in Luft und Wasser an Stellen ohne Makroalgenvorkommen zu Beginn der Kampagne Mitte April 2002 vergleichsweise hoch, was in Zusammenhang mit hohen Konzentrationen von Mikroalgen gebracht werden konnte. Die Auswirkung hoher Windstärken war durch stark erhöhte LHKW-Konzentrationen in der Atmosphäre durch verstärkten Austausch vom Meerwasser in die Atmosphäre deutlich zu erkennen. Höchste Konzentrationen von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  wurden immer nachts detektiert, wenn keine photolytische Zersetzung dieser Substanzen stattfand. Eine Abhängigkeit von den Gezeiten wurde nicht gefunden, da an den Probenahmestellen der Gezeiteinfluss wenig aussagekräftig war.

Das Meerwasser war im Vergleich zur Atmosphäre stark an LHKW übersättigt. Für  $\text{CHBr}_3$  wurde an einer Stelle mit Makroalgenvorkommen eine Übersättigung von über 1600 % festgestellt. Dies zeigt, dass die Küstenregion der Deutschen Nordsee eine starke Quelle von bromierten und iodierten Substanzen ist, welche maßgeblich an den Reaktionen der Troposphäre und der Stratosphäre beteiligt sind.

## **2 Leichtflüchtige bromierte und iodierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt**

### **2.1 Vorkommen leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe (LHKW)**

#### **2.1.1 Definition der LHKW**

Zu der Verbindungsklasse der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW) werden bromierte, chlorierte, iodierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen sowie chlorierte Benzole zusammengefasst. Die Reinstsubstanzen sind, mit wenigen Ausnahmen, unter Normalbedingungen Flüssigkeiten oder Gase mit Siedepunkten zwischen  $-24^{\circ}\text{C}$  (Chlormethan) und  $215^{\circ}\text{C}$  (Hexachlorbutadien). Viele Verbindungen zeigen in der Umwelt allergene, toxische, kanzerogene, mutagene oder teratogene Wirkungen [38, 39]. LHKW können sowohl anthropogenen oder natürlichen Ursprungs sein, wobei sich für eine Vielzahl der LHKW beide Quellen nachweisen lassen.

#### **2.1.2 Anthropogene Quellen**

Unter anthropogenen Markern versteht man alle halogenierten Kohlenwasserstoffe, die keine natürlichen Quellen haben. Diese Einteilung gilt in dieser Strenge nur für die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW). Aber auch hier existieren natürliche Quellen. So wurden in den Emissionen von Vulkanen über 130 verschiedene LHKW gefunden, darunter die bisher als ausschließlich anthropogener Herkunft angesehenen Trichlorfluormethan und Dichlordifluormethan [40]. Die im großen Maßstab in der Industrie eingesetzten Trichlorethen und Tetrachlorethen wurden auch in Emissionen von Algen der Nordsee beobachtet [41]. Dennoch werden alle chlorierten und bromierten Verbindungen, die im Montrealer Protokoll aufgelistet sind, in der Gruppe der anthropogenen Verbindungen zusammengefasst [42]. Als Hauptquelle gilt deren Produktion und Einsatz in zahlreichen industriellen und chemischen Prozessen. Die meisten Verbindungen zeichnen sich durch eine sehr lange troposphärische Lebensdauer im Bereich von Jahren aus.

Eine besonders wichtige Quellverbindung des Broms in der Stratosphäre ist Brommethan, das vor allem in den Entwicklungsländern als Antipilzmittel eingesetzt wird. Aufgrund seiner die Ozonschicht schädigenden Wirkung wurde die Anwendung von Brommethan als Fungizid und Pestizid in der Agrarwirtschaft der EU ab dem Jahr 2001 und weltweit ab 2005 untersagt [43]. Neben Brommethan ist Dibrommethan, das als Benzinzusatz eingesetzt wird,

einer der bedeutendsten Ausgangsstoffe des stratosphärischen Broms [44]. Etwa ein Drittel des Brombestandes der Stratosphäre steuern die Halone H-1301 ( $\text{CBrF}_3$ ), H-1211 ( $\text{CBrClF}_2$ ) und H-2402 ( $\text{CBr}_2\text{F}_4$ ) bei, die fast ausschließlich als Feuerlöschmittel verwendet werden [45].

In 90 % aller Kraftwerke wird das Meerwasser zu Kühlzwecken gechlort, um dem Biofouling in Wärmetauschern vorzubeugen. Anschließend wird dieses Kühlwasser in die angrenzenden Gewässer zurückgeleitet [46, 47]. Beim Chloren des Kühlwassers entstehen sogenannte Desinfektionsnebenprodukte wie Trichlormethan, Tribrommethan sowie die gemischt halogenierten Verbindungen Bromdichlormethan und Dibromchlormethan [48]. Diese Substanzen werden jedoch nicht nur bei der Wasserchlorierung und als Abfallprodukte von Kraftwerken erzeugt, sondern sie werden auch biogen gebildet.

### 2.1.3 Natürliche Quellen

Innerhalb von 30 Jahren ist die Zahl der bekannten natürlichen Organohalogenverbindungen in der Umwelt von nur einem Dutzend bis mittlerweile auf ca. 3000 angestiegen [49, 50]. Die Hauptquelle für iodierte und auch bromierte Kohlenwasserstoffe ist der Ozean. Für die vorliegende Arbeit ist die Entstehung der bromierten und iodierten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe aus Meeresorganismen und deren Emissionen in die Atmosphäre besonders wichtig. Deshalb wird der Ozean als bedeutende biogene Quelle dieser LHKW im nachfolgenden Kapitel 2.2 gesondert behandelt. LHKW wurden in Pflanzen wie Algen [51], aber auch in Emissionen aus Vulkanen [52] und Böden [53] nachgewiesen. Eine weitere Quelle, vor allem für chlorierte LHKW, stellen Wald- und Steppenbrände dar [54]. Nach ersten Massenbilanzen übersteigt die natürliche Bildung einiger Verbindungen wie Chlormethan, Trichlormethan oder Tetrachlormethan die anthropogene Synthese um das Zehn- bis Einhundertfache [55, 56].

Mengenmäßig die Nummer 1 der natürlich gebildeten chlorierten Kohlenwasserstoffe ist Chlormethan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ). Die jährlich in die Atmosphäre emittierte Menge wird auf mindestens vier Millionen Tonnen geschätzt [57]. Dies ist zirka 100 mal mehr, als industriell hergestellt wird. Damit ist natürlich gebildetes Chlormethan heutzutage für 20 Prozent des stratosphärischen Chlorgehaltes verantwortlich und demnach auch entscheidend an der Ozonzerstörung beteiligt [58]. Als Hauptquelle für  $\text{CH}_3\text{Cl}$  werden die Ozeane mit einer Emission von  $5 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$  betrachtet [59]. An zweiter Stelle liegt die bei Wald- und Steppenbränden durch Biomasseverbrennung entstehende  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Emission von  $0,4\text{-}1,3 \cdot 10^9 \text{ kg a}^{-1}$  [60].

Anhand von Langzeitmessungen des Trichlormethan in der Atmosphäre errechneten Khalil und Rasmussen 1999 einen Eintrag von  $4,7 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$  [61]. Davon werden 70 % in den nördlichen mittleren und tropischen Breitengraden emittiert. Untersuchungen der Bodenluft in einem Tannenwaldboden zeigten hohe Emissionsraten von Trichlormethan [62]. Die Abschätzungen des globalen Trichlormethaneintrags aus Waldgebieten schwanken zwischen  $1,4 \cdot 10^7 \text{ kg a}^{-1}$  [63] und  $2 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$  [61]. Die Trichlormethanproduktion in den Böden entsteht durch Chlorperoxidase-katalysierte Chlorierung von Huminstoffen und über Pilzgruppen [64].

Neben diesen Quellen wurde auch die Bildung in Böden nachgewiesen: Untersuchungen haben gezeigt, dass neben Trichlormethan weitere Monohalomethane (bis zum Butan) in Böden abiotisch beim Abbau und der Umwandlung von abgestorbenem Pflanzenmaterial freigesetzt werden können [65]. Voraussetzung hierfür ist eine genügend große Mengen an Humus, Salz, Wasser und Eisen. Eine wichtige Rolle spielt das Eisen, das im Boden häufig in dreiwertiger mineralischer Form als Eisenhydroxid vorliegt und leicht mit dem Humus reagieren kann. Dabei werden die Halogenide bei der Oxidation von organischem Material durch den Elektronenakzeptor Fe(III) alkyliert. In Gegenwart von Chlorid werden  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  gebildet, die entsprechenden bromierten und iodierten Alkane, wenn Bromid oder Iodid zur Verfügung stehen.

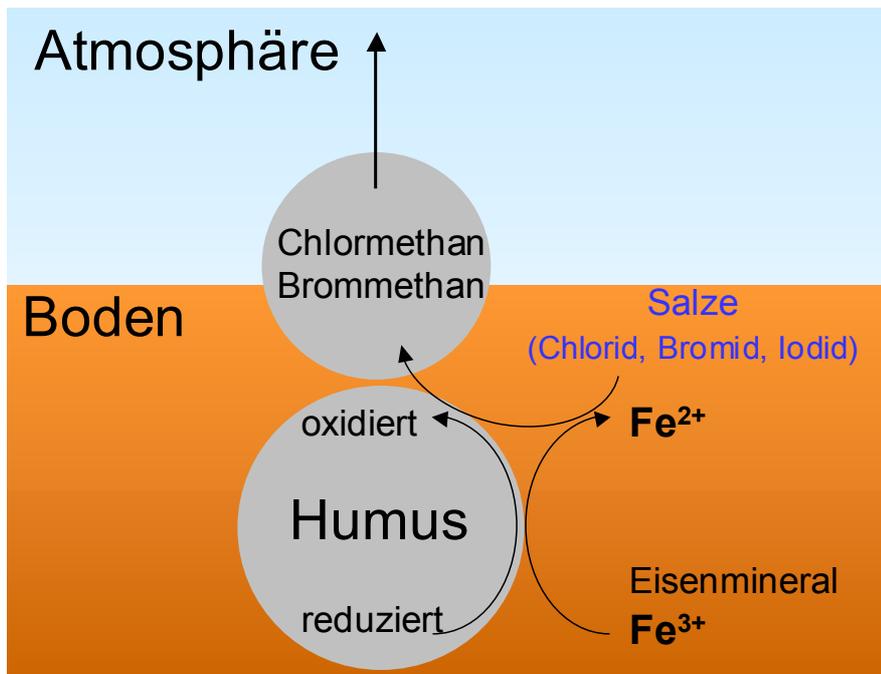


Abb. 2: Schematisches Modell der abiotischen Bildung von LHKW im Boden [53]

Keppler et al. konnten anhand von Modellversuchen mit Fe(III) und Huminstoffeinheiten, wie alkoxylierten Phenolverbindungen und Catechol, die abiotische Bildung von Alkylhalogeniden nachweisen. Abb.3 zeigt die Bildung von Methylhalogeniden am Beispiel von Guajakol. Die organische Substanz wird durch  $\text{Fe}^{3+}$  oxidativ zerstört (1 und 2) und anschließend die Methylgruppe nukleophil durch das Halogenid substituiert (3). Bei Einsatz von längerkettigen Alkoxyphenolen entstehen die entsprechenden längerkettigen halogenierten Alkane. Eine weitere Besonderheit ist, dass für diese Prozesse weder Sonnenlicht noch Mikroorganismen oder andere Lebewesen notwendig sind [66].

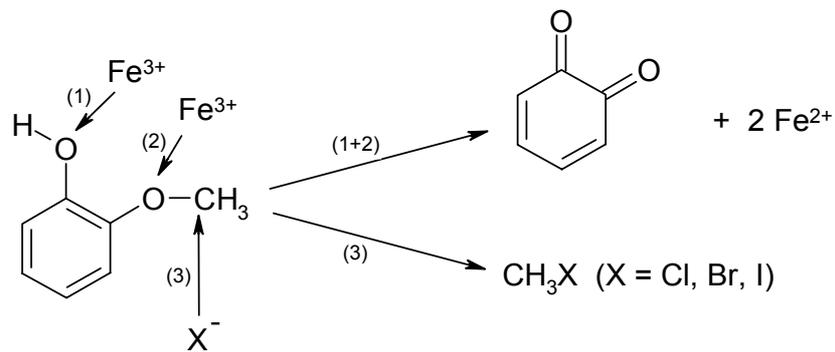


Abb. 3: Abiotische Bildung von Methylhalogeniden [53]

## 2.2 Der Ozean als Quelle bromierter und iodierter Substanzen

### 2.2.1 Verteilung und Konzentrationen von LHKW in Küstengebieten und im Ozean

Die Ozeane nehmen eine entscheidende Rolle im Kreislauf leichtflüchtiger halogener Substanzen ein. Brom ist das am häufigsten in Verbindungen aus den Meeren gefundene Halogen, obwohl seine Konzentration in Meerwasser viel geringer als die von Chlor ist [67]. Man schätzt, dass jährlich etwa  $10^8$ - $10^{10}$  kg Brom in Form flüchtiger organischer Stoffe aus den Ozeanen in die Atmosphäre gelangen [68]. Von großer Bedeutung für die Atmosphäre sind die jedes Jahr biogen produzierten  $2 \cdot 10^8$  kg Brommethan ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) [69]. Die natürlich gebildete Menge an Brommethan beträgt, verglichen mit Chlormethan [70], zwar nur ein Zwanzigstel, es hat jedoch ein 50-fach höheres Ozonzerstörungspotential als Chlormethan [71]. In biologisch besonders aktiven Regionen wie den Küstengebieten konnten im Meerwasser und in der marinen Atmosphäre hohe Gehalte an bromierten Verbindungen, wie z. B.  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  und  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  nachgewiesen werden (s. Tab. 1 u. Tab. 4). Für 1,2-Dibromethan wurde ursprünglich ausschließlich ein anthropogener Ursprung angenommen, bis diese Verbindung u.a. von Schall et al. abseits jeglicher Schadstoffeinflüsse im Schmelzwasser antarktischer Gletscherseen gefunden wurde [72].

Neben bromierten Verbindungen emittiert der Ozean auch eine Vielzahl iodierter Kohlenwasserstoffe. Er ist auch mit Abstand die Hauptquelle für atmosphärisches Iod mit einer geschätzten jährlichen Emission von ca.  $10^9$  kg [73, 74]. Daneben tragen die Verbrennung fossiler Energieträger sowie vulkanische Aktivitäten mit ca.  $10^5$  kg zum atmosphärischen Iod bei [75]. In Untersuchungen des marinen Bereichs ist es gelungen, neben Iodmethan und Diiodmethan als dominante Quellen, auch andere iodorganische Verbindungen wie z. B. Iodethan ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ), 1-Iodpropan ( $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ ) und Chloriodmethan ( $\text{CH}_2\text{ClI}$ ) in Meerwasserproben sowie der ozeanischen Atmosphäre zu identifizieren [76, 77]. Tab. 1 gibt Wasserkonzentrationen für die biogenen LHKW  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClI}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , und  $\text{CHBrCl}_2$  in Küstengebieten und dem offenen Ozean wieder.

Tab. 1: Wasserkonzentrationen [ $\text{ng L}^{-1}$ ] für einige LHKW in Küstengebieten und dem offenen Ozean (kursiv gedruckt)

	Ort	Mittelwert	Bereich	Referenz
$\text{CH}_3\text{I}$	Arktisküste 78°N	0,5	<0,01-1,5	Schall u. Heumann, 1993 [78]
	Irische Küste, Mace	0,5	0,2-1,2	Moore u. Groszko, 1999 [79]
	Franz. Atlantikküste, 42°N-72°S <i>Atlantik</i>	0,4	1-3,8 <0,01-1,4	Pruvost et al., 2000 [80] <i>Schall et al., 1997 [81]</i>
$\text{CH}_2\text{ClI}$	Arktisküste 78°N	0,3	0,1-0,7	Schall u. Heumann, 1993 [78]
	Küste Schweden, Herbst	0,7	Nd-3,2	Klick u. Abrahamsson, 1992 [77]
	Küste Schweden, <i>Antarktis, Herbst</i>	7,1 0,1	2,0-13 Nd-1,1	Klick u. Abrahamsson, 1992 [77] <i>Klick u. Abrahamsson, 1992 [77]</i>
$\text{CH}_2\text{I}_2$	Küste Schweden, Herbst	2,8	Nd-20	Klick u. Abrahamsson, 1992 [77]
	Küste Schweden, 42°N-72°S <i>Atlantik</i>	48,0 1,1	4,1-190	Klick u. Abrahamsson, 1992 [77] <i>Schall et al., 1997 [81]</i>
$\text{CHBr}_3$	Irische Küste, Mace Head	98,0		Carpenter et al., 2002 [82]
	Franz. Atlantikküste, <i>S. Ozean (Weddell)</i>	3,9	26-105 2,8-5,0	Pruvost et al., 2000 [80] <i>Fogelqvist u. Tanhua, 1995 [48]</i>
	<i>Antarktis, Herbst</i>	2,7	1,0-6,2	<i>Klick u. Abrahamsson, 1992 [77]</i>
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	Irische Küste, Mace Head	13,2		Carpenter et al., 2002 [82]
	<i>Atlantik</i>	0,3		<i>Class u. Ballschmiter, 1988 [83]</i>
	<i>S. Ozean (Weddell)</i>	2,2	1,5-2,8	<i>Fogelqvist u. Tanhua, 1995 [48]</i>
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	Irische Küste, Mace Head	4,6		Carpenter et al., 2002 [82]
	Nordseeküste	0,5	0,05-49,0	Nightingale, 1991 [84]
	<i>Atlantik</i>	0,2	<0,03-0,9	<i>Schall et al., 1997 [81]</i>
$\text{CHBrCl}_2$	Nordseeküste	0,9	0,01-9,9	Nightingale, 1991 [84]
	<i>Atlantik</i>	0,1	<0,03-0,2	<i>Schall et al., 1997 [81]</i>
	<i>S. Ozean (Weddell)</i>	0,3	0,3-0,4	<i>Fogelqvist u. Tanhua, 1995 [48]</i>

### 2.2.2 Makroalgen als Quelle von LHKW

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, zeigen Messungen von Wasserproben aus Küstenregionen gegenüber dem offenen Ozean sehr viel höhere Werte an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen. Mit einer geschätzten Biomasse von  $2,8 \cdot 10^{11} \text{ kg a}^{-1}$  sind die Makroalgen wesentlich an der Produktion der biogenen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffe beteiligt [85, 86]. Die globale Emission des Iods durch Makroalgen in Küstenregionen beträgt ungefähr  $10^4 - 10^5 \text{ kg a}^{-1}$  [87].

Einige Untersuchungen belegen, dass die Zusammensetzung und die Konzentration der emittierten halogenierten Verbindungen sowohl von der Art der Algen als auch von ihren Lebensbedingungen (Temperatur, Salzgehalt, Sonneneinstrahlung usw.) abhängen [76]. Modellexperimente mit Makroalgen zeigten die Bildung zahlreicher LHKW (Tab. 2). Laturnus et al. [88] sowie Giese et al. [89] entdeckten eine starke Abhängigkeit der Produktionsraten von Umweltfaktoren bei der Bildung von  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{CHBr}_3$ . So produzieren polare Makroalgen eine bis zu 200-fach geringere Menge an  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{CHBr}_3$  als solche Algen, die in mittleren Breiten angesiedelt sind.

Tab. 2: Modelluntersuchungen zur Bildung von LHKW durch verschiedene Makroalgen

Referenz	Algenart	Gebildete LHKW
Gschwend et al., 1985 [68]	<i>Ascopyllum</i> , <i>Fucus</i> , <i>Enteromorpha</i> , <i>Ulva</i>	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$ , C2-C5 Alkyl iodide
Goodwin et al., 1997 [90]	<i>Macrocystis pyrifera</i>	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$
Marshall et al., 1999 [91]	<i>Asparagopsis</i>	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$
Laturnus, 1995 [92]	22 versch. arktische Makroalgen	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CHBrCl}_2$ , $\text{CH}_3\text{I}$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$
Laturnus et al., 1996 [93]	28 versch. antarktische Makroalgen	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CHBrCl}_2$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$
Nightingale et al., 1995 [94]	<i>Laminaria digitata</i>	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CHBrCl}_2$ , $\text{CH}_3\text{I}$
Schall et al., 1994 [76]	<i>Laminaria saccharina</i> , <i>Fucus distichus</i>	$\text{CH}_3\text{I}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$ , $\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBrCl}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$
Klick, 1993 [95]	<i>Fucus vesiculosus</i>	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$
Carpenter et al., 2000 [82]	<i>Enteromorpha</i>	$\text{CH}_3\text{Br}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_3$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_3\text{I}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$

### 2.2.3 Mikroalgen als Quelle von LHKW

Ein weiterer wichtiger Produzent von LHKW ist das Phytoplankton, das vor allem aus kleinen, meist einzelligen Mikroalgen besteht. Hauptsächlich wird von erhöhten Iodmethan-Konzentrationen in Regionen mit hoher Bioaktivität wie Küstengebieten berichtet [73, 96]. Nightingale mutmaßt, dass ein  $\text{CH}_3\text{I}$ -Maximum im Frühjahr an die Blüte von Phytoplankton gebunden ist [94]. Ähnliche Beobachtungen machte Pruvost in der Bucht von Brest, als er extrem hohe  $\text{CH}_3\text{I}$ -Konzentrationen während der Wachstumsblüte von *Ceratulina* und *Nitzschia seriata* fand [80]. Auch Moore und Tokarczyk konnten in küstennahen Meeresproben des Westatlantiks eine Korrelation der  $\text{CH}_3\text{I}$ -Gehalte mit hohen Werten der Diatome *Nitzschia* nachweisen [97]. Tab. 3 zeigt Modellexperimente, bei denen verschiedene Mikroalgen inkubiert wurden, um die Bildung von LHKW zu testen.

Tab. 3: Modelluntersuchungen zur Bildung von LHKW durch Mikroalgen (- bedeutet, dass keine LHKW detektiert wurden)

Referenz	Phytoplankton	Produzierte LHKW
Tokarczyk u. Moore, 1994 [98]	<i>Porosira glacialis</i>	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$
	<i>Nitzschia</i> sp.	$\text{CHBr}_3$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$
	<i>Nitzschia seriata</i>	-
	<i>Nitzschia pungens</i>	-
	<i>Navicula</i> sp.	-
	<i>Thalassiosira gravida</i>	-
	<i>Odontella mobilensis</i>	-
	<i>Chaetoceros</i> sp.	-
Moore et al., 1996 [99]	<i>Nitzschia</i> sp.	$\text{CH}_3\text{Br}$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CH}_2\text{BrCl}$ , $\text{CH}_3\text{I}$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$
	<i>Nitzschia arctica</i>	$\text{CH}_3\text{Br}$ , $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , $\text{CH}_2\text{ClI}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$
	<i>Nitzschia seriata</i>	-
	<i>Navicula</i> sp.	$\text{CH}_2\text{ClI}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$
Scarratt u. Moore, 1999 [100]	<i>Porphyridium purpureum</i>	$\text{CH}_3\text{I}$
Murphy et al., 2000 [101]	<i>Porphyridium purpureum</i>	$\text{CH}_3\text{I}$
	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	$\text{CH}_3\text{I}$

Neben der Bildung von LHKW im Ozean durch verschiedene Makro- und Mikroalgen wurde auch bei Bakterien die Erzeugung dieser Substanzen beobachtet [67]. Kamagata et al. berichten über die Methylierung von Iod durch marine Bakterien wie *Rhizobium* sp. [102].

#### 2.2.4 Das Wattenmeer als Lebensraum von Makro- und Mikroalgen

Da in dieser Arbeit die Probenahme an der Deutschen Nordseeküste erfolgte, ist die Kenntnis über den dortigen Lebensraum der Algen notwendig. Die Besiedlung des Wattenmeers mit Tieren und Pflanzen wird entscheidend von den dort herrschenden abiotischen Bedingungen beeinflusst, die sich deutlich von denen eines Festlandbiotops unterscheiden. Neben dem Gezeitenwechsel und dem Nährstoffangebot spielen vor allem Salzgehalt, Temperatur und Lichteinwirkung eine wichtige Rolle. Die Nordsee hat einen mittleren Salzgehalt von 3,5 Gew.-%, wobei NaCl etwa 80 % ausmacht [103]. In weiten Bereichen des Wattenmeers ist der Salzgehalt durch Süßwasserzufuhr (Flussmündungen) auf 2,5-3,0 % reduziert, was die meisten Tiere des Wattenmeers ertragen. Doch während der Ebbe können extreme Schwankungen von über 20 % vorkommen: Durch Verdunstung steigt der Salzgehalt in kleinen Pfützen stark an, oder aber er sinkt nach Regenfällen stark ab. Auch die Temperaturunterschiede sind oft beträchtlich und können im Jahresgang bei 40°C liegen. Aber auch im Tagesgang können die Temperaturen erheblich schwanken: von 35°C bei freiliegendem Watt auf 15°C Wassertemperatur bei Hochwasser [104].

Der Lebensraum des Wattenmeers lässt sich in zwei Hauptbereiche unterteilen: das Freiwasser (Pelagial) und die Kontakte zwischen Wasser und festem Untergrund (Benthal). Im Pelagial wird die biologische Aktivität vor allem durch die mit zunehmender Wassertiefe abnehmende Lichtintensität kontrolliert. Nur in oberflächennahen Wasserschichten ist genügend Licht für die Photosynthese vorhanden. Die Uferzone (Litoral) im Benthal wird durch die Überflutungshäufigkeit in Supra-, Eu- und Sublitoral gegliedert und spiegelt sich im Verbreitungsmuster der Tiere und Pflanzen wieder. Das Supralitoral ist der Bereich oberhalb der Wasserlinie, der an Düne, Deich oder Kliff angrenzt. Er wird nur von Sturm und Springfluten überspült. Der Bereich, welcher im Zuge des Wechsels von Ebbe und Flut zeitweise trocken liegt, wird als Eulitoral bezeichnet. Die hier lebenden Makroalgen sind dem Wechsel zwischen Süß- und Salzwasser, hoher Lichteinstrahlung und einem möglichen Austrocknen bei Niedrigwasser ausgesetzt (z. B. Braunalge *Fucus*). Das Sublitoral schließt sich seewärts an und bleibt ständig von Wasser bedeckt. Hier wachsen im lichtdurchfluteten Bereich Makroalgen mit großer Wuchsform, wie zum Beispiel verschiedene *Laminariales*-Arten. Kleinere Rotalgen mit nur geringem Lichtbedarf kommen hingegen auch in tieferen Bereichen vor [105].

### 2.2.5 Biogener Bildungsmechanismus von halogenierten Kohlenwasserstoffen

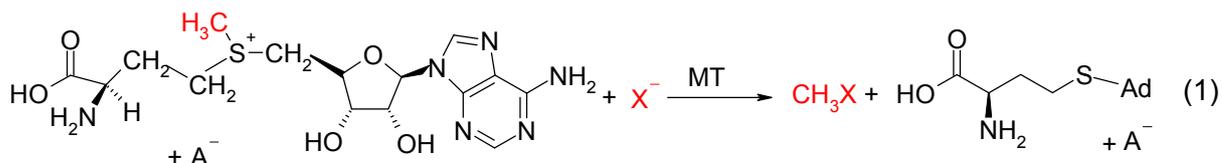
Die Produktionsmechanismen von LHKW in Algen und anderen Pflanzen wurden von zahlreichen Wissenschaftlern untersucht [55, 106]. Dennoch ist die Bildung und vor allem die physiologische Funktion biogener halogenierter Kohlenwasserstoffe bislang nur unzureichend verstanden. Man vermutet, dass die LHKW zur chemischen Verteidigung gegen Bakterien [107, 108] und Fressfeinde [68] fungieren, oder überschüssige Wasserstoffperoxid- oder OH-Konzentrationen verringern sollen [109]. Die einfachen Methylhalogenide Brom-, Chlor- und Iodmethan agieren möglicherweise als Zwischenprodukte in der Synthese von komplexeren halogenierten Verbindungen oder resultieren aus dem Zerfall dieser Substanzen nach dem Absterben der Algen [110].

Für manche Algen wurde eine starke saisonale Abhängigkeit in der Produktivität festgestellt, wobei die höchste Halogenemission in den Frühjahrsmonaten stattfindet [111]. In Modellexperimenten wurde eine gesteigerte LHKW-Produktion der Algen bei erhöhter Lichteinstrahlung [112, 113] sowie hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen [108, 109] gefunden. Dies spricht sowohl für die höhere Emission im Frühjahr und stützt aber auch die Hypothese, dass die Algen sich vor oxidativem Stress schützen. Allerdings konnten Scarratt und Moore [100] sowie Laturnus et al. [114] diese Abhängigkeit der LHKW-Produktion von der Lichtintensität bei einigen Mikroalgen und Makroalgen nicht bestätigen.

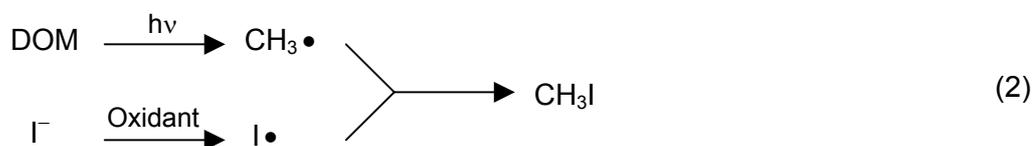
Verschiedene Studien konnten eine eindeutige Korrelation zwischen den Meerwasserkonzentrationen von  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  aufzeigen [73, 115], was auf einen ähnlichen oder im Zusammenhang stehenden Bildungsmechanismus schließen lässt. Ebenso wurden positive Korrelationen für  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{CHBrCl}_2$  und anderen bromierten Verbindungen gefunden [81, 116]. Mehrere Messungen von LHKW in Meerwasser liefern dagegen eine negative Korrelation zwischen iodierten und bromierten Kohlenwasserstoffen [73, 81]. Besonders zwischen einfach und mehrfach halogenierten Alkanen ist keine Abhängigkeit zu finden [78, 117]. Deshalb geht man von verschiedenen Bildungsmechanismen für diese Verbindungen aus.

Bildung monohalogenierter Kohlenwasserstoffe

Monohalogenierte Substanzen können mittels S-Adenosyl-L-Methionin (SAM) über eine Methyltransferase-Reaktion gebildet werden (Gl. 1) [118]. SAM wurde bisher in Mikroalgen [106], Makroalgen [118], terrestrischen Pflanzen [119] und Pilzen [120, 121] gefunden. Die Reaktionsfähigkeit für die Methylierung des Halogenids  $X^-$  ist  $I^- > Br^- > Cl^-$ , was mit der größeren Nucleophilie von Iodid gegenüber den anderen Halogeniden erklärt werden kann [122].



Für Iodmethan ist bisher noch nicht geklärt, ob die Bildung rein biologisch oder photochemisch erfolgt. Moore und Zafiriou postulieren, dass Iodmethan in Meerwasser in Anwesenheit von gelöstem organischem Material (DOM: dissolved organic matter) photochemisch erzeugt wird (Gl. 2) [123].



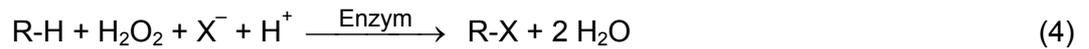
Den Beweis für die vorgeschlagene photochemische Bildung lieferten 1999 Happell und Wallace in Feldexperimenten, wo sie bei Messungen in ozeanischen Gebieten mit geringer biologischer Aktivität hohe Iodmethan-Konzentrationen fanden [124]. Ebenso deutet die von Yokouchi et al. gefundene Beziehung zwischen Meeresoberflächentemperatur und atmosphärischem Iodmethan auf eine photochemische Quelle hin [125].

Die Emission von Iodmethan weist einige Analogien zu Dimethylsulfid (DMS) auf. So zeigen Iodmethan und DMS in der marinen Atmosphäre ähnliche jahreszeitliche Konzentrationsschwankungen. Von White wurde deshalb ein Mechanismus für die biogene Bildung von Iodmethan durch Reaktion von Iodid mit Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) vorgeschlagen (Gl. 3) [126]. DMSP wird von Algen und Phytoplankton als Osmolyt verwendet; deshalb sind die Salzgehalte im Meerwasser entscheidend.



Enzymatische Bildung halogener Kohlenwasserstoffe

Bestimmte Meeresorganismen sind in der Lage, die in Ozeanen vorkommenden Halogenide mit Wasserstoffperoxid zu oxidieren und so für den Einbau in organische Moleküle verfügbar zu machen (Gl. 4). Für die Katalyse dieser kinetisch gehemmten Oxidation ist die Enzymklasse der Haloperoxidasen verantwortlich [127, 68].



Je nach Art der Haloperoxidase können die Reaktionsmechanismen verschieden verlaufen, abhängig davon, ob die Haloperoxidase als prosthetische Gruppe ein Häm (Ferriprotoporphyrin IX), Vanadium oder kein Metall enthält [128]. Bei metallfreien Haloperoxidasen wird ein Mechanismus mit HOX als intermediäres Medium angenommen (Abb. 4). HOX, zum Beispiel Hyperbromige Säure, reagiert im Meerwasser mit organischem Material (R-H) und bildet so halogenierte Substanzen (R-X). Es existiert keine spezifische Stelle am Enzym, an der sich das Halogen bevorzugt anlagert. Deshalb scheint der Schritt der Halogenierung nichtenzymatisch abzulaufen [129, 130].

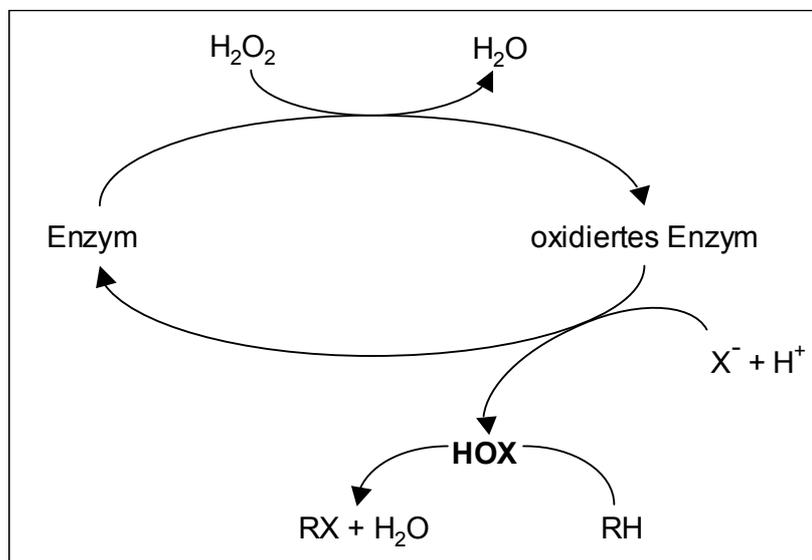


Abb. 4: Mechanismus der Haloperoxidase-katalysierten Halogenierung über hypohalogene Säure als Intermediat [55]

Bereits 1977 postulierte Moore diese enzymkatalysierte Bildung halogener Methane ausgehend von Ketonen (Abb. 5) [131]. Als Zwischenstufe bei der Bildung von halogenierten Methanen werden halogenierte Ketone gebildet. Bromierte Ketone wurden zum Beispiel in der Rotalge *Asparagopsis taxiformis* gefunden [132].

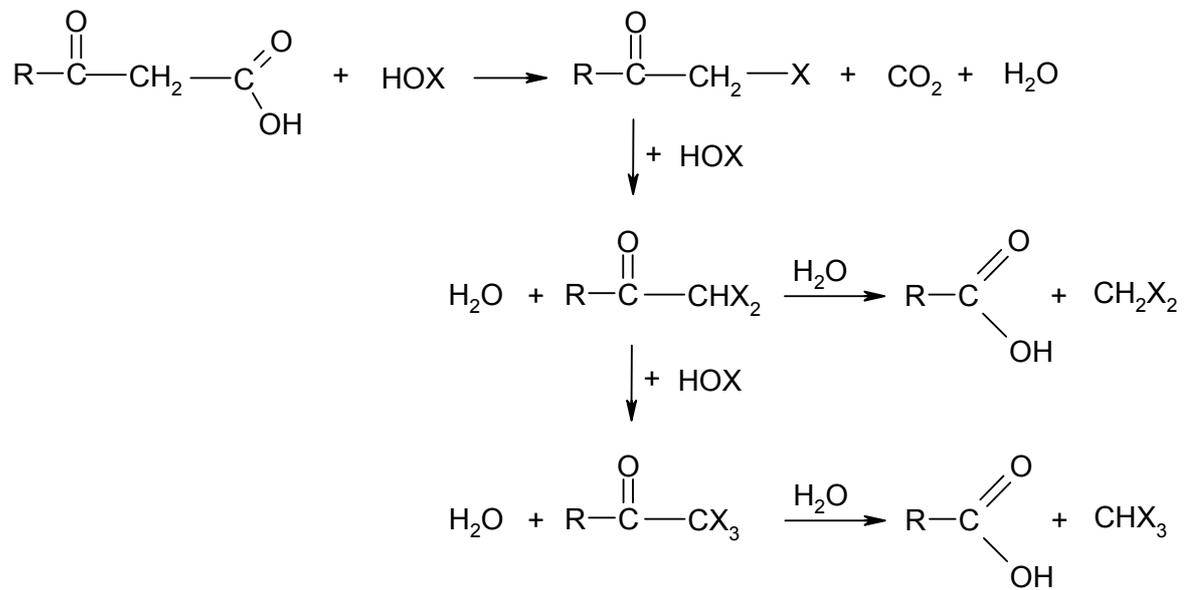


Abb. 5: Haloperoxidase-katalysierte Halogenierung von Ketonen [131]

Einige Studien, die auf kinetischen Überlegungen [133] und Arbeiten mit Makroalgen [113] basieren, stützen diesen Mechanismus nicht. Tschirret-Gruth und Butler führten zwei Laborversuche mit einer Vanadium enthaltenden Bromperoxidase (E-V(V)) durch [134]. Beide Experimente bewiesen, dass die Bromperoxidase das organische Substrat binden kann, da die Bromierungsaktivität der Enzyme nicht mit der katalytischen Freisetzung des HOBr übereinstimmt. Reaktionsgeschwindigkeit, Substratspezifität und Produktselektivität müssten aber bei der Halogenierung über hypohalogenige Säure als Zwischenprodukt gleich sein. Abb. 6 gibt das Schema dieses Mechanismus wieder.

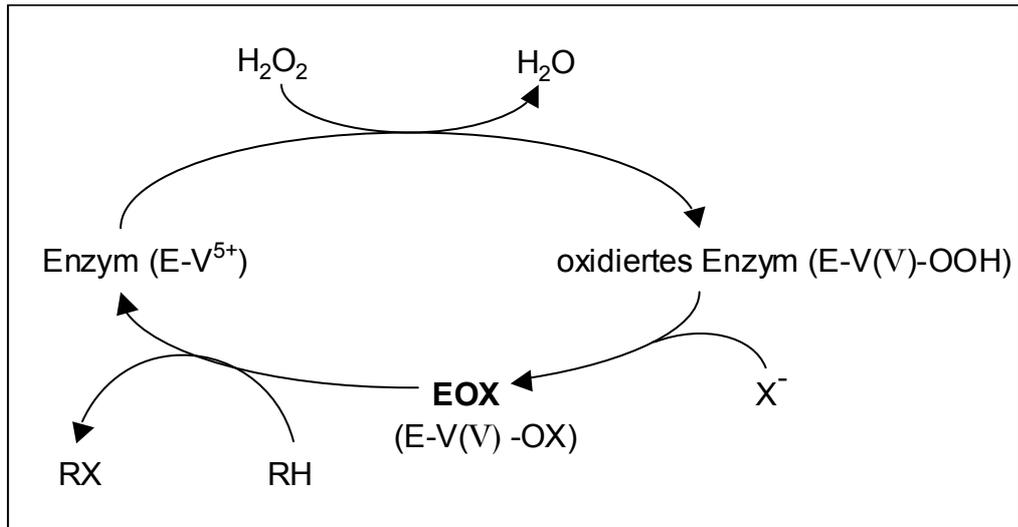
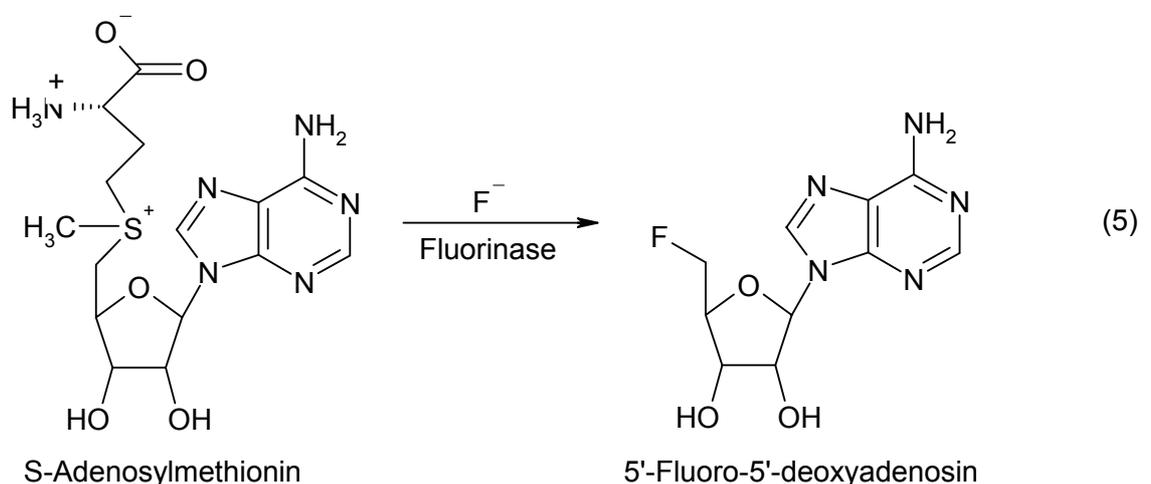


Abb. 6: Mechanismus der Haloperoxidase-katalysierten Halogenierung über ein enzymgebundenes Intermediat [55]

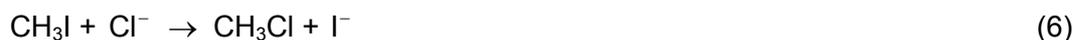
Aus Makroalgen konnten bis heute Bromperoxidasen [135] und Iodperoxidasen [136] isoliert werden. Obwohl die meisten Untersuchungen hierbei mit Makroalgen durchgeführt worden sind, konnten Moore et al. auch in einigen Mikroalgen die Anwesenheit von Brom- und Iodperoxidasen belegen [99].

Eine Fluorierung organischer Substrate mittels Haloperoxidasen ist aufgrund des hohen Oxidationspotentials von Fluorid unmöglich [137]. Dennoch kennt man natürliche fluororganische Verbindungen, deren Biosynthesen bislang jedoch noch völlig unverstanden sind [138]. Britische Forscher fanden jetzt im Bakterium *Streptomyces cattleya* ein Enzym, das Fluoridionen mit S-Adenosylmethionin (SAM) zu 5'-Fluoro-5'-deoxyadenosin (5'-FDA) umsetzt (Gl. 5) [139].



### 2.2.6 Transformationsprozesse von LHKW im Meerwasser

Ein wichtiger natürlicher Transformationsprozess ist die nukleophile Substitution von bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen durch Chloridionen des Meerwassers. Sie wurde erstmals 1975 von Zafiriou für die Bildung von Chlormethan aus Iodmethan beschrieben [140].



Insbesondere als Quelle für gemischthalogenierte Verbindungen wird die nukleophile Substitution in der Literatur aufgeführt [83, 141]. Zum Beispiel wurden hohe Konzentrationen an Chloriodmethan in Abhängigkeit von Diiodmethan gefunden, was auf eine Bildung von Chloriodmethan durch Reaktion von Diiodmethan mit Chloridionen schließen lassen könnte (Gl. 7) [142]. In Laborversuchen konnte die photochemische Erzeugung von  $\text{CH}_2\text{ClI}$  nachgewiesen werden [95]. Moore und Tokarczyk fanden hohe Konzentrationen von  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  und  $\text{CHBrCl}_2$  in tiefem Meerwasser, was auch auf eine mögliche Reaktion von Tribrommethan mit Chloridionen hindeutet, jedoch aufgrund der Meerestiefe eine photochemische Reaktion ausschließen lässt (Gl. 8) [97].

Man geht von folgenden Reaktionen aus:



### 2.2.7 Abbau von LHKW im Meerwasser

Der Abbau von LHKW im Meerwasser ist ein vergleichsweise langsam ablaufender Vorgang, der durch Hydrolyse und Photolyse bestimmt ist. Die Hydrolyserate für einfach halogenierte Methane reicht von einigen 30 Jahren für  $\text{CH}_3\text{F}$  bis zu einigen Tagen für  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  [143, 144]. Für Iodmethan beträgt die Halbwertszeit bei  $20^\circ\text{C}$  etwa drei Wochen. Wegen sterischer Hinderungen vollzieht sich die Hydrolyse der polyhalogenierten Substanzen viel langsamer. Bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 7 wurden Halbwertszeiten von 40,5 Jahren für Tetrachlormethan, von 1850 Jahren für Trichlormethan und von  $1,3 \cdot 10^6$  Jahren für Trichlorethen ermittelt [145].

Mikrobielle Abbaumechanismen durch marine Bakterien wurden in Modellexperimenten von Goodwin untersucht [90]. King und Saltzman machten die ersten Messungen der  $\text{CH}_3\text{Br}$ -Degradation in Salzwasserproben und vermuteten bakteriellen Abbau als Ursache für den Verlust [146]. Konzentrationsabnahmen von  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  wurden bei der Inkubation der Makroalge *Asparagopsis* nach 12 h Inkubationszeit festgestellt und auf mikrobakterielle Degradation zurückgeführt [91]. Auch Moore berichtet von einer Verminderung der  $\text{CHBr}_3$ -Konzentration nach 10-tägiger Inkubation der Diatome *Porosira glacialis* [99]. Dennoch sind diese Prozesse noch mit einem großen Fragezeichen behaftet [147].

Ein weiterer Ablauf im aquatischen Milieu ist die mögliche Bioakkumulation oder Adsorption von LHKW an vorliegendes partikuläres Material oder Sediment, der jedoch in einigen Untersuchungen als zu vernachlässigender Prozess bewertet wurde [148, 149]. Die nachgewiesenen Konzentrationen lagen deutlich unter denen der Wassersäule. Der Grund für die mangelnde Adsorption liegt in dem lipophilen Charakter der LHKW, der sich auch in den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ausdrückt [150].

### 2.3 Austausch von LHKW zwischen Meerwasser und Atmosphäre

Substanzen verteilen sich je nach ihren physikalischen Eigenschaften in der Umwelt. Dabei strebt jeder Stoff eine energetisch günstige Verteilung an. In welchem Zeitraum sich diese ideale Gleichgewichtsverteilung einstellen kann, hängt von der Dynamik zwischen den Kompartimenten und von ihren Grenzflächen ab [151]. In Küstengebieten und offenem Meer ist infolge der hohen Flüchtigkeit und der geringen Löslichkeit der LHKW im Wasser der Austausch von der Wasser- in die Gasphase der bevorzugte Prozess. In zahlreichen Untersuchungen wird das Ausgasen aus dem Oberflächenwasser als bestimmender Vorgang für die Konzentration und Verteilung der LHKW in der Atmosphäre mariner Regionen beschrieben [152, 153]. Mehrere Studien haben im Oberflächenwasser der Ozeane übersättigte Werte von Iodmethan gefunden [154], und Literaturwerte berichten von einem jährlichen  $\text{CH}_3\text{I}$ -Fluß zwischen  $1,3 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$  [79] und  $1,3 \cdot 10^9 \text{ kg a}^{-1}$  [74]. Für  $\text{CHBr}_3$  liegen die Flusskalkulationen zwischen  $1,8 \cdot 10^7 \text{ kg a}^{-1}$  und  $1,8 \cdot 10^8 \text{ kg a}^{-1}$  [155]. Allerdings fehlt umfassendes Datenmaterial sowohl für die iodierten als auch die bromierten Verbindungen.

Für Austauschberechnungen ist die substanzspezifische Henrykonstante  $k_H$  eine zentrale Größe. Sie drückt das Verhältnis der Konzentration einer Verbindung im Wasser zu deren Partialdruck aus (Gl. 12). Die Henry-Konstante wird häufig auch als dimensionslose Konstante  $H$  angegeben, die den Gleichgewichtszustand einer Substanz zwischen Wasser und Atmosphäre beschreibt (Gl. 13). Der Zusammenhang zwischen der dimensionslosen Henry-Konstante  $H$  und der dimensionsbehafteten Henry-Konstante  $k_H$  ist in Gleichung 13 angegeben.

$$k_H = \frac{p_A}{c_W} \quad (12)$$

$$H = \frac{c_A}{c_W} = \frac{k_H}{R \cdot T} \quad (13)$$

$k_H$ : substanzspezifische Henrykonstante [ $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ]

$p_A$ : Dampfdruck der Verbindung in der Atmosphäre [Pa]

$c_W, c_A$ : Konzentrationen im Wasser bzw. in der Atmosphäre [ $\text{ng L}^{-1}$ ]

$H$ : substanzspezifische, dimensionslose Henrykonstante

$R$ : Gaskonstante ( $8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$ : absolute Temperatur [K]

Die in der Literatur vorhandenen Henry-Konstanten für die LHKW wurden experimentell bestimmt [156, 157]. Die dimensionsbehaftete Henry-Konstante  $k_H$  ist temperaturabhängig. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Konstanten und dem Kehrwert der Temperatur [157]. Experimentelle Bestimmungen der Henry-Konstanten  $k_H$  zeigen, dass diese neben der Temperatur auch vom Salzgehalt abhängt [158]. Im Vergleich zu destilliertem Wasser führte Salzwasser zu einem Anstieg von  $H$  um rund 30 %. Einen signifikanten Unterschied der Henry-Konstanten  $k_H$  bei einem Salzgehalt von 25,4 bzw. 30,4 konnten Moore et al. jedoch nicht feststellen [159]. In Tab. 4 sind die Henry-Konstanten für einige LHKW unter verschiedenen Bedingungen aufgeführt.

Tab. 4: Henry-Konstanten für LHKW bei unterschiedlichen Temperaturen

Formel	$k_H$ [Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ] bei 25°C	H bei 25 °C	H bei 10 °C	Quelle
CH <sub>3</sub> I	533	0,22		[156]
	724	0,29	0,14	[159]
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	92	0,04		[160]
	109	0,04	0,02	[159]
CHBrCl <sub>2</sub>	236	0,10		[161]
	253	0,10	0,05	[159]
CH <sub>2</sub> ClI	114	0,05	0,02	[159]
CHBr <sub>2</sub> Cl	92	0,04		[161]
	139	0,06	0,02	[159]
CHBr <sub>3</sub>	63	0,03		[157]
	59	0,02		[161]
	72	0,03	0,01	[159]
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	44	0,02	0,01	[159]

Die Sättigung des Meerwassers gegenüber der Atmosphäre gibt der Sättigungsindex  $S$  an (Gl. 14).

$$S = \frac{c_w \cdot H \cdot 100\%}{c_A} \quad (14)$$

Je größer  $H$ , desto größer ist das Verhältnis von Flüchtigkeit zu Löslichkeit und umso größer ist der Transfer von der wässrigen Phase in die Gasphase. Die Windstärke bestimmt durch die Dynamik an der Grenzschicht die Austauschgeschwindigkeit der LHKW. Deshalb ist in Küstengebieten durch die Gezeiten ein erhöhter Austausch zu erwarten. Mit Hilfe eines einfachen physikalisch-chemischen Zweiphasenmodells kann der Transfer der einzelnen Verbindungen vom Meerwasser in die grenznahe Troposphärenschicht berechnet werden. Dabei berechnet sich bei bekannten Konzentrationen der LHKW im Oberflächenwasser und in der entsprechenden grenznahen Atmosphärenschicht die Emission entsprechend der nachfolgenden Gleichung (Gl. 15) nach Liss und Slater [162]:

$$F = K \left( c_W - \frac{c_A}{H} \right) \quad (15)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_W} + \frac{1}{H \cdot k_A} \quad (16)$$

$F$ : Fluss einer Substanz aus der wässrigen Phase in die Gasphase [ $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ ]

$K$ : Transfargeschwindigkeit [ $\text{cm h}^{-1}$ ]

$k_A, k_W$ : substanzspezifische Austauschkonstante für Atmosphäre bzw. Wasser

Die Transfargeschwindigkeit  $K$  zwischen Wasser und Atmosphäre wird beeinflusst durch die Windgeschwindigkeit. Liss und Merlivat nahmen deshalb zusätzlich in ihr Modell Wind-einflüsse mit auf [163]. Somit wurden auch Zustände der Wasseroberfläche wie z. B. Wellen oder Gasblasen mitberücksichtigt. Sie normalisierten die Ergebnisse auf  $\text{CO}_2$ , das eine Schmidtzahl ( $Sc$ ) von 600 bei  $20^\circ \text{C}$  besitzt und gaben Beziehungen der Austauschkonstante  $k_W$  mit der in 10 m Höhe gemessenen Windgeschwindigkeit (in der Konstante  $k_{600}$  enthalten) an (Gl. 17). Die Schmidtzahl drückt das Verhältnis der kinematischen Viskosität des Meerwassers zum Diffusionskoeffizienten der Verbindung aus [164].

$$k_W = k_{600} \cdot \left( \frac{Sc}{600} \right)^{-0.5} \quad (17)$$

Der Eintrag von LHKW in das Oberflächenwasser über den Niederschlag wird als vernachlässigbar geschildert [125].

## 2.4 LHKW und ihre Prozesse in der Atmosphäre

### 2.4.1 LHKW-Konzentrationen in der Luft

Die Konzentrationen der LHKW in der Atmosphäre variieren zwischen sehr geringen Werten von 0,005 pptv (Chloriodmethan) [78] und vergleichsweise hohen von 550 pptv (Dichlordifluormethan) [45]. Tab. 5 gibt Literaturwerte für atmosphärische LHKW-Konzentrationen in Küstengebieten und für den offenen Ozean wieder.

Tab. 5: Atmosphärische Konzentrationen in pptv in Küstengebieten und über dem Ozean (kursiv gedruckt)

	Ort	Mittelwert	Bereich	Referenz
CH <sub>3</sub> I	Arktis, Spitzbergen	1,04	<0,004-2,1	Schall u. Heumann, 1993
	Irische Küste, Mace Head	0,43	0,12-1,47	Carpenter et al., 1998 [165]
	Franz. Atlantikküste, Brest		5-383	Pruvost et al., 2000 [80]
	NW Atlantik	1,71		Moore u. Groszko, 1999 [79]
CH <sub>2</sub> ClI	Arktisküste 78°N	0,07	<0,004-0,2	Schall u. Heumann, 1993 [78]
	Irische Küste, Mace Head	0,11	<0,02-0,21	Carpenter et al., 1998 [165]
	Arktis, Kanada	0,01	Nd-0,05	Yokouchi et al., 1996 [166]
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Irische Küste, Mace Head	0,05	<0,02-0,36	Carpenter et al., 1999 [28]
	Arktis, Spitzbergen	0,46	<0,08-1,02	Schall u. Heumann, 1993 [78]
CHBr <sub>3</sub>	Irische Küste, Mace Head	6,61	1,9-16,3	Carpenter et al., 1999 [28]
	Franz. Atlantikküste, Brest		4-58	Pruvost et al., 2000 [80]
	Arktis, Kanada		0,25-5,7	Yokouchi et al., 1996 [166]
	Nordsee		1,6-2,9	Quack u. Suess, 1999 [167]
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Arktis	0,45	<0,008-1,8	Schall u. Heumann, 1993 [78]
	Atlantik	2,10	0,8-50	Class et al., 1986 [168]
CHBr <sub>2</sub> Cl	Irische Küste, Mace Head	0,83	0,3-1,8	Carpenter et al., 1999 [28]
	Nordsee		0,1-0,3	Quack u. Suess, 1999 [167]
	Arktis, Kanada		0,07-0,5	Yokouchi et al., 1996 [166]
CHBrCl <sub>2</sub>	Arktis	0,12	<0,007-0,28	Schall u. Heumann, 1993 [78]
	Atlantik	0,51		Class et al., 1986 [168]
	Westpazifik	0,28	0,08-2,96	Quack u. Suess, 1999 [167]

### 2.4.2 Abbau von LHKW in der Atmosphäre

Organische Halogenverbindungen können nach ihrer Emission in der Atmosphäre photochemisch gespalten [27], wobei Halogenradikale entstehen (Gl. 18). Als Konkurrenzreaktion kann die Zerstörung durch OH-Radikale stattfinden (Gl. 19).



Die mittlere Lebensdauer der LHKW in der Atmosphäre bezüglich ihrer Photolyse variiert je nach Substanz von einigen Minuten für  $\text{CH}_2\text{I}_2$  bis zu 185 Jahren für CFC-12 [169]. Insbesondere Organoiodide haben Lebenszeiten von nur wenigen Stunden oder Minuten [170]. Die Photolyse von Iodmethan ist beispielsweise bei Tageslicht um den Faktor 100 schneller als die Konkurrenzreaktion mit OH-Radikalen. Dies bedeutet eine Lebenszeit für  $\text{CH}_3\text{I}$  von einigen Monaten für die Reaktion mit OH verglichen mit der Photolyse von wenigen Tagen. Neue Feldmessungen bestätigen das Vorhandensein photolytisch sehr kurzlebiger, iodierter Substanzen, wie z. B. von  $\text{CH}_2\text{BrI}$ , in der troposphärischen Grenzschicht [165]. Es ist möglich, dass auch andere, bis jetzt nicht identifizierte, kurzlebige Organoiodverbindungen dort vorkommen. Für bromierte und chlorierte Verbindungen hingegen ist der photolytische Zerfall vergleichsweise langsam. Hier ist meist die Reaktion mit OH-Radikalen der dominierende Abbauprozess (Gl. 19) [171]. Die troposphärischen Lebenszeiten variieren von ca. einem Monat für  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  bis hin zu etwa einem Jahr für  $\text{CH}_3\text{Br}$  (Tab. 6).

Tab. 6: Durchschnittliche troposphärische Lebenszeiten wichtiger, natürlicher LHKW

Substan	Lebenszeit	Referenz	Substan	Lebenszeit	Referenz
$\text{CH}_3\text{Cl}$	1 a	[172]	$\text{CH}_3\text{I}$	2-5 d	[173]
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	60-90 d	[174]	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	3-5 d	[175]
$\text{CH}_3\text{Br}$	1 a	[176]	1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	2-4 d	[177]
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	1 a	[171]	2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	2-3 d	[177]
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	0,5 a	[178]	$\text{CH}_2\text{I}_2$	5 min	[171]
$\text{CH}_2\text{BrCl}_2$	30 d	[178]	$\text{CH}_2\text{ClI}$	5 h	[173]
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	30 d	[28]	$\text{CH}_2\text{BrI}$	45 min	[171]
$\text{CHBr}_3$	3-7 d	[172]			

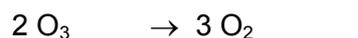


Schlüsselspezies in den Kreisläufen der Troposphäre sind die Halogenoxide XO und YO (X, Y = Cl, Br, I), die bei der Reaktion von Halogenatomen mit Ozon gebildet werden (Gl. 20) [173].

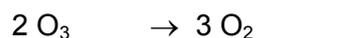


Die Halogenoxide reagieren vorwiegend, wie im nachfolgend aufgeführten 1. Reaktionszyklus dargestellt, in Selbst- oder Kreuzreaktionen mit einem weiteren XO- oder YO-Radikal (Gleichungen: 22a-c) oder mit HO<sub>2</sub> (Zyklus 2).

Zyklus 1:



Zyklus 2:



In der Bilanz ergibt sich bei beiden Zyklen ein Abbau von Ozon zu Sauerstoff, bei dem im 1. Zyklus die gebildeten Halogenradikale katalytisch wirken. Die Halogenverbindungen XY (z. B. Br<sub>2</sub> oder BrCl), die nach Reaktion (22c) gebildet werden, photolysieren untertags rasch, ebenso wie das nach (22b) gebildete OXO. Bei Zyklus 2 reagiert das entstandene XO mit HO<sub>2</sub> (Gl. 24), das durch Reaktion von Ozon mit OH-Radikalen gebildet wird. Es wurde lange angenommen, dass in der marinen Grenzschicht die Verbindungen HOBr und HOI ein Hauptreservoir für Iod und Brom darstellen, abhängig von der NO<sub>x</sub>-Konzentration. Diese Reservoirverbindungen können das Halogenatom jedoch nur temporär halten, da sie tagsüber rasch photolysiert werden (Gl. 18) und das Halogenradikal recyceln [182, 183]. Zusammen mit der Bildung von HO<sub>2</sub> durch unterschiedliche OH-Reaktionen wandelt dieser Zyklus ebenso Ozon in Sauerstoff um.

Es gibt neben Zyklus 1 und 2 noch weitere Ozonabbauprozesse, bei denen Halogennitrate ( $\text{XONO}_2$ ) eine temporäre Senke für XO-Radikale und  $\text{NO}_2$  darstellen. Die Halogennitrate werden dabei photolysiert oder hydrolysiert.



$\text{XONO}_2$  und  $\text{XONO}$  sind wichtige Reservoirs der reaktiven Halogene, besonders während der Nacht.  $\text{BrONO}_2$  ist aufgrund der schnellen Reaktion von  $\text{BrO}$  mit  $\text{NO}_2$  das vorherrschende Bromreservoir am Abend und in den frühen Nachtstunden. In den Morgenstunden ist nicht mehr Bromnitrat, sondern  $\text{HOBr}$  die vorherrschende Bromreservoirsubstanz, da bei Vorhandensein von Aerosolen Bromnitrat an Aerosolen zu  $\text{HOBr}$  und  $\text{HNO}_3$  hydrolysiert. Bekannt sind heterogene Reaktionen von Chlor- und Bromnitrat auf Schwefelsäureaerosolen, die entsprechend Gleichung (31) zur Freisetzung von photolytisch instabilen Halogenverbindungen führen [184].



Welche Bedeutung haben nun diese Kreisläufe und die jeweiligen Halogenspezies auf die Prozesse der Atmosphäre? Die Zerstörung des Ozons durch diese Prozesse erklärt das gegenwärtige Interesse an reaktiven Halogenverbindungen. Wenn diese in der freien Troposphäre im Bereich von 1 pptv anwesend sind, was Feldmessungen untermauern, sind erhebliche Auswirkungen auf das troposphärische Ozonbudget und die Oxidationskapazität der Atmosphäre über große Bereiche zu erwarten. Einzelheiten über die tragende Rolle der bromierten und iodierten Spezies im Atmosphärengeschehen werden anschließend getrennt erörtert.

#### 2.4.4 Bromspezies in der Atmosphäre

Beobachtungen des tageszeitlichen Ozonverlaufs ergaben Hinweise auf die Anwesenheit von reaktiven Bromverbindungen in der Troposphäre. Die von Nagao et al. [185] im nördlichen Pazifik beziehungsweise von Dickerson et al. [186] im tropischen Indischen Ozean gemessenen tageszeitlichen Ozonverläufe konnten nur unzureichend durch die herkömmliche HO<sub>x</sub>- und Ozonchemie erklärt werden. Eine bessere Übereinstimmung der Messdaten mit Modellrechnungen wurde unter Einbeziehung von Brom-Reaktionen erzielt. Die Modellrechnungen ergaben Spitzenwerte von > 0,5 pptv für Br, > 6 pptv für BrO und > 30 pptv für HOBr.

Die direkte Messung des Brommonoxids in der kanadischen Arktis mittels der Differentiellen Optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) lieferte den experimentellen Beweis für die Anwesenheit reaktiver Bromverbindungen mit Konzentrationen bis zu 17 pptv [21] und zeigt deren zentrale Rolle beim Ozonverlust an mehreren Orten in der Arktis [16, 187]. Die Feldmessungen beweisen dies durch die Korrelation hoher BrO-Konzentrationen mit einem dramatischen Rückgang des troposphärischen Ozons während des arktischen Frühlings [18, 188]. Auch Messungen der troposphärischen BrO-Säulendichte an Bord des Höhenforschungsflugzeugs ER-2 liefern sehr hohe Werte von bis zu 10 pptv BrO in der freien Troposphäre während des arktischen Frühjahrs [189]. Weitere Flugzeugexperimente lassen auf eine troposphärische BrO-Hintergrundkonzentration von 1-2 pptv schließen [190]. Darüber hinaus wurde BrO in mittleren Breiten in sehr hohen Konzentrationen mit Werten bis zu 80 pptv am Toten Meer beobachtet [191]. Diese hohen BrO-Konzentrationen zeigen eine negative Korrelation mit niedrigen Ozonwerten, was der Situation in den polaren Regionen ähnelt.

Messungen in der Antarktis zeigen, dass ein durch Brom katalysierter Ozonverlust auch hier in der Reinluft stattfinden kann [24, 192]. Als Hauptquelle des Broms wird das Meerwasser angesehen. Obgleich die biogenen Organobromverbindungen wie CH<sub>3</sub>Br und CHBr<sub>3</sub> als Emissionen aus dem Meer bekannt sind, ist die Lebensdauer dieser Moleküle zu groß, um allein eine ausreichende Quellenstärke für das Brom darzustellen [193]. Aus diesem Grund sind heterogene Prozesse, wie der sog. „Bromexplosions-Mechanismus“, vorgeschlagen worden [194]. Die in Seesalz eingelagerten Halogene (Bromid, Chlorid und möglicherweise BrCl und IBr) werden durch die Frühjahrs-sonne freigesetzt [32]. Modellstudien konnten dies durch die Reaktion von BrO mit HO<sub>2</sub> oder mit anderen Alkylperoxyradikalen zu HOBr (Gl. 32) und dessen autokatalytischer Oxidation auf Seesalz-Aerosolen aufzeigen [195]. Ausgehend von der hohen Löslichkeit wird HOBr nämlich in die Flüssigphase transportiert, wo es mit Br<sup>-</sup>

und  $\text{Cl}^-$  in angesäuerten Seesalzpartikeln effizient  $\text{Br}_2$  bzw.  $\text{BrCl}$  erzeugt (Gl. 33 u. 34). Diese photolabilen Verbindungen  $\text{Br}_2$  und  $\text{BrCl}$  setzen durch ihre Photolyse aktive Brom- und Chlor-Atome frei [196].



In einer weiteren Studie wurde postuliert, dass die heterogene Reaktion von Bromnitrat mit Seesalzaerosol in Abwesenheit von Protonen direkt zur Bildung von  $\text{BrCl}$  führen kann (Gl. 35).



Diese Reaktion steht in Konkurrenz mit der Hydrolyse von  $\text{BrONO}_2$ , die zur Bildung von  $\text{HOBr}$  führt und möglicherweise eine direkte Quelle von  $\text{BrCl}$  and  $\text{Br}_2$  sein könnte, ohne dass eine Ansäuerung des Aerosols stattfinden muss (Gl. 36) [197].



Da die weitere Reaktion von  $\text{HOBr}$  mit  $\text{Br}^-$  und  $\text{Cl}^-$  (der indirekte Weg zur Halogenfreisetzung) eine angesäuerte wässrige Phase braucht (Gl. 33 u. 34), stellt die direkte Reaktion von  $\text{BrONO}_2$  mit Seesalzaerosol (Gl. 36) zur Zeit die einzige Möglichkeit dar, eine Halogenfreisetzung sogar an der Meeresoberfläche zu ermöglichen.

#### 2.4.5 Iodspezies in der Atmosphäre

Der Iodgehalt im Seesalz beträgt lediglich ungefähr  $10^{-5}$  Gew.-% [198], weshalb für die Quellen der reaktiven Iodspezies vor allem die Photolyse von Organoiodverbindungen angesehen werden muss. Wie in 2.4.2 demonstriert, besitzen Organoiodverbindungen eine kurze Lebensdauer von einigen Minuten bis zu ein paar Tagen [171]. Das durch die Spaltung der schwachen C-I-Bindung gebildete Iodatatom reagiert, wie in Gleichung 18 dargestellt, mit  $\text{O}_3$  zu  $\text{IO}$ . Über die Anwesenheit von Iodoxid in der Troposphäre ist bisher allerdings relativ wenig bekannt. Tuckermann et al. berichten über  $\text{IO}$ -Werte von 1,3 pptv in der Arktis [199]. Die erste erfolgreiche Beobachtung von  $\text{IO}$  in mittleren Breiten wurde an der westirischen Atlantikküste bei Mace Head mit einem Maximum von 6,6 pptv von Alicke gemacht [30]. Hier

konnten von Makroalgen emittierte, kurzlebige iodierte Kohlenwasserstoffe als primäre Quellen reaktiven Iods identifiziert werden [165].

Bei diesen Feldmessungen in Irland konnte auch das OIO-Radikal in signifikanten Konzentrationen detektiert werden [200]. Laboruntersuchungen haben OIO als wichtiges Produkt der IO-Selbstreaktion identifiziert [201]. Da OIO eine sehr starke Absorption im sichtbaren Bereich besitzt, muss die Photolyse als potentieller Verlustprozess in Betracht kommen (Gl. 37, 38). Simultane Messungen von IO and OIO lassen eine Lebensdauer für OIO von etwa 20 min errechnen.



Inwiefern ein heterogener Prozess für die Reaktion mit OIO vorliegt ist, ist derzeit noch nicht vollständig geklärt. Cox et al. nehmen an, dass die Aufnahme von OIO auf Seesalz-Aerosol zur Bildung von Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) führen kann (Gl. 39) [201].



Eine bedeutende Reaktion von IO in unbelasteten Luftmassen ist auch die Reaktion mit  $\text{HO}_2$ , die zur Bildung von HOI führt. Allerdings existieren über das Potential zur Aufnahme und Reaktion von HOI auf flüssigem Seesalzaerosol, was zur Aktivierung bzw. der Freisetzung von Chlor oder Brom aus dem Seesalzaerosol führt, bisher noch keine Untersuchungen [202].

Kürzliche Studien zeigen, dass IO und OIO bei der Reaktion mit sich selbst längere und stabilere Iodoxide  $\text{I}_x\text{O}_y$  bilden und zu Aerosol-Partikeln führen können [203, 204]. Bereits 1981 wurde in marinen Aerosolen eine deutliche Anreicherung von partikulärem Iod um den Faktor 100-1000 gegenüber Meerwasser festgestellt [205]. Dies ist eindeutig auf die von Algen emittierten photolabilen Iodverbindungen wie  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{BrI}$  oder  $\text{CH}_2\text{ClI}$  zurückzuführen [34]. Die bei der Zerstörung der Halogenverbindungen durch Tageslicht entstehenden Iodoxide können zu höheren Iodoxid-Polymeren reagieren und über den Ozeanen zu Aerosolen kondensieren [173, 206]. Diese Verknüpfung von Iodoxiden in die Teilchenbildung und deren Klimarelevanz wurden jedoch erst kürzlich während Studien entlang der irischen Küste und in Modellexperimenten näher aufgeklärt [207]. Abb. 8 zeigt den Weg zur Bildung von Aerosolen aus Diiodmethan.

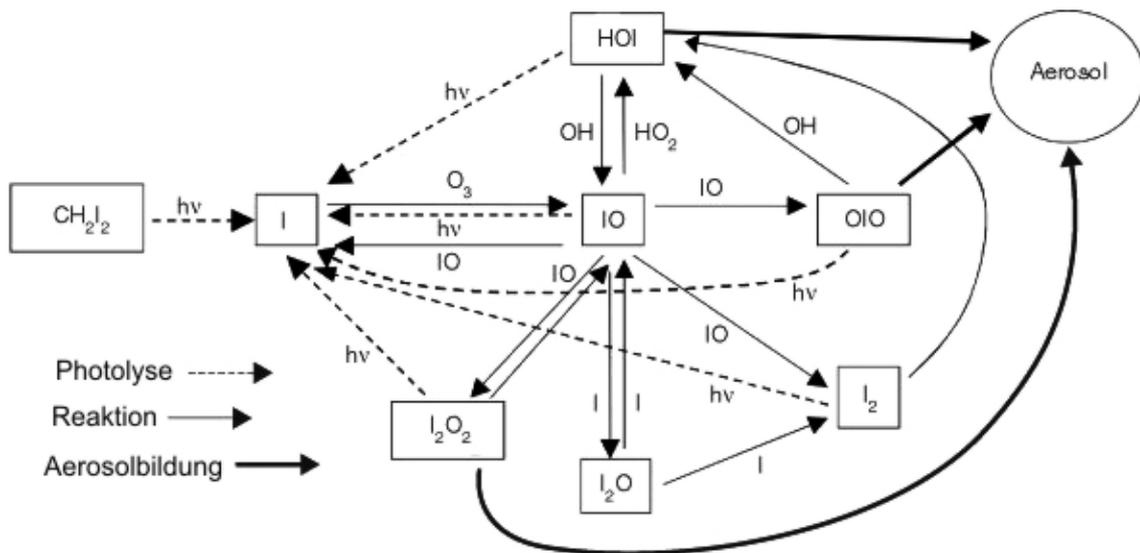


Abb. 8: Vom  $CH_2I_2$  zur Aerosolbildung [34]

In einem Laborexperiment wurde Diiodmethan in einer photochemischen Reaktionskammer mit Ozon vermischt und Licht ausgesetzt, wobei die einsetzende homogene Keimbildung zu Clustern in Nanometergröße führte [203]. Das Aerosol-Massenspektrum dieser Photooxidation von  $CH_2I_2$  zeigt Abb. 9. Die Peaks stehen im Einklang mit den aus Iodoxiden gebildeten Partikeln.

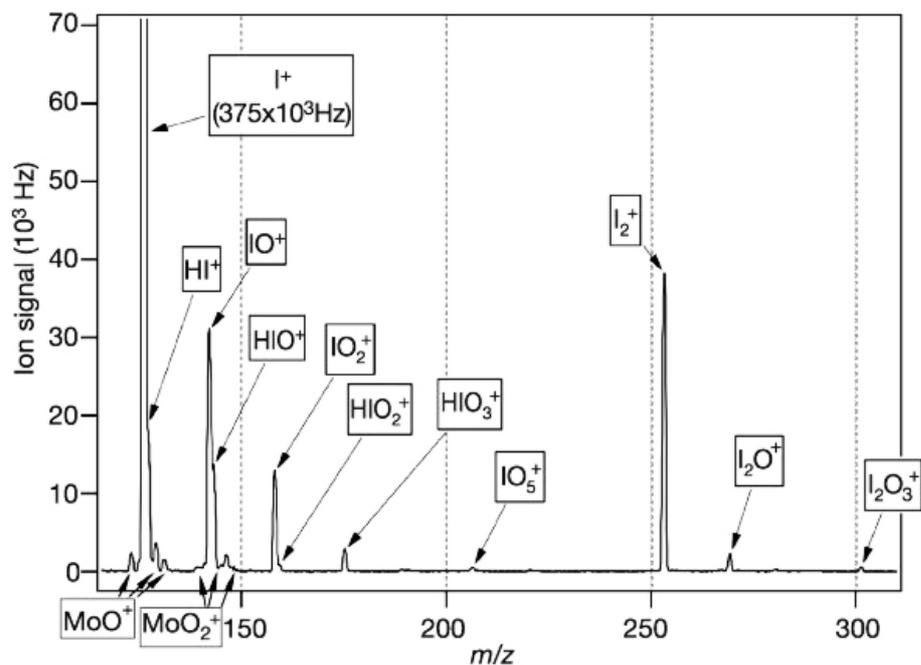


Abb. 9: Aerosol-Massenspektrum des Reaktionskammer-Experiments zur Photooxidation von  $CH_2I_2$  [207]

---

Abhängig von ihrem Aufbau und der Verteilung der feinen Aerosolpartikel können Aerosole über der Meeresoberfläche einen direkten Einfluss auf den Treibhauseffekt haben. Sie halten die Sonnenstrahlen ab, die zum Teil die globale Erwärmung durch Treibhausgase auslösen und führen damit zu einer Abkühlung der Erdoberfläche. Im globalen Mittel liegt zur Zeit die kühlende Wirkung der Aerosole bei einer ähnlichen Größenordnung wie die Wirkung der Treibhausgase [35, 208]. Dies bedeutet, dass der anthropogene Treibhauseffekt durch die Wirkung der Aerosole zur Zeit noch abgeschwächt wird.

Fasst man die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der natürlichen Bildung von LHKW und deren Auswirkungen auf die Atmosphärenprozesse zusammen, kommt man zu dem Ergebnis, dass die bisher bekannten Quellen und ihre geschätzten Produktionsraten nicht ausreichen, die in der Atmosphäre gemessenen Konzentrationen und deren Zusammenhänge zu erklären. Trotz des großen potentiellen Einflusses von Brom- und Iodverbindungen auf die Chemie der marinen Grenzschicht sind aufgrund ungenügender Messungen, u.a. der organischen Vorläuferverbindungen für reaktive Halogenoxide, erhebliche Lücken bezüglich der Brom- und Iodchemie sowohl in der Gasphase als auch in Multiphasenprozessen zu schließen. Deshalb sind die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Quellen, Quellstärken und der troposphärischen Verteilung biogener bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe in Küstenregionen auch von besonderer Bedeutung.

## 3 Methodenentwicklung

### 3.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

#### 3.1.1 Chemikalien

Die Arbeit in der Spurenanalytik ist geprägt von der Vermeidung verschiedenster Kontaminationen, welche die Ergebnisse beeinflussen können. Selbst geringste Verunreinigungen aus den Chemikalien, Verbrauchsmaterialien oder Geräten können Ergebnisse beeinträchtigen und zu falschen Aussagen führen [209, 210]. Die Auswahl der Geräte sowie deren Reinigung wurde mit besonderer Sorgfalt durchgeführt, um eine möglichst kontaminationsarme Analytik zu gewährleisten. Bei Glas- oder Kunststoffgefäßen müssen Veränderungen der Proben und Standards durch Desorptions- und Adsorptionseffekte vermieden werden. Edelstahl und Duran-Glas wurden gegenüber Kunststoffmaterialien bevorzugt, da letztere aufgrund des lipophilen Charakters der LHKW diese Halogenkohlenwasserstoffe leicht aufnehmen. Daraus resultieren zum einen Substanzverlust, aber auch Blindwerte und verfälschte Analyseergebnisse können die Folge sein. Das Arbeiten mit leichtflüchtigen Spezies erfordert zudem bei der Lagerung Schutz vor Verlusten über die Gasphase. Für die Gewährleistung gasdichter Dichtungen konnte deshalb auf Kunststoffmaterialien nicht ganz verzichtet werden. Diese wurden verwendet, ohne dass Kontaminationen auftraten. Alle Glasgeräte wurden nach der Reinigung mit Aceton und MQ-Wasser bei 200 °C im Trockenschrank 24 h lang erhitzt und danach in Aluminiumfolie eingeschlagen.

Tab. 7 führt die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit deren Reinheit und Bezugsquelle auf. Es wurde sowohl bei den Feststoffen als auch bei den Flüssigkeiten darauf geachtet, dass der jeweilig höchste zur Verfügung stehende Reinheitsgrad eingesetzt wurde. Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von weniger als 0,05  $\mu\text{S}$  (MQ) wurde einem Millipore-Wasserreinigungssystem (Fa. Millipore, Eschborn) entnommen.

Tab. 7: Verwendete Chemikalien und ihre Reinheit

Chemikalien	Reinheit	Hersteller
<u>Flüssigkeiten:</u>		
LHKW	95-99 %	Fluka, Sigma-Aldrich
Methanol	ECD tested	Acros
n-Hexan	ECD tested	Acros
n-Hexan	p.a.	Sigma-Aldrich
n-Heptan	Nanograde	Promochem
n-Nonan	Nanograde	Promochem
Aceton	Nanograde	Promochem
Wasser	MQ	Milliporeanlage
<u>Feststoffe:</u>		
Carbosieve SIII	60/80 mesh	Fa. Supelco
Tenax TA und Tenax GR	60/80 mesh	Fa. Supelco
Carboxen 564 und 569	20/45 mesh	Fa. Supelco
Carboxen 1000	60/80 mesh	Fa. Supelco
Kaliumcarbonat	p.a.	Merck
Magnesiumsulfat	p.a.	Merck
Natriumtetraethylborat	-	GALAB
Natriumtetrapropylborat	-	GALAB
<u>Gase:</u>		
Helium	5.0	Linde
Helium	6.0	Linde
Argon	4.6	Westfahlen oder Linde
Stickstoff	5.0	Linde
Wasserstoff	5.0	Linde
Sauerstoff	5.0	Linde

### 3.1.2 Geräte

- Thermodesorptionssystem (Gerstel, Mühlheim)
- Röhrenkonditionierer (Gerstel, Mühlheim)
- Gaschromatograph HP 8690 mit  $\mu$ -ECD (Agilent Technologies, Waldbronn)
- Quadrupol-ICPMS HP 4500 (Hewlett Packard, Waldbronn)
- Atomemissionsdetektor G2350A (Agilent Technologies, Waldbronn)
- EI-MS 5970 (Hewlett Packard, Waldbronn)
- Kapillarsäulen: HP-1 (Länge 30 m, ID 0,32 mm, DF 0,25  $\mu$ m, J & W Scientific)
  - Rtx-502.2 (Länge 60 m, ID 0,32 mm, DF 1,8  $\mu$ m, Restek)
  - DB-624 (Länge 60 m, ID 0,32 mm, DF 1,8  $\mu$ m, J & W Scientific)
  - DB-624 (Länge 60 m, ID 0,52 mm, DF 3,0  $\mu$ m, J & W Scientific)
  - Rtx-VGC (Länge 30 m, ID 0,32 mm, DF 1,8  $\mu$ m, Restek)
- Personal Air Sampler (SKC, Eighty Four)
- Personal Air Sampler (Buck, I. H.)
- Nafion-Trockner (Perma Pure inc.)

### 3.1.3 Standardlösungen zur Identifizierung und Quantifizierung

Zur Identifizierung und Quantifizierung wurden Standardlösungen gravimetrisch durch Einwaage der entsprechenden Reinstsubstanzen in Methanol und teilweise auch in Hexan und Nonan angefertigt. Alle halogenierten Kohlenwasserstoffe sind käuflich in hoher Reinheit zu erhalten. Hierbei muss besonders auf die Flüchtigkeit einiger LHKW geachtet werden, weshalb das jeweilige Probengefäß nur kurzmöglichst geöffnet werden darf. Aus den Stammlösungen wurden durch stufenweise Verdünnungen entsprechende Standardlösungen der gewünschten Konzentration angefertigt. Um die Verluste der leichtflüchtigen Substanzen bei der Entnahme der Lösung zur Kalibrierung möglichst gering zu halten, wurde die Standardlösung in einzelne 2 mL große Braunglasgefäße abgefüllt. Diese wurden mit Schraubverschlüssen und einem Spritzenadapter aus Teflon versehen. Eine Entnahme der Standardlösung mit einer 1  $\mu$ L Spritze ist auf diese Weise ohne Öffnen des Glasfläschchens möglich. Ein solches Probengefäß kann mehrmals durchstoßen werden und wurde für einen Messtag ohne zu beobachtende Verluste verwendet. Die so abgefüllten Standardlösungen wurden bei  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Gefrierschrank gelagert. Bei Überprüfung dieser Lösungen konnten auch nach monatelanger Lagerung keine Veränderungen festgestellt werden.

### 3.2 Überblick über das in dieser Arbeit verwendete Analysenverfahren

Zur Bestimmung flüchtiger halogener Verbindungen in Wasser- oder Luftproben ist eine leistungsstarke Anreicherungstechnik in Verbindung mit einem sehr empfindlichen Nachweissystem notwendig, da die flüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe in der Natur im Ultraspurenbereich vorkommen. Die Konzentrationen in Realproben liegen oft unterhalb der Gerätenachweisgrenzen. LHKW in Wasser- und Luftproben lassen sich mit diversen Methoden untersuchen, die sich jedoch hauptsächlich in ihrer Probenanreicherung und dem Probentransfer in das Messsystem unterscheiden. Für die Analyse selbst ist die Kapillargaschromatographie mit anschließender selektiver Detektion die Methode der Wahl.

Bei der Erstellung der Methode stehen folgende Aspekte im Vordergrund:

- hohe Empfindlichkeit
- selektive Detektion
- Vermeidung von Substanzverlusten
- kontaminationsfreie Analyse
- einfache Handhabung

Als Methode zur Probenahme wird die offline-Anreicherung gewählt, bei der die Anreicherung vor Ort stattfindet und die Probe im Labor analysiert wird. Bei in situ-Messungen erfolgt sowohl das Sammeln der Probe als auch die gaschromatographische Analyse im Feld [211], was logistisch wesentlich aufwendiger ist. Für die Bestimmung leichtflüchtiger bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe in Wasserproben wird die Purge & Trap-Technik mit Überführung der Substanzen auf Adsorptionsmaterial als Routinemethode verwendet. Im Vergleich hierzu wird ein neues sorptives Extraktionsverfahren (SBSE) mittels eines mit Polydimethylsiloxan beschichteten Rührfisches getestet. Luftproben werden mit einer batteriebetriebenen Pumpe auf Adsorptionsmaterialien angereichert. Zur Analyse werden die beprobten Adsorptionsröhrchen im Thermodesorptionssystem desorbiert und zur Fokussierung vor der Injektion in einer mit Adsorptionsmaterial gefüllten Kühlfalle ausgefroren. Nach vollständiger Desorption werden die Substanzen durch Erhitzen der Kühlfalle auf die Kapillarsäule aufgebracht und dort getrennt. Die anschließende Detektion erfolgt mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD). Dieser ist hochempfindlich für elektrophile Substanzen und damit speziell für die Analyse halogener Kohlenwasserstoffe geeignet. Der ECD wird in dieser Arbeit online an ein elementselektives induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer (ICPMS) gekoppelt, um zwischen den einzelnen Halogenen unterscheiden zu können. Abb. 10 gibt einen Überblick über das in dieser Arbeit verwendete Verfahren.

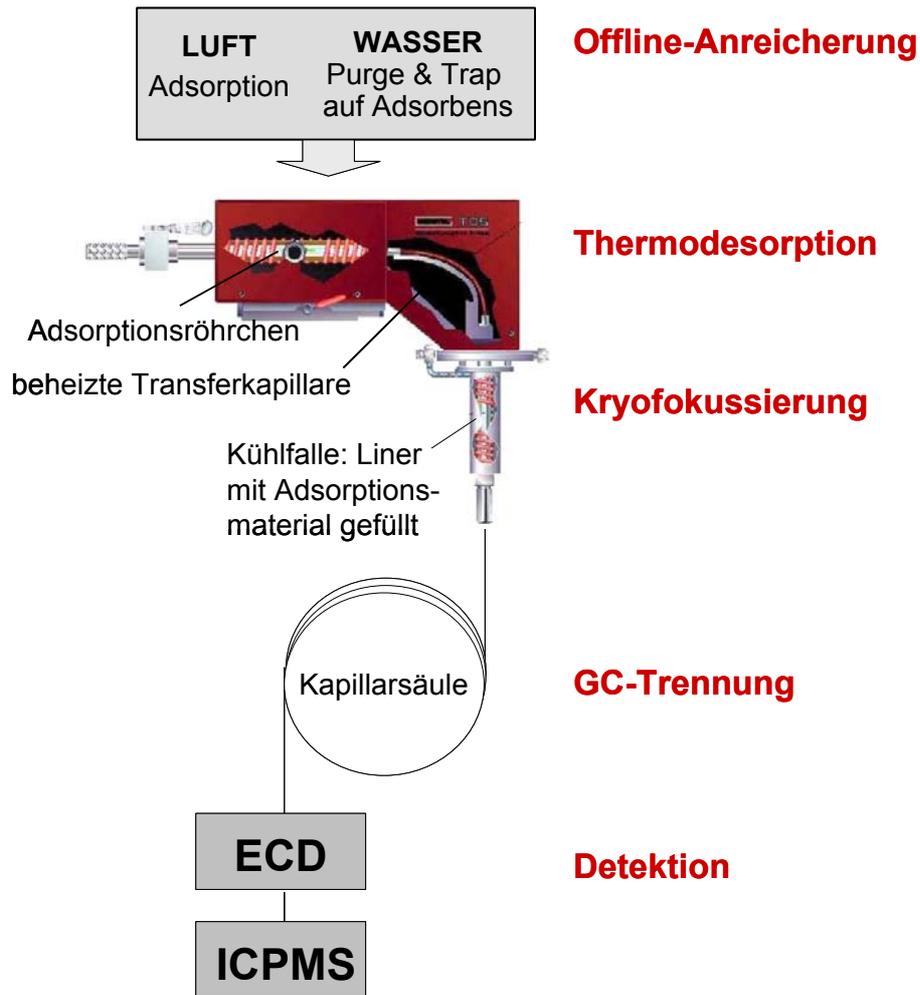


Abb. 10: Überblick über das verwendete Analyseverfahren

In den folgenden Kapiteln wird zuerst die gaschromatographische Trennung und die Optimierung der Detektion mit dem ECD behandelt. Hierbei wird ersichtlich, dass eine zweite, selektive Detektionsmöglichkeit für die Analyse der LHKW notwendig ist. Deshalb wird anschließend die Kopplung des ICPMS an das GC-ECD-System gezeigt (Kap. 3.4). Für diese Messungen wurde das Thermodesorptionssystem zur Probenaufarbeitung nicht benötigt. Die Standardlösungen wurden deshalb zum Test und zur Optimierung der Methode direkt über einen zweiten Injektor, einen Split/Splitless-Injektor, eingespritzt und analysiert. Erst danach wird auf die offline-Probenahme und Anreicherung sowie die Analyse von Wasser- und Luftproben mittels Thermodesorption eingegangen (Kap.3.6 u. 3.7).

### 3.3 Gaschromatographie und ECD-Detektion von LHKW

#### 3.3.1 Optimierung der Empfindlichkeit des Elektroneneinfangdetektors

Die Funktionsweise des ECD beruht darauf, dass die aus  $^{63}\text{Ni}$ -Folien (weicher  $\beta^-$ -Strahler) freigesetzten Primärelektronen aus einem die Detektorkammer durchströmenden Make-up-Gas Sekundärelektronen freisetzen und diese zwischen zwei Elektroden einen Grundstrom bilden. Gelangt nun eine Substanz mit hoher Elektronenaffinität in die Kammer, so verringert sich durch Elektroneneinfang der Grundstrom. Auf diese Weise wird ein sehr empfindliches, konzentrationsproportionales Signal erzeugt. Die Empfindlichkeit des ECD-Detektors hängt von neben der Zusammensetzung des Analyten von dessen Molekülstruktur und Konzentration, aber auch der Reinheit und der Temperatur der ECD-Zelle ab.

Zuerst mussten die Messparameter Detektortemperatur und Make-up-Gasfluss optimiert werden. Wie Abb. 11 zeigt, reagierte der ECD bei höherer Detektortemperatur empfindlicher auf die halogenierten Substanzen und die Signalintensität nahm zu.  $\text{CH}_2\text{ClI}$  zeigte jedoch bei einer Temperatur von  $350\text{ }^\circ\text{C}$  eine Abnahme der Empfindlichkeit, weshalb eine Detektortemperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  für die Messungen gewählt wurde. Neben der Detektortemperatur wurde die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Detektors vom Stickstofffluss durch die Detektorzelle bestimmt (Abb. 12). Zu geringe Gasflüsse führten möglicherweise aufgrund einer schlecht durchspülten Detektorzelle zu niedrigeren Signalen. Bei hohen Flüssen von  $60\text{ mL min}^{-1}$  nahm die Peakfläche aufgrund der Verdünnung der Probe ab. Bei einer Make-up-Flussrate von  $50\text{ mL min}^{-1}$  wurden maximale Peakflächen gemessen.

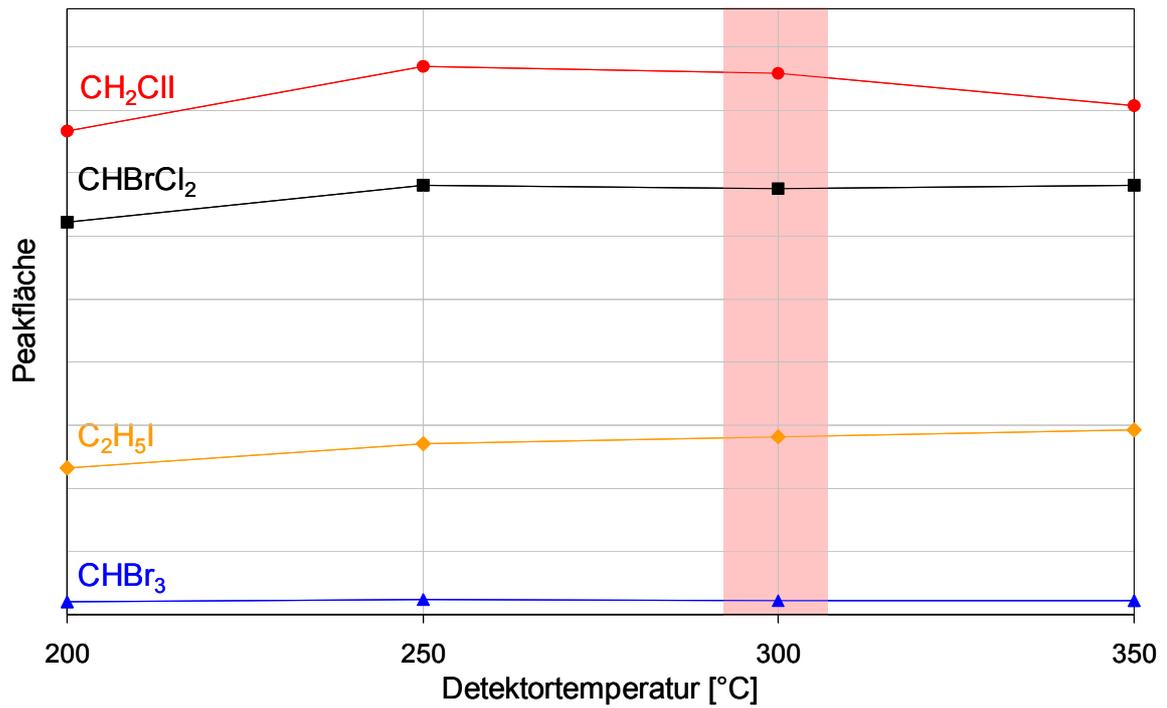


Abb. 11: Abhängigkeit des ECD Signals für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHBrCl<sub>2</sub> und CHBr<sub>3</sub> von der Detektortemperatur (Analytmenge: 50 pg)

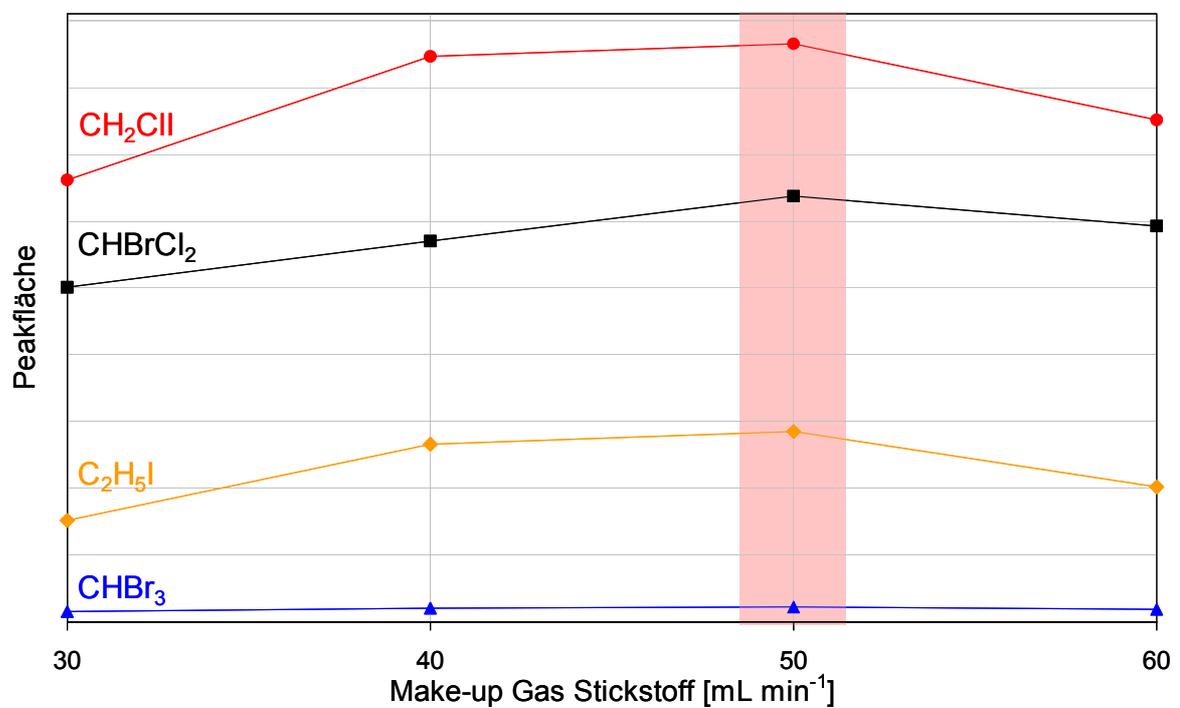


Abb. 12: Abhängigkeit des ECD Signals für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHBrCl<sub>2</sub> und CHBr<sub>3</sub> vom Make-up-Gasfluss (Analytmenge: 50 pg)

Zum Test der relativen ECD-Empfindlichkeit der jeweiligen Halogenkohlenwasserstoffe wurden die Peakflächen einer Standardlösung verglichen. Die Intensitäten wurden bestimmt durch Injektion von 1  $\mu\text{L}$  eines Standards mit 10  $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$  je Substanz und bezogen auf Tetrachlorkohlenstoff als Verbindung mit der höchsten Signalintensität (Abb. 13). Der Vergleich in Abb. 13 zeigt, dass Verbindungen wie Tribrommethan und Diiodmethan mit ihrer geringen ECD-Empfindlichkeit schlechter nachzuweisen sind als z. B. Chloriodmethan und Bromdichlormethan. Die bromierten Substanzen 1-Brompropan und 1-Brombutan zeigen verglichen mit den anderen LHKW nur einen minimalen Detektorausschlag.

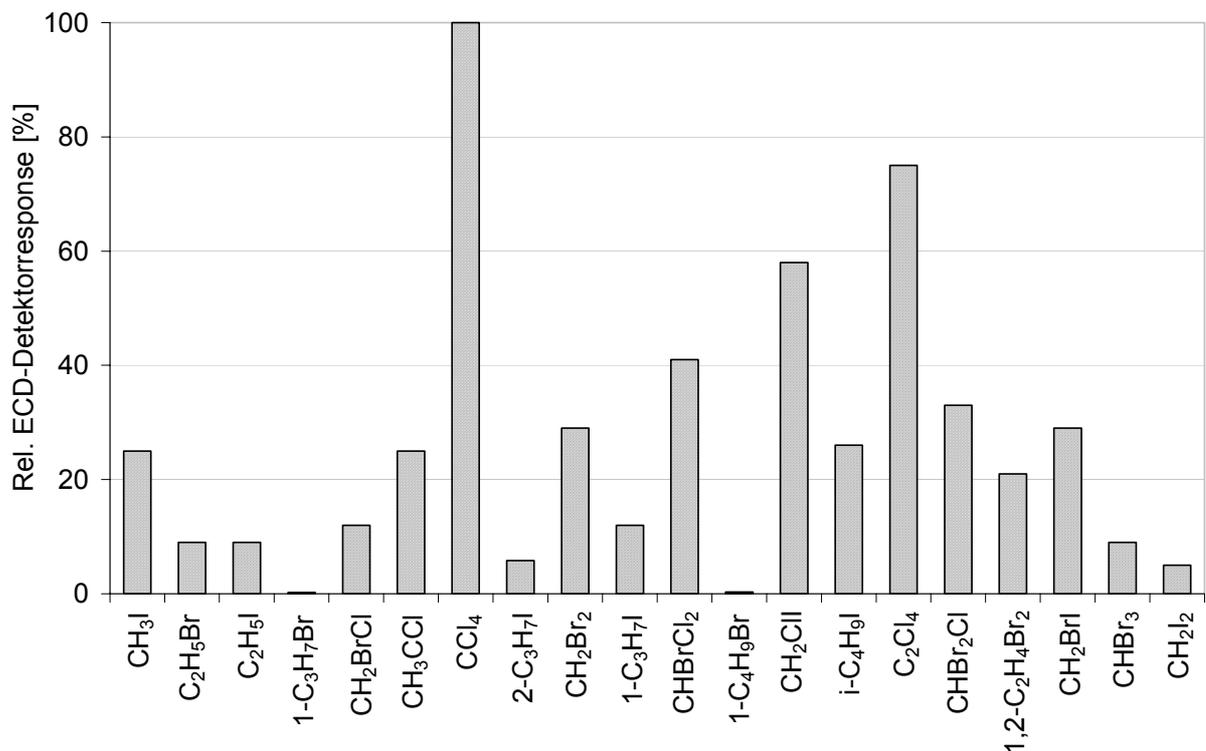


Abb. 13: Rel. ECD-Response, normiert auf CCl<sub>4</sub> mit der höchsten Empfindlichkeit (bei jeweils 10  $\text{pg}$  Analytmenge)

Aufgrund des unterschiedlichen Response-Verhaltens der Verbindungen variieren auch die absoluten Nachweisgrenzen. Als Nachweisgrenze des ECD wird ein Signal definiert, das dreimal größer ist als die Standardabweichung des Untergrundrauschen des Detektors. Die absoluten Nachweisgrenzen für das ECD-System sind in Tab. 8 aufgelistet. Die relativen Nachweisgrenzen für Luft- und Wasserproben ( $\text{pptv}$ ,  $\text{ng L}^{-1}$ ) sind von der absoluten Nachweisgrenze des Detektors und der Probenahmemenge abhängig.

Tab. 8: Absolute Nachweisgrenzen des ECD für LHKW

Substanz	NWG [pg]	Substanz	NWG [pg]	Substanz	NWG [pg]
CCl <sub>3</sub> F	0,05	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,15	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	0,04
CH <sub>3</sub> I	0,05	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1,86	CHBr <sub>2</sub> Cl	0,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	0,16	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	0,13	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	0,28
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,48	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,04	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	0,10
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1,50	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,15	CH <sub>2</sub> BrI	0,06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,30	CHBrCl <sub>2</sub>	0,02	1,2-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	0,10
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	2,05	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1,85	2,1-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	0,10
CH <sub>2</sub> BrCl	0,06	CH <sub>2</sub> ClI	0,02	1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	0,16
CHCl <sub>3</sub>	0,08	CBrCl <sub>3</sub>	0,12	i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I	0,30
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	0,06	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	0,30	CHBr <sub>3</sub>	0,24
CCl <sub>4</sub>	0,01	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	0,16	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	0,34

Die Anwendbarkeit des ECD für quantitative Untersuchungen wird in erheblichem Ausmaß vom linearen Bereich, in dem das Detektorsignal proportional zur Stoffmenge ist, bestimmt. Um das lineare Verhalten des ECD bezüglich der zu untersuchenden Substanzen zu testen, wurden verschieden konzentrierte Standards injiziert. Das Ergebnis ist anhand der sehr empfindlich detektierbaren Substanzen CCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>ClI in Abb. 14 dargestellt. Die Steigung der Geraden von CCl<sub>4</sub> weicht mit zunehmender Stoffmenge stark von der Linearität ab. Dies ist bei CCl<sub>4</sub> bereits bei 1,5 ng der Fall. Bei einer Nachweisgrenze von 0,01 pg entspricht dies einem Linearbereich von 4 Größenordnungen. Für Chloriodmethan ist bis zu einer Absolutmenge von 2 ng die Gerade linear. Für die anderen Substanzen mit einem im Vergleich zu CCl<sub>4</sub> geringem Detektorresponse sind, wie hier exemplarisch für CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> und CHBrCl<sub>2</sub> gezeigt, die Kalibrierkurven im Bereich bis 3 ng linear. Dieser lineare Bereich über 3 Größenordnungen von 1 pg bis 3 ng ist für die Messung von LHKW in Wasser- und Luftproben ausreichend. Allerdings ist beim ECD mit beträchtlichen zeitlichen Schwankungen zu rechnen. Deshalb müssen die Kalibriergeraden zur Quantifizierung der einzelnen Substanzen vor jeder Messreihe überprüft und im Bedarfsfall neu erstellt werden. Die Korrelationskoeffizienten der Kalibriergeraden sind mit einem R<sup>2</sup> zwischen 0,9794 und 0,9999 sehr gut. Die Standardabweichungen der Bestimmung der einzelnen Geradenpunkte beträgt 3-20 % für n=6 Messungen. Eine schlechte Reproduzierbarkeit von bis zu 20 %

ergibt sich nur für Messungen der wenig ECD-empfindlichen Substanzen 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Br, 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br und 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br im unteren Konzentrationsbereich.

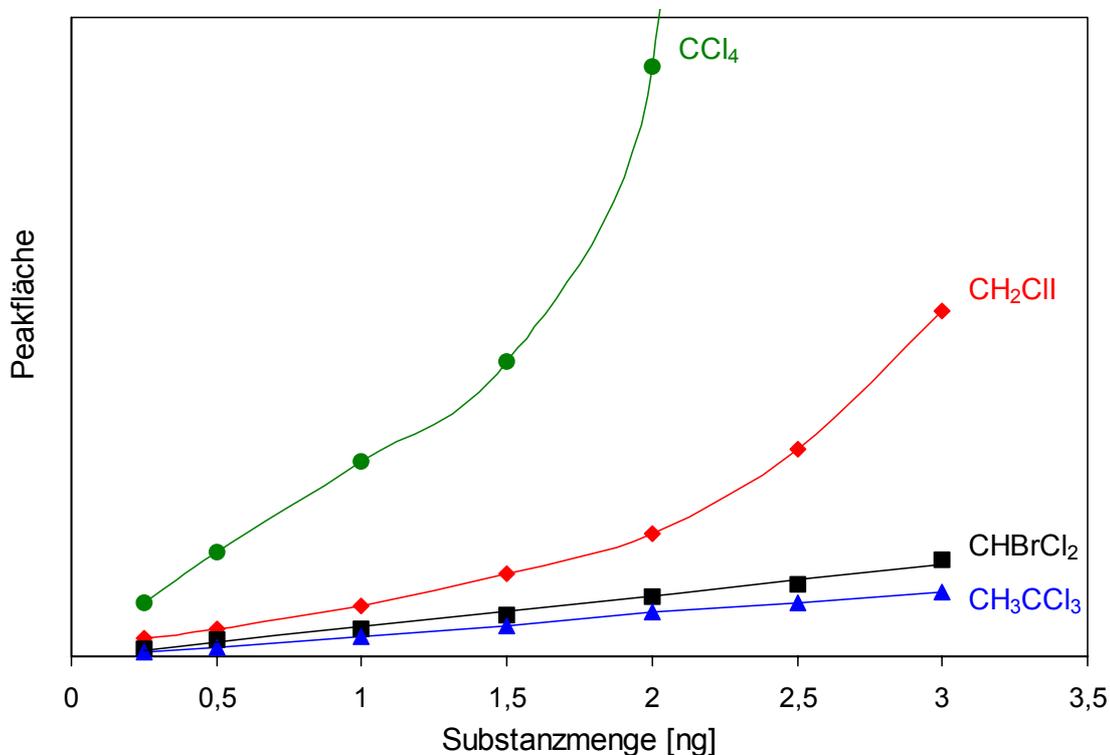


Abb. 14: Dynamischer Bereich der sehr ECD-empfindlichen Substanzen CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>, CHBrCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub>

### 3.3.2 Identifizierung von LHKW über Vergleich der Retentionszeiten

Der qualitative Nachweis einer Substanz in Realproben erfolgt über einen Vergleich der Retentionszeiten mit Standardlösungen. Die Retentionsreihenfolge der LHKW wird durch Injektion der Einzelsubstanzen festgestellt. Für die Analyse halogener Kohlenwasserstoffe müssen bei einem Standardgemisch von 20 und mehr Substanzen viele Komponenten mit sehr ähnlichem Siedepunkt getrennt werden, darunter auch einige Isomere. Um diese Herausforderung zufriedenstellend bewerkstelligen zu können, müssen deshalb neben der Auswahl einer geeigneten Kapillarsäule die gaschromatographischen Parameter wie Temperaturprogramm, Trägergasgeschwindigkeit und Druck optimal eingestellt werden.

### 3.3.3 Wahl einer geeigneten Trennkapillare

Der Nachweis der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe erfordert vor der Detektion eine Auftrennung mittels hochauflösender Kapillargaschromatographie. Diese trennt die flüchtigen Stoffgemische durch wiederholte Verteilung der Probensubstanzen zwischen einer gasförmigen mobilen und einer flüssigen stationären Phase. Entscheidend für das jeweilige Trennproblem und die Analysenmethode ist die richtige Wahl der geeigneten Kapillarsäule. Kapillarsäulen bestehen aus Quarz („fused silica“) mit einem Innendurchmesser von 0,1 – 0,53 mm. Die Innenwand ist mit einem dünnen Film aus Methylsiloxan- oder Methylphenylsiloxanderivaten (0,17-5,3  $\mu\text{m}$ ) beschichtet [212].

Die vollständige Trennung und Charakterisierung der Substanzen einer Luftprobe im ECD-Chromatogramm (meist mehr als 100 Peaks) scheint unmöglich [213]. Zu der Vielzahl an chlorierten, bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen werden noch andere elektronenaffine Verbindungen detektiert, wie z. B. fluorierte Kohlenwasserstoffe, konjugierte Carbonylverbindungen, Alkylnitrate und Alkylnitrite, die ebenfalls wie die LHKW ein Signal am ECD-Detektor zeigen und bei der Probenvorbereitung nicht abgetrennt werden können. Die Säule muss deshalb eine extrem gute Auflösung aller Substanzen liefern. Früher musste man mehrere Kapillarsäulen kombinieren, um eine ausreichend hohe Selektivität zu erreichen. Mittlerweile sind viele Spezialsäulen für zahlreiche Anwendungsbereiche kommerziell erhältlich. Zwar sind Säulen für halogenierte Kohlenwasserstoffe vorhanden, die Anforderungen sind jedoch hauptsächlich auf chlorierte und fluorierte Substanzen wie FCKW oder Halone angepasst. Die Analytik der bromierten und vor allem der iodierten Spezies wurde dabei nicht oder nur am Rande mit berücksichtigt. Die Trennung solch komplexer Zusammensetzungen, wie sie in dieser Arbeit vorliegen, gelingt nur unter Einsatz von langen Kapillarsäulen (> 50 m), da dort aufgrund einer hohen Trennstufenzahl auch eine große Trennleistung gegeben ist. Erschwerend wirkt sich die Tatsache aus, dass Verbindungen über einen weiten Flüchtigkeitsbereich getrennt werden müssen. Tab. 9 liefert eine Übersicht der in dieser Arbeit getesteten Kapillarsäulen.

Tab. 9: Verwendete Kapillarsäulen (ID: Innendurchmesser, DF: Filmdicke)

Bezeichnung	Hersteller	Material	Länge [m]	ID [mm]	DF [ $\mu\text{m}$ ]
HP-1	J&W Scientific	Polydimethylsiloxane	30	0,32	0,25
VGC-Rtx	Restek	unbekannt	30	0,32	1,8
DB-624	J&W Scientific	6 % Cyanopropylphenyl- 94 % dimethylpolysiloxan	60	0,53	3,0
DB-624	J&W Scientific	6 % Cyanopropylphenyl- 94 % dimethylpolysiloxan	60	0,32	1,8
Rtx-502.2	Restek	5 % Phenyl- 95 % methyl- polysiloxan	60	0,32	1,8
DB-624	J&W Scientific	6 % Cyanopropylphenyl- 94 % dimethylpolysiloxan	60	0,32	1,8

Mit Ausnahme der unpolaren HP-1 sind alle getesteten Kapillarsäulen mittelpolar und wurden vom Hersteller speziell für die Analytik leichtflüchtiger organischer Verbindungen gefertigt. Obwohl die HP-1 Säule nicht für die Trennung von LHKW konzipiert ist, wird sie dennoch laut Literatur auch für diesen Anwendungsbereich häufig eingesetzt [214, 215]. Allerdings erwies sie sich bei den Testmessungen als untauglich, da selbst bei einem Temperaturprogramm mit einer langen isothermen Anfangszeit von 10 min bei 35 °C und einer anschließend langsamen Temperaturerhöhung von 5 °C min<sup>-1</sup> keine ausreichende Trennung der leichtflüchtigen Substanzen stattfand. Ein Grund hierfür ist neben der Innenbeschichtung auch die Länge der Säule. Selbst bei den 60 m langen Kapillarsäulen DB-624 und Rtx-502.2 musste die Anfangstemperatur über mehrere Minuten lang gehalten und danach in kleinen Schritten erhöht werden, um eine zufriedenstellende Trennung der Substanzen zu erreichen.

Die Hersteller der VGC-Rtx Säule versprachen von dieser neu auf dem Markt erschienenen Kapillare, trotz kurzer Säulenlänge, eine sehr gute Trennleistung über den ganzen Siedepunktsbereich der LHKW hinweg. Zusätzlicher Vorteil sollte eine sehr kurze Analysenzeit sein, welche die sonst üblichen 30-90 min für ein Chromatogramm auf 20 min zu verkürzen versprach. Die Resultate der Messungen waren jedoch wenig zufriedenstellend. Es war zwar bedingt möglich, die bromierten Substanzen zu trennen, jedoch waren stets Koelutionen mit den iodierten Verbindungen vorhanden. Außerdem war die Qualität der

Säule unzureichend, da trotz mehrfachen Konditionierens ein im Vergleich zu anderen Säulen höherer Untergrund gemessen wurde. Daneben blieben die schwerflüchtigeren Substanzen auf dem Säulenmaterial haften und ließen sich auch durch Ausheizen bei hohen Temperaturen nur schwer entfernen.

Im Falle der DB-624 Säule mit größerem Innendurchmesser erwartet man aufgrund der größeren Bodenhöhe über den gesamten Siedebereich der LHKW gesehen eine schlechtere Trennleistung als bei der Säule mit geringerem Durchmesser. Indes wurde sie mit der Erwartung getestet, bei den leichtflüchtigeren Substanzen durch den dickeren Innenfilm eine bessere Auflösung zu bekommen. Die Trennleistung war aber auch im niedrigen Flüchtigkeitsbereich der LHKW schlecht und reichte nicht aus, die leichtflüchtigen Substanzen Iodmethan und Bromethan aufzulösen. Daneben wiesen die weiteren Peaks aufgrund der enormen Filmdicke ein starkes Tailing (Peakasymmetrie mit langsamem Abfallen des Peaks, „Schwanzbildung“) sowie eine schlechtere Auflösung im Vergleich zur dünneren Kapillare auf. Dieser dicke Film ist auch verantwortlich für das erhöhte Untergrundsignal, das bereits ab einer Temperatur von 130 °C zum Abtrag der stationären Phase führt (Säulenbluten).

Die getesteten Kapillarsäulen Rtx-502.2 und DB-624 mit einem Innendurchmesser von 0,32 µm unterscheiden sich nur im Material der Innenbeschichtung. Im Gegensatz zu vorherigen Versuchen mit anderen Säulen konnten mit beiden Kapillarsäulen die Substanzen Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan und Tetrachlorkohlenstoff ohne Probleme getrennt werden. Mit der Rtx-502.2 war es allerdings nicht möglich Bromchlormethan von Trichlormethan und 1-Iodbutan von 1,2-Dibromethan zu trennen. Die Trennung dieser zwei Substanzpaare ist bei der DB-624 zwar stark verbessert, jedoch sind die Peaks auch hier nicht basisliniengetreunt. Die Elutionsreihenfolge ist außerdem aufgrund der verschiedenen Innenbeschichtung nicht dieselbe.  $\text{CHCl}_3$  eluiert bei der Rtx-502.2 vor  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  und  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ .

Da keine Trennkapillare existiert, die alle Peaks allein aus der Standardlösung zufriedenstellend trennt, besteht die Schwierigkeit darin, einen geeigneten Kompromiss einzugehen, der die sinnvolle Auswertung aller für diese Arbeit relevanten Verbindungen in Realproben ermöglicht. Eine geringe Anfangstemperatur kombiniert mit einer langen isothermen Anfangszeit verbesserte die Trennung zwischen Dibrommethan und 1-Iodpropan sowie zwischen 2-Iodbutan und i-Iodbutan. Mit folgendem Temperaturprogramm konnten die besten Trennleistungen erzielt werden: 35 °C (8 min), 5 °C min<sup>-1</sup> auf 120 °C (1 min), 10 °C min<sup>-1</sup> auf 220 °C (15 min, zum Ausheizen der Säule). Ein Trägergasfluss von 2 mL min<sup>-1</sup> erwies sich hierbei als optimal. Um Verschmutzungen der Säule durch die Matrix oder schwerflüchtige Komponenten zu vermeiden, wurde eine Vorsäule benutzt. Zudem

wurde nach jeder Messung die Säule durch Heizen des GC-Ofens auf 240 °C für 15 min ausgeheizt. Das Ergebnis der optimierten Trennmethode für die DB-624 mit 0,32 µm zeigt das Chromatogramm einer Standardlösung (50 pg µL<sup>-1</sup> in Methanol) in Abb. 15. Die in den Standardlösungen wahlweise enthaltenen Substanzen sind in Tab. 10 angegeben, wobei nicht immer mit Standardlösungen gearbeitet wurde, die alle aufgelisteten Verbindungen enthielten. Die hier verwendete Substanznummerierung wird in allen beschrifteten Chromatogrammen beibehalten. An den Stellen, an denen rote Zahlen mit roten Pfeilen versehen sind, sollten eigentlich die entsprechenden Substanzpeaks zu finden sein. Der Detektorresponse ist für diese Substanzen jedoch so schwach, dass im Vergleich zu den anderen Verbindungen das jeweilige Signal bei der gewählten geringen Verstärkung nicht sichtbar wird. Wählt man eine größere Verstärkung, so werden auch diese Substanzsignale sichtbar (Abb. 16), falls sie nicht von intensitätsstärkeren Peaks überlagert werden wie im Falle von Peak Nr. 20 und 22.

Auch bei optimierten Trennbedingungen gelang eine zufriedenstellende Trennung des Substanzgemisches, wie Abb. 15 zeigt, nicht. Die Verbindungen Brommethan und Trichlorfluormethan (Nr. 1, 2), Iodmethan und Bromethan (Nr. 3, 4), Chloriodmethan und 1,2-Bromchloroethan (Nr. 21, 22), 1-Iodbutan und 1,2-Dibromethan (Nr. 28, 29) sowie 2,1-Bromchlorpropan und 1,3-Bromchlorpropan (Nr. 32, 33) konnten nicht getrennt werden. Eine Quantifizierung dieser Substanzen ist in Realproben nicht möglich. Vor allem Iodmethan ist als eine der Schlüsselspezies im atmosphärischen Halogenkreislauf für die Fragestellung dieser Arbeit sehr wichtig, weshalb dessen Gehalte nicht vernachlässigt werden dürfen. Um dieses und weitere Trennprobleme zu lösen, wurde im Gesamtanalysensystem dem ECD das ICPMS als elementselektiver Detektor nachgeschaltet, was im folgenden Kapitel 3.4 ausführlich beschrieben wird.

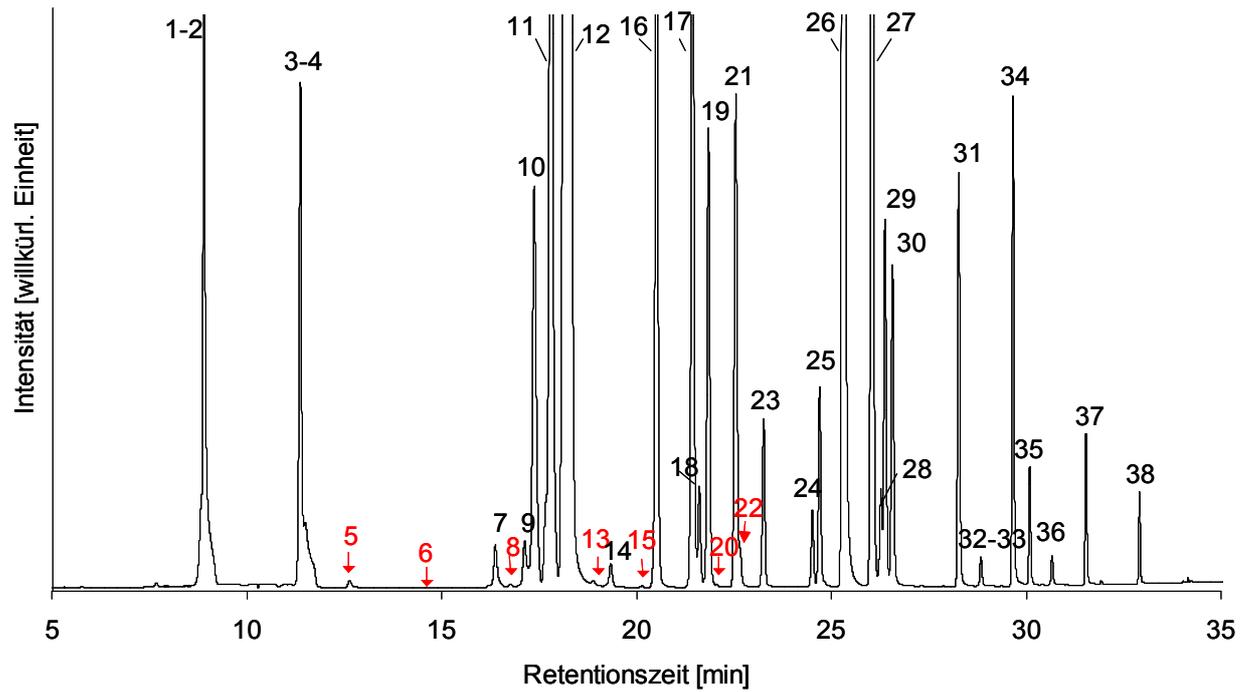


Abb. 15: ECD-Chromatogramm einer LHKW-Standardlösung (Säule: DB-624, 0,32  $\mu\text{m}$ )  
(Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 59)

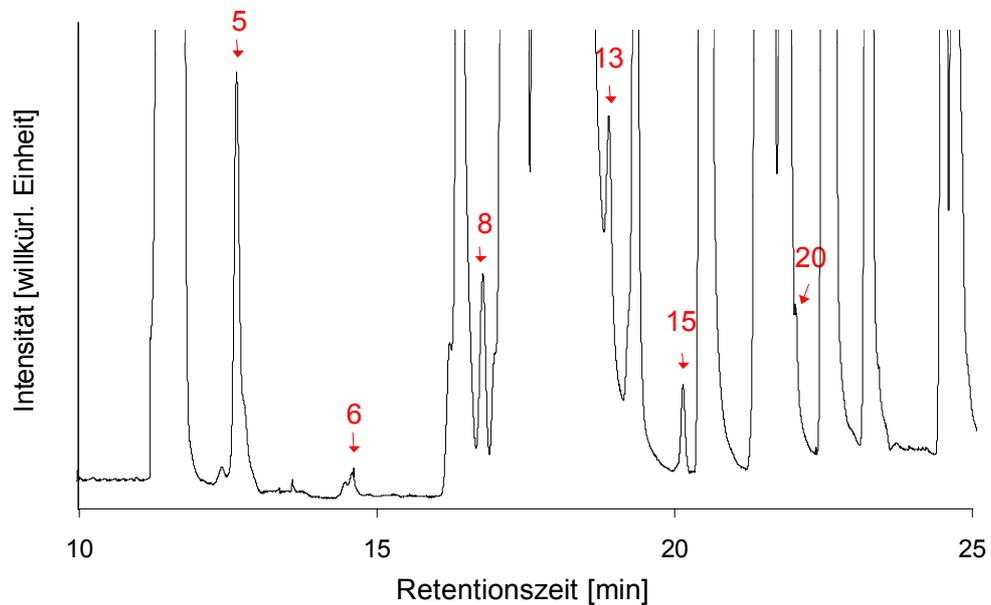


Abb. 16: Vergrößerter Bereich des ECD-Chromatogramms aus Abb. 15  
(Verstärkungsfaktor 40)

Tab. 10: Liste aller in den Standardlösungen vorkommenden Substanzen

1	CH <sub>3</sub> Br	Brommethan	20	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1-Brombutan
2	CCl <sub>3</sub> F	Trichlorfluormethan	21	CH <sub>2</sub> ClI	Chloriodmethan
3	CH <sub>3</sub> I	Iodmethan	22	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BrCl	1,2-Bromchlorethan
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	Bromethan	23	CBrCl <sub>3</sub>	Bromtrichlormethan
5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlormethan	24	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	2-Iodbutan
6	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	2-Brompropan	25	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	i-Iodbutan
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	Iodethan	26	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	Tetrachlorethen
8	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1-Brompropan	27	CHBr <sub>2</sub> Cl	Dibromchlormethan
9	CH <sub>2</sub> BrCl	Bromchlormethan	28	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	1-Iodbutan
10	CHCl <sub>3</sub>	Trichlormethan	29	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	1,2-Dibromethan
11	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	1,1,1-Trichlorethan	30	CH <sub>2</sub> BrI	Bromiodmethan
12	CCl <sub>4</sub>	Tetrachlorkohlenstoff	31	1,2-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	1,2-Dibrompropan
13	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,2-Dichlorethan	32	2,1-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	2,1-Bromchlorpropan
14	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	2-Iodpropan	33	1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	1,3-Bromchlorpropan
15	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	2-Brombutan	34	CHBr <sub>3</sub>	Tribrommethan
16	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	Trichlorethen	35	1-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> I	1-Iodpentan
17	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Dibrommethan	36	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	Diiodmethan
18	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-Iodpropan	37	1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	1,3-Dibrompropan
19	CHBrCl <sub>2</sub>	Bromdichlormethan	38	1-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> I	1-Iodhexan

### 3.4 Entwicklung eines GC-ECD-ICPMS-Analysensystems zur Bestimmung von LHKW im Ultraspurenbereich

#### 3.4.1 Das ICPMS zur elementselektiven Detektion von bromierten und iodierten Verbindungen

Aufgrund der mangelnden Selektivität des ECD und der daraus resultierenden, schwierigen Zuordnung der zahlreichen Peaks im Chromatogramm, wurde ein induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer (ICPMS) zur elementselektiven Detektion der halogenierten Verbindungen gewählt. Um nicht auf die extreme Empfindlichkeit des ECD für chlorierte und mehrfach halogenierte Substanzen zu verzichten, wurde das GC-ECD-System simultan an das ICPMS gekoppelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometer, Typ HP 4500 (Hewlett Packard, Waldbronn), mit Quadrupol-Massenfilter verwendet (Abb. 17).

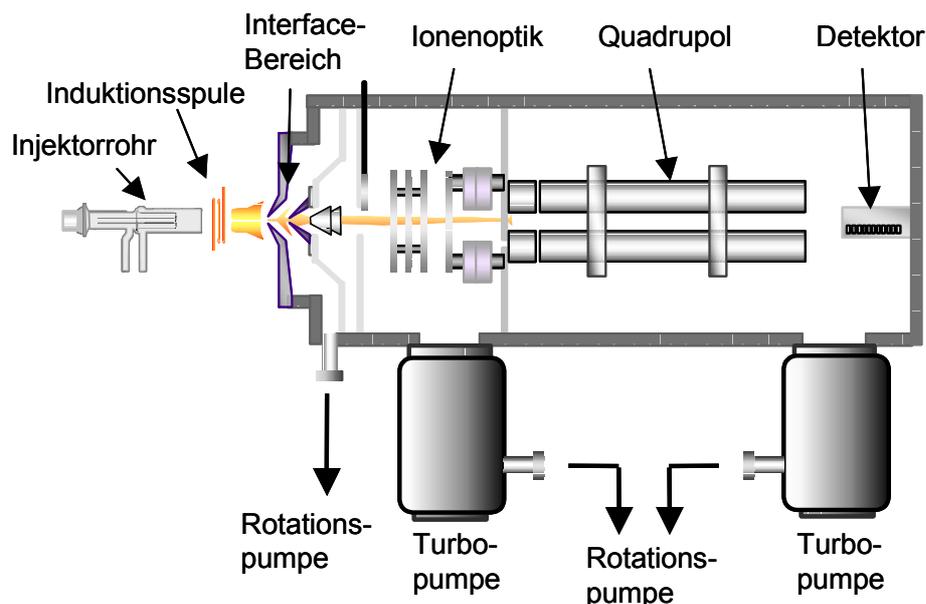


Abb. 17: Schematischer Aufbau des verwendeten ICPMS HP 4500 [216]

Im ICPMS werden die Analyten durch das Plasma mit einer Temperatur von 6000-10000 K verdampft, atomisiert und überwiegend einfach positiv ionisiert. Aufgrund der hohen Ionisierungsenergie bei Halogenen liegt die Ionenausbeute für Iod bei ungefähr 56 %, hingegen für Brom lediglich bei 18,2 % und für Chlor bei 4,8 % [217]. Iodierte Verbindungen lassen sich demnach wesentlich empfindlicher detektieren. Nach der Ionisation werden die gebildeten Ionen durch die kegelförmigen Konen und den Interface-Bereich, in dem ein Druck von ca. 100 Pa herrscht, extrahiert. Durch die Ionenoptik, die die Photonen von den

Ionen separiert ( $\sim 10^{-4}$  Pa), gelangen sie anschließend ins Hochvakuum ( $< 10^{-5}$  Pa), in dem sich der Quadrupol-Massenfilter und der Sekundärelektronenvervielfacher als Detektor befinden. Ausführliches zur Funktionsweise der Einzelbausteine eines ICPMS ist in der Literatur zu finden [218, 219].

### 3.4.2 Online-Kopplung von GC-ECD und ICPMS: Transferleitung und ICPMS-Interface

Beim ECD handelt es sich um einen zerstörungsfrei arbeitenden Detektor, deshalb konnte der Detektorausgang des ECD direkt an das ICPMS mittels einer beheizten Transferleitung gekoppelt werden. Der Vorteil der Reihenschaltung gegenüber einer Parallelschaltung liegt darin, dass sämtliches Probenmaterial durch beide Detektoren geführt wird, und so niedrigere Nachweisgrenzen als bei der Aufteilung des Gasstroms erreicht werden können. In der Literatur ist eine Kopplung des ICPMS mit einem vorgeschalteten Detektor wie dem ECD bisher nicht bekannt. Es wurde Wert darauf gelegt, dass eine einfache Kopplung sowie Entkopplung zwischen GC-ECD und ICPMS möglich ist, damit schnell zwischen verschiedenen Problemstellungen am ICPMS gewechselt werden kann. Wichtig ist auch eine sehr gute Heizung der Transferleitung, um Peakverbreiterungen zu verhindern. Abb. 18 zeigt die Kopplung von GC-ECD und ICPMS, die Details hierzu werden nachfolgend erläutert.

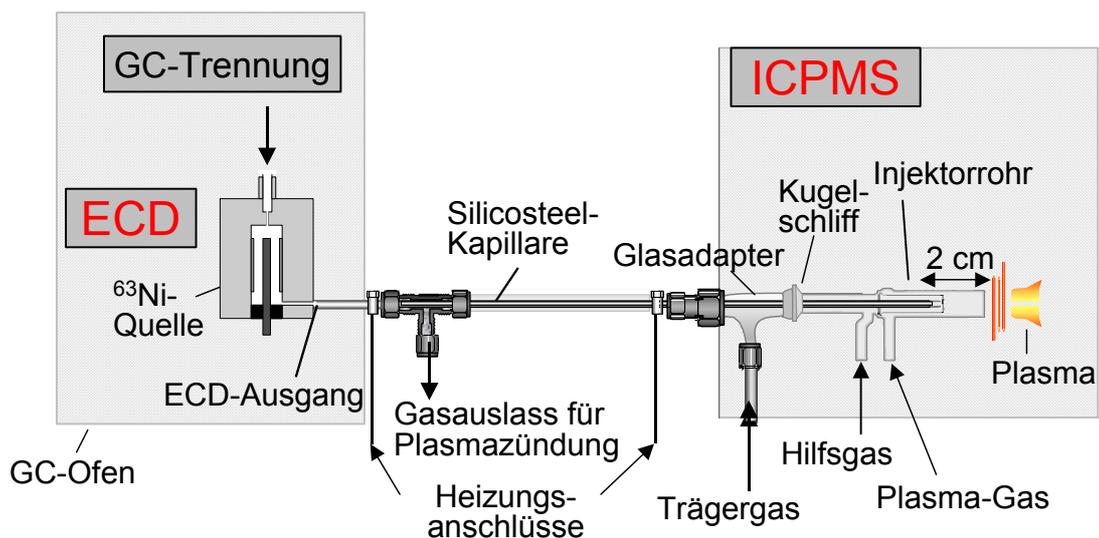


Abb. 18: Schematische Darstellung der Kopplung von GC-ECD mit ICPMS

Als Transferleitung, durch die das GC-ECD-Eluat ins ICPMS gelangt, wurde eine Silicosteel-Kapillare (Fa. Restek) eingesetzt. Diese besteht aus einem Kupferrohr mit einem Innendurchmesser von 0,53  $\mu\text{m}$  und ist innen mit einer unpolar deaktivierten Siliciumdioxidschicht überzogen. Bei dieser Innenbeschichtung findet keine Wechselwirkung und somit auch keine weitere Trennung der Substanzen statt. Die Kapillare zeichnet sich durch eine hohe mechanische Belastbarkeit, sowie guter thermischer Leitfähigkeit und Stabilität bis 400 °C aus. Die Silicosteel-Kapillare wurde auf der GC-Seite am ECD-Gasausgang durch Swagelock-Verschraubungen befestigt und endet im ICPMS-Injektorrohr. Über einen selbstgefertigten Glasadapter mit Kugelschliff wurde die Transferleitung an den Injektorrohrhalter des ICPMS angeschlossen. Der Kugelschliff erhält die Flexibilität der Transferleitung, die nötig ist, um die automatische Injektorrohrpositionierung des Massenspektrometers zu gewährleisten. Zusätzlich ermöglicht der Kugelschliff eine einfache und schnelle Kopplung von GC-ECD und ICPMS. Der Glasadapter wurde kleinstmöglichst gefertigt, damit er vollständig in die Injektorrohrbox des ICPMS passt. Die Injektorrohrbox wird durch die Abwärme des Plasmas geheizt, so dass kalte Stellen in der Transferleitung, die durch den Glasadapter führt, weitestgehend vermieden werden. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, den Teil der Transferleitung, der sich in der Injektorrohrbox befindet, zusätzlich zu beheizen. Das Trägergas Argon wird dem ICPMS durch einen Seitenarm des Glasadapters zugeführt, der eine Glasolive besitzt, um eine gasdichte Verbindung zur Gasleitung herzustellen.

Die Transferleitung wird durch Anschluss beider Enden an ein Labornetzgerät (Typ 3234 D, Fa. Statron, Fürstenwalde) geheizt. Hierbei werden Temperaturen bis 220 °C erreicht. Eine solche Heizung wurde bereits in der Vergangenheit erfolgreich für die Kopplung von GC und ICPMS verwendet [220]. Durch die direkte elektrische Heizung wird eine hohe Homogenität der Temperaturverteilung erzielt. Zum Schutz vor Verbrennungen beim Arbeitsvorgang wurde die Transferleitung mit einem Teflonschlauch ummantelt.

Ein wichtiges Detail der Kopplung von GC und ICPMS mit zwischengeschaltetem ECD ist das T-Stück aus Metall (Swagelock) zum Zünden des Plasmas (Abb. 18). Durch das geöffnete Ende des T-Stücks konnte der Stickstoffgasfluss, der als Make-up-Gas für den ECD benötigt wird, zum Plasmazünden ausgeblendet werden. Dies erlaubt eine Stabilisierung des Plasmas. Danach ist es ohne Probleme möglich, das T-Stück zu schließen und den zuvor auf 15 mL  $\text{min}^{-1}$  reduzierten Gasstrom stufenweise wieder auf 50 mL  $\text{min}^{-1}$  zu erhöhen, ohne dass das Plasma durch den Stickstofffluss ausgeblasen wird. Das ECD-Make-up-Gas kann für den Zündvorgang nicht vollständig abgestellt werden, weil sonst bei hoher ECD-Detektortemperatur dessen Empfindlichkeit auf Dauer stark nachlässt.

### 3.4.3 Optimierung der GC-ECD-ICPMS-Kopplung und der ICPMS-Messbedingungen

Die Parameter, die für den Transport der Analyten vom GC-ECD-System ins ICPMS hauptsächlich verantwortlich sind, sind die Temperatur der Transferleitung und der Argon-Trägergasstrom. Eine schlecht oder nur wenig homogen beheizte Transferleitung kann dazu führen, dass die schwerflüchtigen Substanzen zum Teil in der Kapillare festgehalten werden und nicht vollständig ins ICPMS gelangen. Dies zeigt das Chromatogramm in Abb. 19 a, welches bei unbeheizter Transferkapillare aufgenommen wurde. Bei den höhersiedenden Verbindungen wie z. B. Diiodmethan (Nr. 36) oder 1-Iodhexan (Nr. 38) ist neben einem Tailing der Peaks ein Intensitätsverlust und eine leichte Verschiebung der Retentionszeit zu verzeichnen. Die Peakflächen der leichtflüchtigen Substanzen (Nr. 3, 7, 14) sind im Vergleich zur bei 170 °C beheizten Messung Abb 19 b nahezu identisch.

Einen Einfluss auf die Peakform hat neben der Heizung der Transferleitung auch die Positionierung der Silicosteel-Kapillare im Injektorrohr. Ist die Transferleitung weit von der Induktionsspule entfernt, so müssen die Substanzen einen längeren, nicht fokussierten Weg bis ins Plasma zurücklegen. Es können Verwirbelungen der einströmenden Probe mit dem zugeführten Argonträgergas stattfinden. Die Folge sind Adsorptionseffekte an der Injektorrohrwand, die zu Peakverbreiterungen führen, wie Abb. 19 a und b zeigt. Diese Chromatogramme wurden mit einem Abstand der Transferkapillare zur Induktionsspule von ca. 15 cm aufgenommen. Als besonders günstig hat sich erwiesen, das Kapillarende etwa 2 cm von der ersten Wickelung der Induktionsspule entfernt zu positionieren. Bei dieser Einstellung wird die Probe in einem schmalen, fokussierten Strahl direkt ins Plasma eingebracht. Dementsprechend schmaler sind auch die Substanzpeaks (Abb. 19 c).

Um zu vergleichen, welchen Einfluss der zwischengeschaltete ECD-Detektor auf die Chromatogramme hat, wurde die Transferkapillare nicht an den ECD-Ausgang, sondern direkt an die Trennkapillare des Gaschromatographen gekoppelt. Durch das Volumen der ECD-Detektorzelle (0,15 mL), ist eine Peakverbreiterung möglich. Die in Abb. 20 wiedergegebenen Ergebnisse demonstrieren, dass das ECD-Zellvolumen zur Peakverbreiterung beiträgt. Aber auch mit zwischengeschalteten ECD-Detektor ist die Trennung der Peaks sehr gut und hat ansonsten keine negativen Auswirkungen auf das ICPMS-Chromatogramm.

Um Kondensationen anderer hochsiedender Substanzen, die in Realproben enthalten sind, zu vermeiden, wurde eine Temperatur von 220 °C gewählt. Bei Heizung der Transferleitung auf 220 °C (Abb. 20 b) konnte im Vergleich zur 170 °C heißen Leitung (Abb. 19 c) kein Unterschied festgestellt werden.

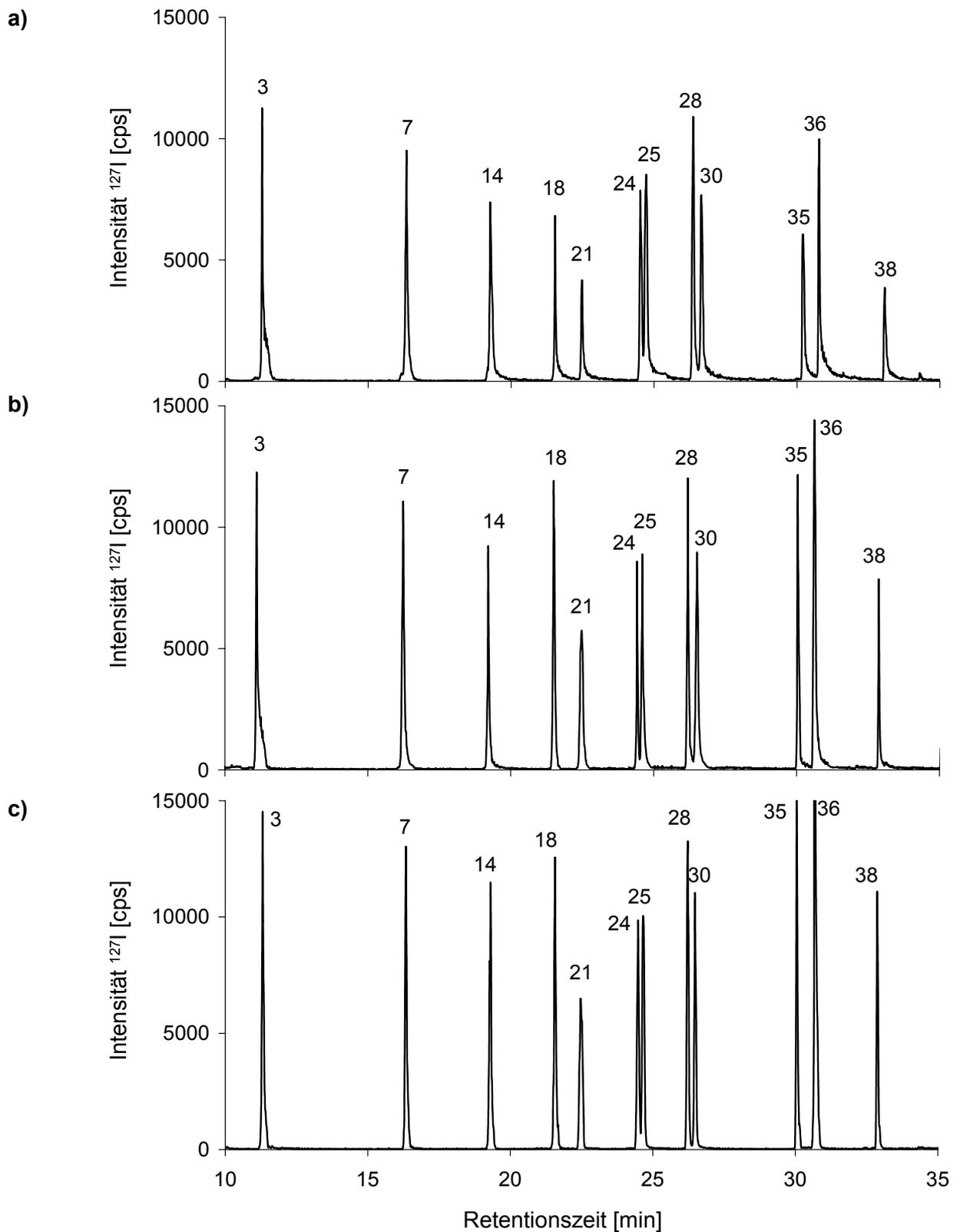


Abb. 19: Einfluss von Heizung und Position der Transferleitung

a) Transferleitung nicht geheizt, Abstand von Induktionsspule ca. 15 cm

b) Transferleitung auf 170 °C geheizt, Abstand von Induktionsspule ca. 15 cm

c) Transferleitung auf 170 °C geheizt, Abstand von Induktionsspule ca. 2 cm

(Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 59)

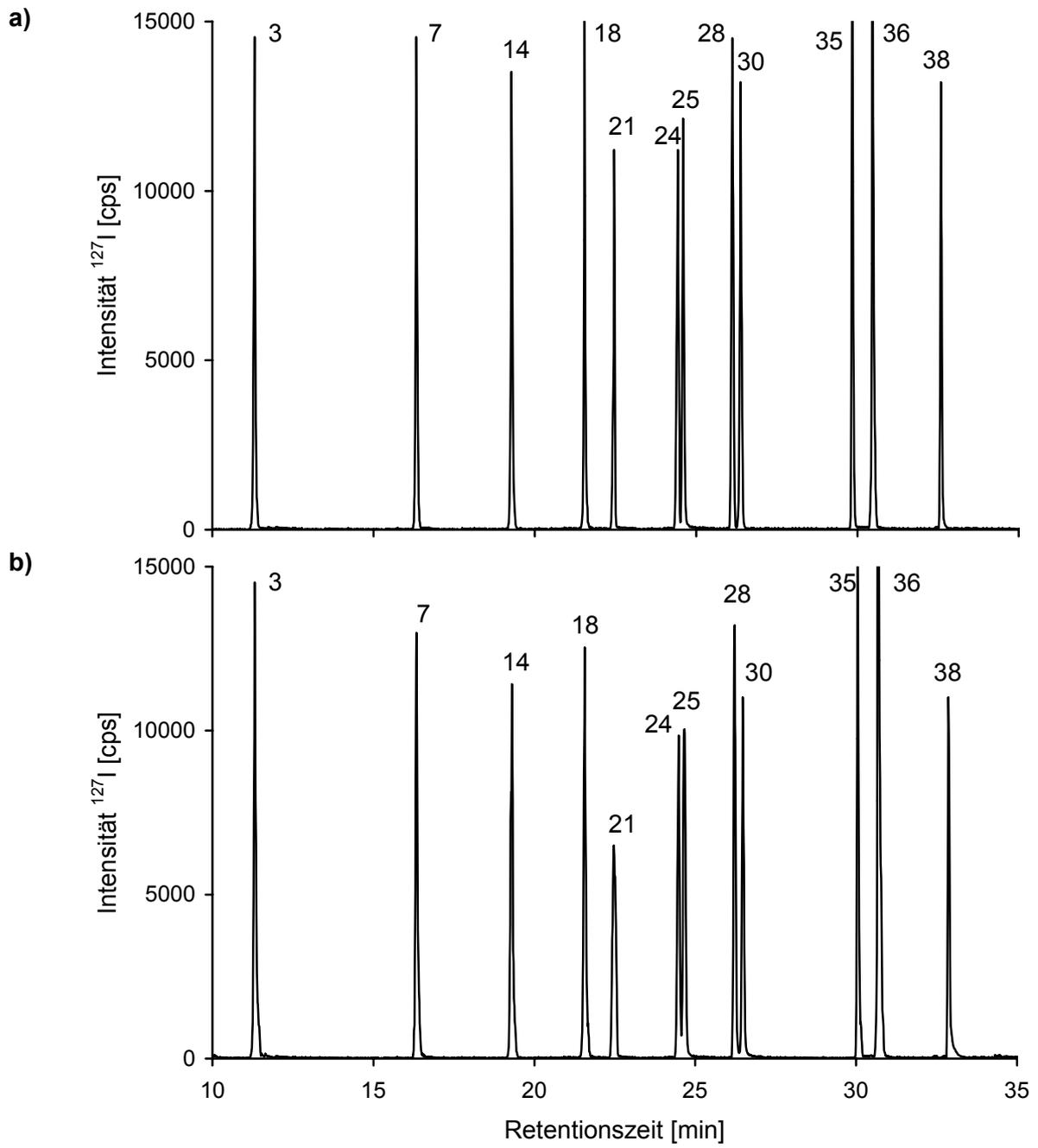


Abb. 20: Einfluss des ECD-Zellvolumens auf die Peakbreite (a: ohne ECD, b: mit ECD)  
(Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 58)

In Testmessungen wurde herausgefunden, dass der Gasfluss des Argons die Qualität des Chromatogramms beeinflusst. Die Signalintensität für alle bromierten Substanzen konnte gesteigert werden, indem der Trägergasfluss von  $0,7 \text{ mL min}^{-1}$  auf  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$  erhöht wurde. Ab einer Flussrate von  $1,1 \text{ mL min}^{-1}$  nahm das ICPMS-Signal wieder ab. Für Chlor war der Einfluss des Argongasstroms weniger gravierend. Das Maximum der Signalintensität lag für die iodierten Verbindungen bei einem Fluss von  $0,8 \text{ mL min}^{-1}$  (siehe Abb. 21). Für die weiteren Messungen wurde ein Kompromiss der Optima für Iod und Brom gewählt und deshalb bei einem Argonfluss von  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$  gemessen.

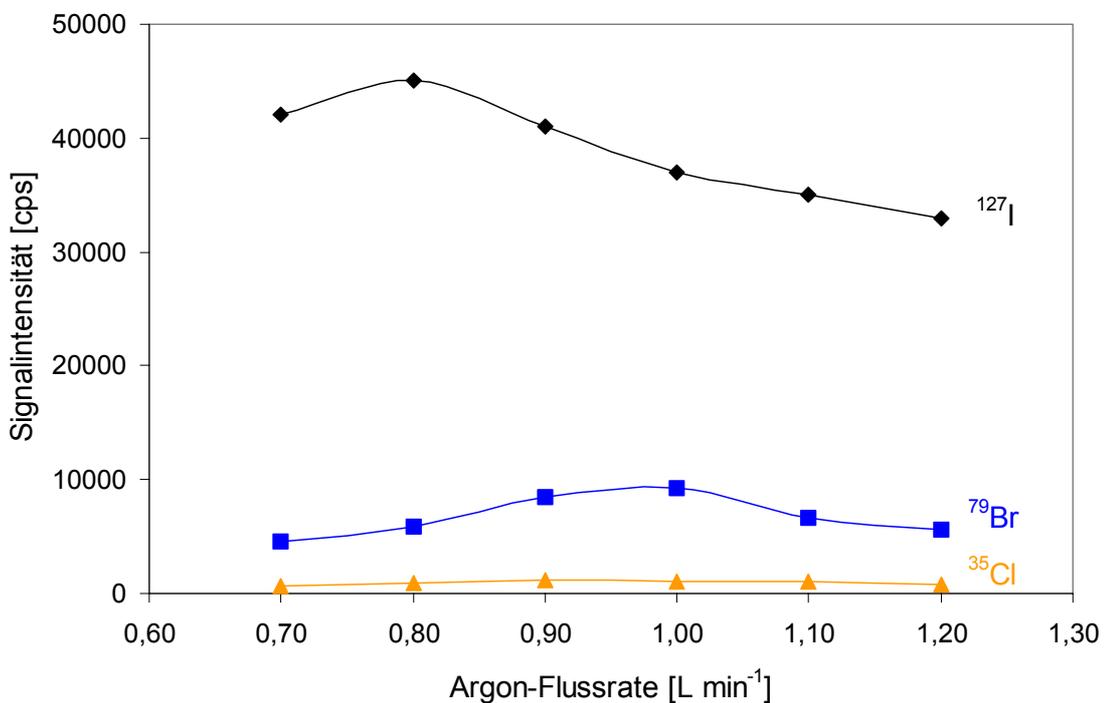


Abb. 21: Abhängigkeit der Signalintensität von der Argonflussrate

Ein weiterer zu optimierender Parameter ist die Plasmaleistung des ICPMS. Diese hat zwar keinen Einfluss auf den Transport der Substanzen durch die Transferleitung, jedoch auf die Intensität der Signale. Die optimale Plasmaleistung für die Analyse von LHKW wurde mittels Mehrfachmessungen einer Standardlösung ermittelt (Abb. 22). Hierbei wurde der zuvor festgelegte Argonfluss von  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$  eingestellt. Der Grenzwert lag für iodierter Substanzen bei 1200 Watt und auch für bromierte war eine Empfindlichkeitssteigerung mit zunehmender Plasmaleistung zu erkennen. Bei kalten Plasmabedingungen ging die Detektorempfindlichkeit für alle drei Halogene stark zurück. Deshalb wurde nachfolgend mit einer Plasmaleistung von 1200 Watt gemessen.

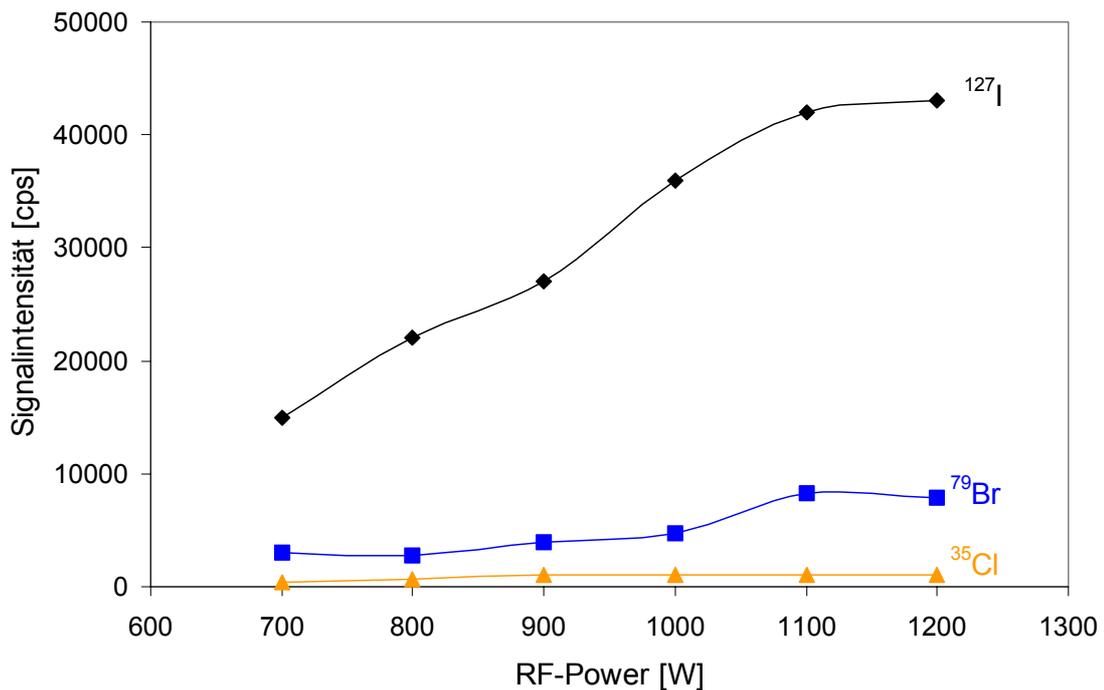


Abb. 22: Abhängigkeit der Signalintensität von der Plasmaleistung

#### 3.4.4 Massenkalisierung

Die Anzahl der den Detektor erreichenden Ionen hängt auch von der geometrischen Ausrichtung der Plasmafackel zum Interfacebereich, d. h. zu den Konen, ab. Diese Einstellungen können mit der Zeit variieren, was zu einer Schwankung der Empfindlichkeit des ICPMS für dieselbe Standardlösung führt. Aus diesem Grund müssen die Injektorrohrposition und die Änderungen der Potentiale in der Ionenoptik im Optimierungsmodus eingestellt und überprüft werden. Hierzu wurde eine Kalibrierstandardlösung ( $^7\text{Li}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ , je  $10 \text{ ng g}^{-1}$  in  $\text{HNO}_3$  0,1 %) verwendet, die mit wenigen Elementen den gesamten Massenbereich abdeckt. Die Zerstäubung dieser Lösung wurde mit einem Microflow-Zerstäuber und einer Sprühkammer durchgeführt, wozu das GC-System entkoppelt werden musste. Bei der Massenkalisierung ist es wichtig, den genauen Massenmittelpunkt der Peaks zu ermitteln und eine Einheitsauflösung mit einem  $\Delta m$  von  $0,75 \text{ u}$  zu erreichen. Durch ständigen Vergleich der Peakflächen von Standardlösungen konnten Verschiebungen der Massenmittelpunkte aufgrund Empfindlichkeitsverlusten festgestellt werden. Beim HP4500 waren die Massen jedoch innerhalb eines oft mehrwöchigen Zeitraums oder sogar über mehrere Monate nicht verschoben.

### 3.4.5 Sauerstoffzugabe zur Oxidation organischer Lösungsmittel im Plasma

Bei Verwendung von organischen Lösungsmitteln wurden die Nickel-Konen sehr schnell durch nicht vollständige Verbrennung verrußt. Bereits nach wenigen Injektionen von je 1  $\mu\text{L}$  Methanol konnten Kohlenstoffabscheidungen auf dem Samplerkonus festgestellt werden. Dies führt zu Intensitätsverlusten der Elementsignale und im schlimmsten Fall zu einer Verunreinigung der Ionenoptik bis zum Quadrupol hin. Diese Beobachtung wurde in verstärktem Maße beim Gebrauch von Hexan und Nonan gemacht, weshalb die Standardlösungen danach in Methanol angesetzt wurden. Die Zufuhr von Sauerstoff soll für eine vollständige Oxidation des Lösungsmittels im Plasma sorgen. Über einen speziell angefertigten Glasadapter mit zusätzlichem Seitenarm wurde der Sauerstoff zugeführt. Der Gasfluss wurde nach Druckminderung über einen Durchflusszähler geregelt. Bei der Zufuhr von 2 - 15  $\text{mL min}^{-1}$  Sauerstoff konnte bereits eine erhebliche Minimierung der Verschmutzung der Konen festgestellt werden. Eine Empfindlichkeitssteigerung bzw. ein Verlust an Signalintensität wurde bei diesem Sauerstoffvolumen nicht beobachtet (Abb. 23). Die Zugabe von 20  $\text{mL min}^{-1}$  Sauerstoff führte hingegen zu einer 8 %-igen Steigerung der Signalintensität beim Iod, zu einer solchen beim Brom um 10 %. Diese ließ sich auch durch eine weitere Erhöhung der Flussrate nicht intensivieren. Für weitere Direktinjektionen wurde deshalb ein Sauerstofffluss von 20  $\text{mL min}^{-1}$  eingestellt.

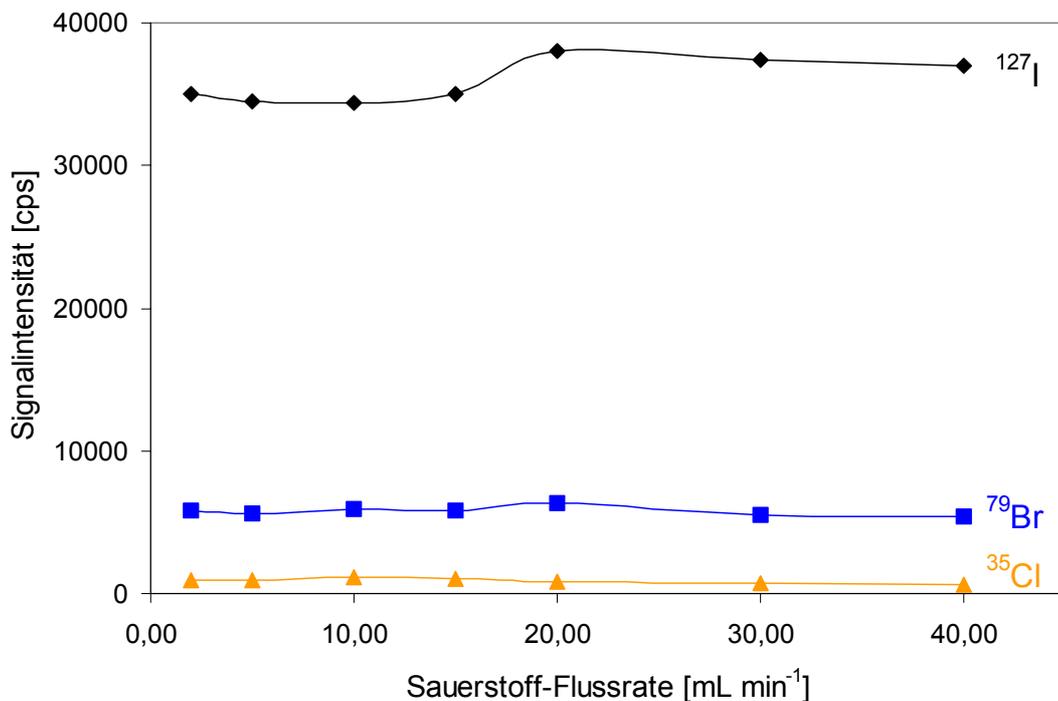


Abb. 23: Einfluss der Sauerstoffzufuhr auf die Signalintensität

### 3.4.6 Spektroskopische Interferenzen bei der Messung von Chlor, Brom und Iod

Für richtige Messungen mit dem ICPMS müssen spektroskopische Interferenzen vermieden werden. Unter spektroskopischen Interferenzen versteht man die Überlagerungen zwischen dem Signal des Analyten auf einer bestimmten Masse und Signalen, die andere Ursachen haben. Hierzu zählen Elemente, die Isotope gleicher Massenzahl besitzen (isobare Interferenz), doppelt geladene Ionen oder auch Molekülionen [221]. Letztere werden vor allem vom Plasmagas z. B. in Form von Argondimeren, Argonhydriden und Argonoxiden sowie in Verbindung mit Matrixelementen (z. B.  $\text{ArCl}^+$ ,  $\text{ArNa}^+$ ) gebildet. In Tab. 11 sind den messtechnisch relevanten Isotopen der Halogene Chlor, Brom und Iod die möglichen spektroskopischen Interferenzen gegenübergestellt. Im Fall von Brom und Chlor sind vor allem  $^{81}\text{Br}$  durch  $^{40}\text{Ar}_2\text{H}$  und  $^{37}\text{Cl}$  durch  $^{36}\text{ArH}$  interferiert.  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{ArH}$  ist nur zu einem sehr kleinen Anteil im Plasmagas vorhanden, weshalb  $^{79}\text{Br}$  ohne Probleme gemessen werden kann. Für  $^{127}\text{I}$  sind keine Interferenzen vorhanden, dagegen kann das langlebige radioaktive  $^{129}\text{I}$  durch ein entsprechendes isobares Xenonisotop (in der Regel aus einer Verunreinigung des Argon-Plasmagases) interferiert werden.

Tab. 11: Spektroskopische Interferenzen und mittlere Untergrundsignale im Massenbereich der Halogenisotope [222]

Isotop	Interferenz	Notwendiges Massenauflösungs- vermögen	Mittleres Untergrundsignal [cps]
$^{35}\text{Cl}$	-	-	< 50
$^{37}\text{Cl}$	$^{36}\text{ArH}$	3905	100-5000
$^{79}\text{Br}$	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}$	5406	< 30
$^{81}\text{Br}$	$^{40}\text{Ar}_2\text{H}$	4965	< 40
$^{127}\text{I}$	-	-	< 30
$^{129}\text{I}$	$^{129}\text{Xe}$	620000	< 20

Bei Vorschaltung eines Gaschromatographen vor das ICPMS sind die spektroskopischen Interferenzen für die Halogene im Vergleich zu Messungen, bei denen wässrige Proben direkt zerstäubt werden, minimal. Weil hierbei das Lösungsmittel vom Analyten abgetrennt wird, und kein feuchtes Aerosol ins Plasma gelangt, ist die Bildung von Hydriden und Oxiden stark reduziert.

Bei den GC-ECD-ICPMS-Messungen von LHKW-Standardlösungen waren die Untergrundsignale der Halogene generell sehr niedrig (Tab. 11). Sie sind mit  $< 50$  cps für  $^{127}\text{I}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$  und  $^{35}\text{Cl}$  relativ zur Signalintensität vernachlässigbar klein.  $^{37}\text{Cl}$  ist interferiert mit  $^{36}\text{ArH}$ , was sich auch im hohen Untergrund von 100-5000 cps deutlich bemerkbar macht.  $^{37}\text{Cl}$  wurde deshalb nicht mitgemessen. Bei  $^{81}\text{Br}$  traten vereinzelt erhöhte Untergrundsignale auf, die vom Normalwert von ca. 40 cps auf bis zu 1000 cps anstiegen. Dies kann daran liegen, dass die Flanke von  $^{40}\text{Ar}_2\text{H}$  mitgemessen wurde, was durch Massenklibrierung behoben werden konnte. Nach Benutzung des ICPMS für andere Fragestellungen wurde häufig ein erhöhtes Untergrundsignal der Halogene gemessen, das aber mit der Zeit zurückging. Dieses war vor allem für  $^{35}\text{Cl}$  mit bis zu 1000 cps der Fall.

Um sicherzustellen, dass es zu keinen Memoryeffekten auf der GC-Säule und in der beheizten Transferleitung, sowie in der Probenzuführung gekommen ist, wurde nach der Analyse einer Standardlösung 1  $\mu\text{L}$  reines Methanol injiziert bzw. auf das Adsorptionsröhrchen mittels Trägergas aufgebracht und vermessen. Das dabei erhaltene Chromatogramm zeigte in den überwiegenden Fällen keine, manchmal wenige Verunreinigungen.

### 3.4.7 Zusammenfassung der Messparameter des GC-ECD-ICPMS-Systems

In Tab. 12 sind die Messparameter der GC-Trennung, der Kopplung sowie der Detektion durch ECD und ICPMS zusammengefasst, die sich aus den zuvor beschriebenen Detailuntersuchungen als optimal für die Bestimmung von LHKW ergeben haben.

Tab. 12: Messbedingungen des GC-ECD-ICPMS-Systems

<b>Gaschromatograph</b>	HP 6890, Agilent Technologies
Kapillarsäule	DB-624, 60 m x 0,32 mm x 1,8 µm
Temperaturprogramm	35 °C (8 min), 5 °C min <sup>-1</sup> to 120 °C (1 min), 10°C min <sup>-1</sup> to 220 °C (15 min)
Trärgas	He (99.999 %), 2 mL min <sup>-1</sup>
Injektionssystem	splitless
Injektionstemperatur	250 °C
<b>ECD</b>	µ-ECD, Agilent Technologies, <sup>63</sup> Ni-Quelle
Detektortemperatur	300 °C
Make-up-Gas	N <sub>2</sub> , 50 mL min <sup>-1</sup>
Datenübertragungsrate	20 Hz
<b>Transferleitung</b>	selbstgefertigt
Dimensionen	Silicosteel: 1 m x 0.53 mm Innendurchmesser
Temperatur	220 °C
<b>ICP-MS</b>	HP 4500, Hewlett Packard
Gemessene Isotope	<sup>35</sup> Cl, <sup>79</sup> Br, <sup>81</sup> Br, <sup>127</sup> I, <sup>129</sup> I*
RF-Leistung	1200 W
Argongasflüsse in L min <sup>-1</sup>	Trärgas 0,9; Hilfgas 1,20; Plasmagas 15
Sauerstofffluss in mL min <sup>-1</sup>	20
Dwell time	0,1 s pro Masseneinheit

\* <sup>129</sup>I wurde gemessen bei der Synthese von auf <sup>129</sup>I angereicherten Substanzen und Untersuchungen mit diesen Verbindungen (Kap. 3.8)

### 3.5 Weitere Detektoren zur Analyse von LHKW

#### 3.5.1 Messungen mit einem Atomemissionsdetektor mit mikrowelleninduziertem Plasma (MIP-AED)

Der Atomemissionsdetektor mit mikrowelleninduziertem Plasma (MIP-AED) eignet sich ebenso wie auch das ICPMS für die elementselektive Detektion chromatographisch getrennter Fraktionen. Helium wird bei der GC-MIP-AED sowohl als Trägergas für die Gaschromatographie als auch zur Plasmaerzeugung verwendet. Die gaschromatographisch getrennten Substanzen werden über eine beheizte Transferleitung dem Heliumplasma zugeführt, dort bei Temperaturen von  $> 3000^{\circ}\text{C}$  atomisiert und zur Lichtemission angeregt. Die emittierten charakteristischen Linienspektren der Atome werden durch ein Gitter zerlegt und mit einem Photodiodenarraydetektor registriert. Der MIP-AED ist zwar ein Multielementdetektor, jedoch kann mit dem Photodiodenarray nicht der gesamte Wellenlängenbereich von 160 nm bis 950 nm abgedeckt werden, daher werden die insgesamt 211 Photodioden mit Hilfe eines Schrittmotors beweglich in der Fokusebene angeordnet. Auf diese Weise kann bei einer Messung immer nur ein Teilbereich (50 nm) des Gesamtemissionsspektrums aufgezeichnet werden. Innerhalb dieses Bereichs lassen sich verschiedene Elemente parallel detektieren, so zum Beispiel Chlor ( $\lambda = 479 \text{ nm}$ ) und Brom ( $\lambda = 478 \text{ nm}$ ). Für die Detektion dieser zwei Halogene ist eine hohe Auflösung des Photodiodenarrays von  $\lambda < 0,2 \text{ nm}$  erforderlich. Iod kann mit einer Wellenlänge von 183 nm nicht in einer Analyse zusammen mit Chlor und Brom bestimmt werden.

Messungen eines Halogenstandards auf den für Iod charakteristischen Wellenlängen  $\lambda = 183 \text{ nm}$  und  $\lambda = 206 \text{ nm}$  zeigten, dass die Iodlinie bei 183 nm um den Faktor 2,5 empfindlicher ist als diejenige bei 206 nm. Sie wurde deshalb für alle weiteren Iodmessungen verwendet. In Abb. 24 sind die übereinander gelegten Brom- und Iod-Chromatogramme einer Standardlösung (je 100 pg Substanz) dargestellt.

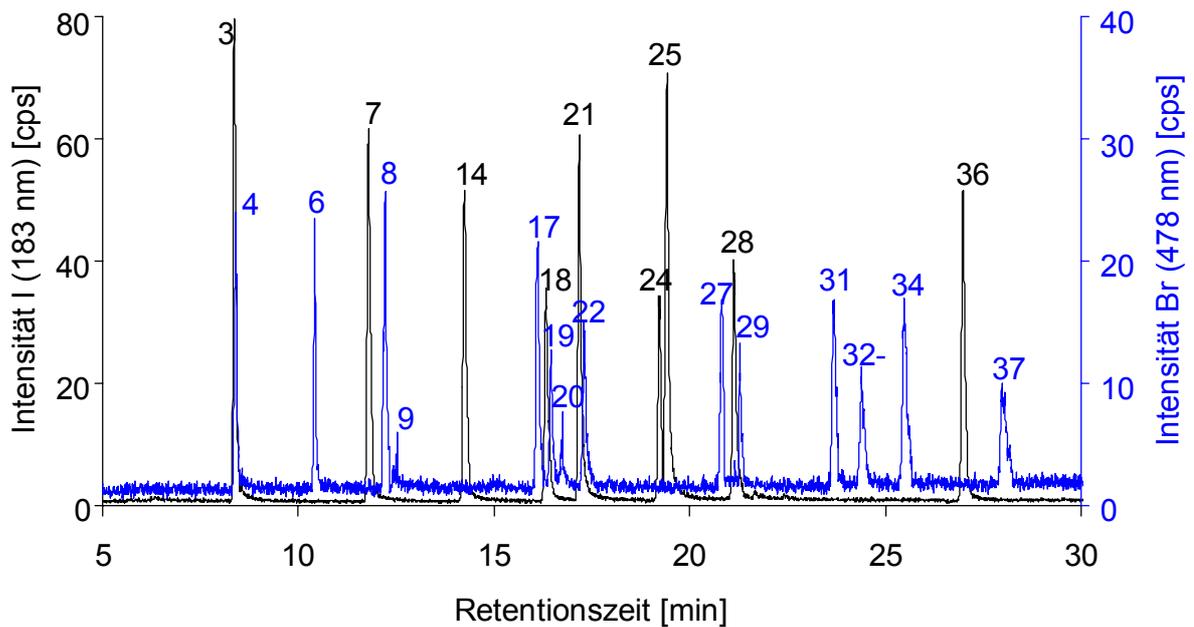


Abb. 24: Iod- und bromselektive MIP-AED-Chromatogramme einer Standardlösung (Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 59)

Der Heliumgasfluss, der als Trägergas für den Transport der Substanzen bei der gaschromatographischen Trennung verantwortlich ist, reicht nicht aus, um das Plasma im Entladungsröhrchen aufrecht zu erhalten. Deshalb muss noch weiteres Plasmagas zugefügt werden. Dieses hat einen großen Einfluss auf die Messempfindlichkeit und muss auf die jeweilige Aufgabenstellung angepasst werden. Die Untersuchung der Signalintensität der Halogene in Abhängigkeit des Heliumflusses ist in Abb. 25 gezeigt. Mit zunehmender Flussrate nimmt die Empfindlichkeit für die halogenierten Substanzen ab. Dies kann durch Verdünnungseffekte der Probe durch das Gas und durch ein Abkühlen des Plasmas durch das einströmende Helium erklärt werden. Um das Heliumplasma stabil aufrecht zu erhalten, wird vom Hersteller eine Mindestflussrate von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  empfohlen. Diese Empfehlung konnte bestätigt werden, da bei einem Heliumgasfluss von  $15 \text{ mL min}^{-1}$  das Plasma nur für sehr kurze Zeit aufrecht erhalten werden konnte. Aufgrund der höchsten Empfindlichkeit bei einem geringen Fluss von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  wurde dieser für die weiteren Messungen eingestellt.

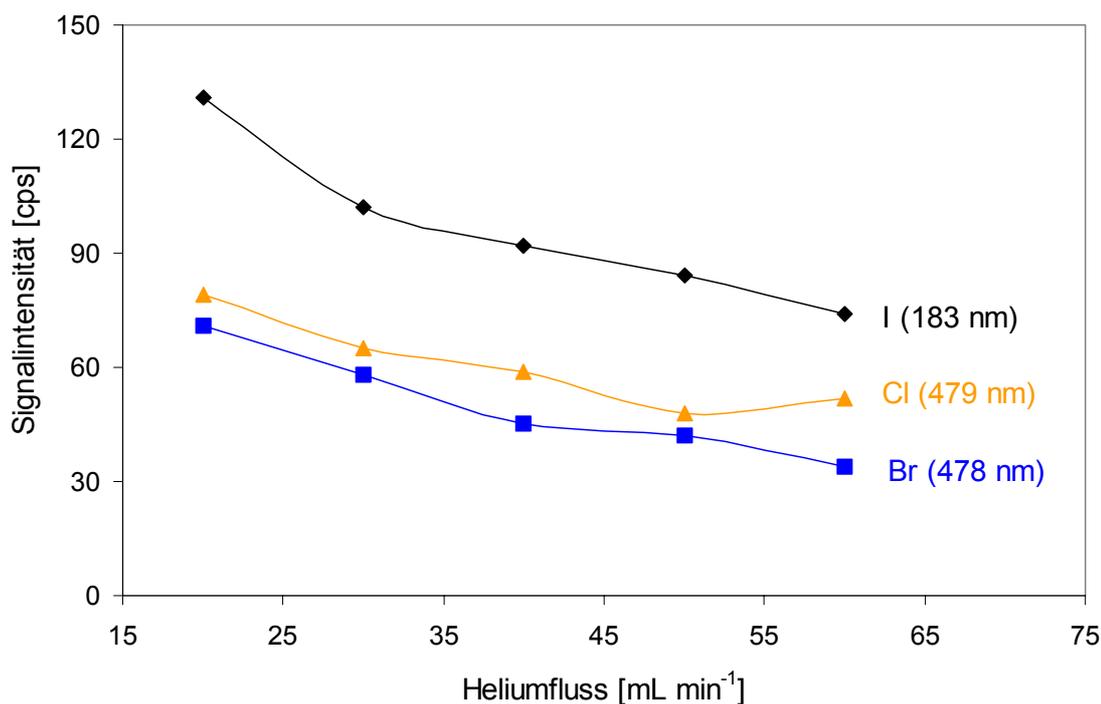


Abb. 25: Einfluss des Helium-Plasmagasflusses auf die Signalintensität bei Detektion mit MIP-AED

Neben Helium lassen sich verschiedene Reaktandgase wie Sauerstoff oder Wasserstoff in das Plasma einspeisen. Diese dienen zur Verbesserung der Anregung der Atome im Plasma, wobei die Empfindlichkeit der elementspezifischen Messung gesteigert wird. Nebenbei werden durch Sauerstoffzugabe Kohlenstoffablagerungen an den Innenwänden des Entladungsröhrchens vermieden. Laut Literatur und Herstellerangaben benötigt man für die Messung von Chlor und Brom Sauerstoff als Zusatzgas und für Iodbestimmungen sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff [223]. Je nach Anwendung muss die Zufuhr von Sauerstoff- und Wasserstoff optimal eingestellt werden. Die Wiederholungsmessungen einer Standardlösung bei verschiedenen Sauerstoffdrücken lieferten für alle Halogene keine signifikante Signalveränderung im getesteten Bereich (Abb. 26). Ein leichtes Maximum war bei einem mittleren Sauerstoffdruck von 262 kPa zu erkennen, weshalb dieser Wert für die Analysen festgesetzt wurde. Der Einfluss des Wasserstoffdrucks auf die Iodintensität wurde für den Bereich 50 kPa bis 300 kPa überprüft. Hier war eine deutliche Abnahme des Signals mit zunehmendem Druck festzustellen. Ein Wasserstoffdruck von 83 kPa erwies sich als optimal.

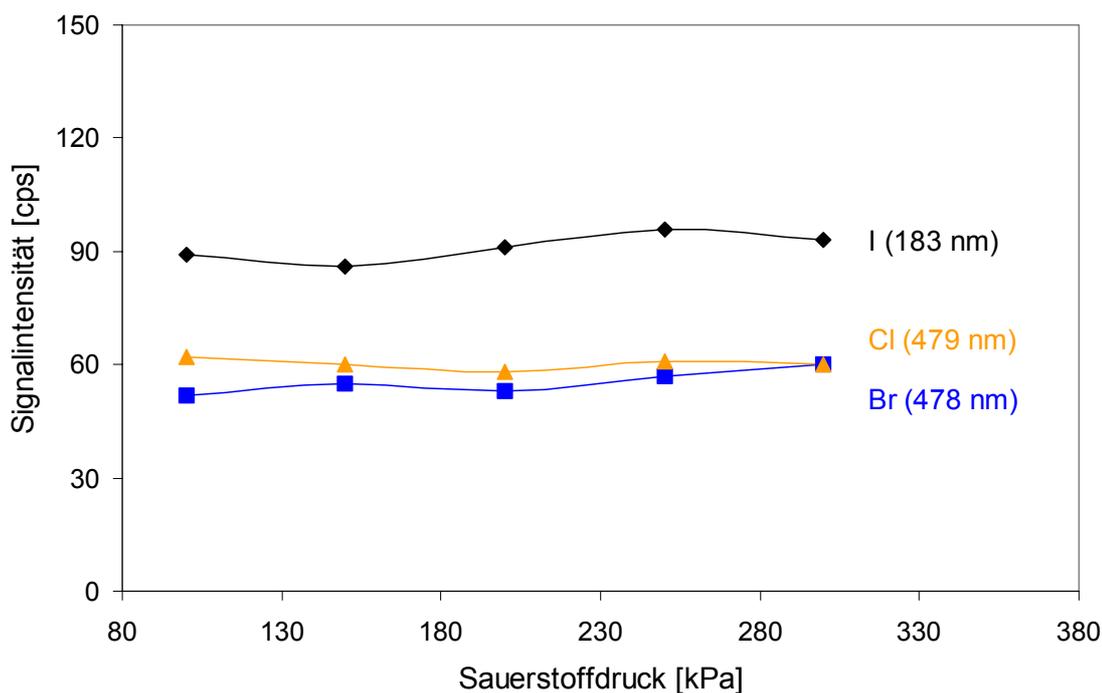


Abb. 26: Einfluss der Sauerstoffzugabe auf die Signalintensität bei Detektion mit MIP-AED

### 3.5.2 LHKW-Bestimmung mit dem massenspektrometrischen Detektor EI-MS

Ein weiterer Detektor, der bei der Analyse von LHKW eingesetzt wird, ist der massenspektrometrische Detektor (MS) mit Elektronenstoßionisation (EI, electron impact). Deshalb wurden mit einem EI-MS (5970, Hewlett Packard) am Institut für Chemo- und Biosensorik in Münster Messungen zum Vergleich mit dem entwickelten GC-ECD-ICPMS-System gemacht. Beim EI-MS werden die Moleküle durch Elektronenbeschuss mit einer Energie von 70 eV ionisiert. Dies führt zu einem Zerfall in geladene und ungeladene Fragmente. Das Auftreten und die relativen Intensitäten der ionischen Molekülbruchstücke werden im Massenspektrum aufgezeichnet. Das EI-MS kann in zwei Betriebsarten benutzt werden. Der Einsatz des scan-Modus, mit dem ca. 1-10 mal pro Sekunde ein vollständiges Massenspektrum aufgenommen werden kann, ermöglicht die Identifizierung und Strukturaufklärung der Probesubstanz. Aus den abgespeicherten Massenspektren kann der Geräterechner auch den Totalionenstrom (TIC) rekonstruieren, der alle in der Probe enthaltenen Bestandteile summiert. Der hohe Informationsgehalt dieses Modus geht allerdings zu Lasten der Nachweisempfindlichkeit, so dass Substanzmengen im unteren Nanogramm-Bereich benötigt werden. Im sogenannten „single-ion-monitoring“ (SIM) Modus wird nur über einige Massen gemessen. Durch die Beschränkung auf eine oder wenige Fragmentmassen kann die Nachweisempfindlichkeit

erheblich gesteigert werden. Gleichzeitig geht die Information zur Strukturaufklärung verloren. Dieser Verlust muss, wie beim ECD, durch eine ausgefeilte chromatographische Trennung ausgeglichen werden.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe fragmentieren durch Elektronenstoßionisation nicht bzw. nicht vollständig. Es ist ein ausgeprägter Molekül-Ionen-Peak zu erkennen, der hauptsächlich durch Verlust eines oder mehrerer Halogenatome entsteht, so dass die Fragmentionen sich voneinander unterscheiden. Abb. 27 zeigt das EI-Massenspektrum von Bromethan. Die für bromierte Kohlenwasserstoffe charakteristischen Isotope 79 und 81 sind im Vergleich zum Massenfragment  $m/z = 29$  sehr intensitätsschwach. Dies hat zur Folge, dass aufgrund der daraus resultierenden schlechten Nachweisempfindlichkeit im SIM-Modus nicht wie beim ICPMS nur auf den einzelnen Halogenspuren gemessen werden kann. Da es keine generell einsetzbare SIM-Spur gibt, muss zur Detektion der halogenierten Verbindungen ein speziell abgestimmtes Programm erstellt werden, das alle SIM-Spuren in einem bestimmten Zeitfenster enthält (Tab. 13). Hierzu müssen die Retentionszeiten genau bekannt sein und es dürfen nicht mehr als drei Verbindungen mit verschiedenen Identifizierungen im selben Zeitfenster eluieren. Für iodierte Substanzen war das Fragment 127 in allen Spektren in ausreichend hoher Intensität erhalten und kann somit immer als Qualifizierungsion benutzt werden. Abb. 28 zeigt ein Chromatogramm einer LHKW-Standardlösung ( $100 \text{ pg L}^{-1}$ ) im SIM-Modus.

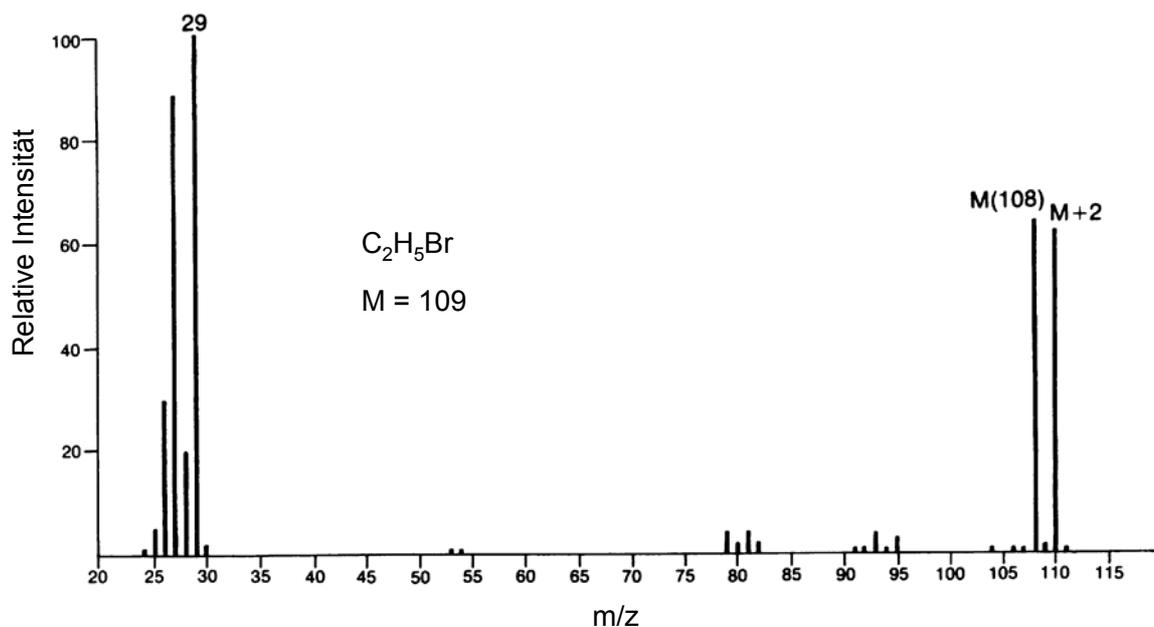


Abb. 27: EI-Massenspektrum von Bromethan

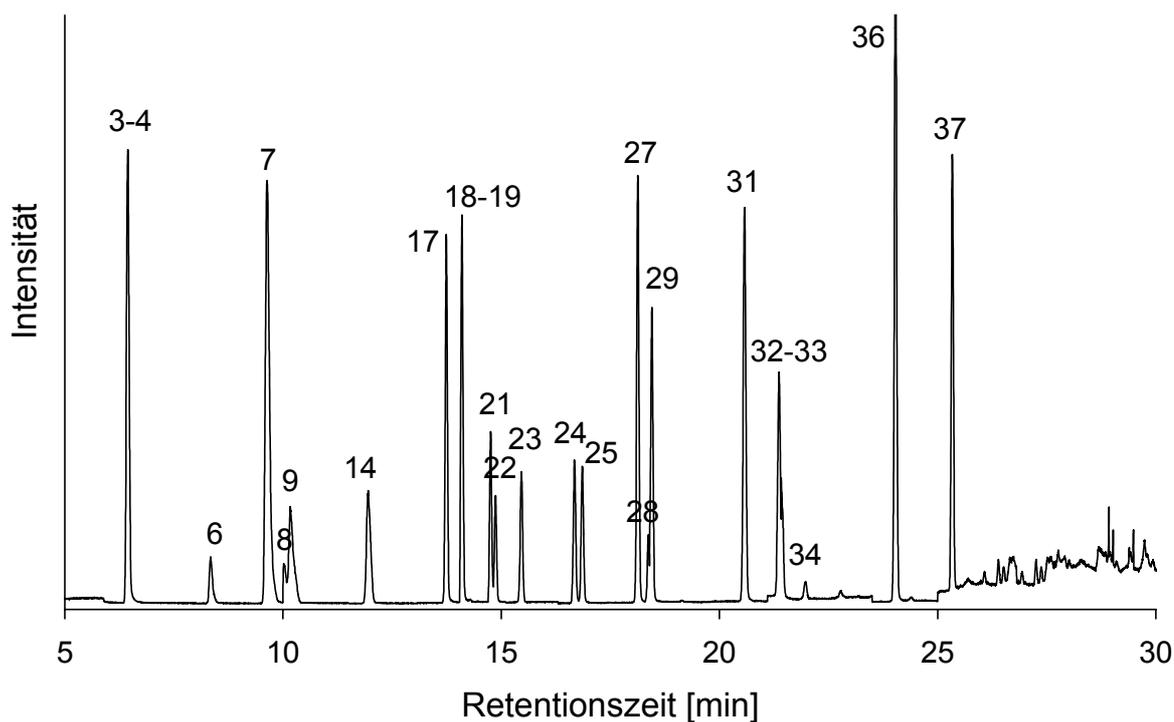


Abb. 28: EI-MS-Chromatogramm einer Standardlösung im SIM-Modus  
(Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 59)

Tab. 13: Qualifizierungs (Qual)- und Quantifizierungs (Quan)-Ionen im SIM-Modus sowie benutztes Zeitfenster

Substanz	Quan-Ion	Qual-Ion	Zeitverlauf [min]	Substanz	Quan-Ion	Qual-Ion	Zeitverlauf [min]
CH <sub>3</sub> I	142	127	6,63	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> BrCl	63	65	14,96
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	108	110	6,63	CBrCl <sub>3</sub>	117	119	15,57
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	122	124	8,50	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	184	127	16,78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	125	127	9,75	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	184	127	16,97
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	122	124	10,17	CHBr <sub>2</sub> Cl	129	127	18,23
CH <sub>2</sub> BrCl	128	130	10,24	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	184	127	18,51
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	170	127	12,05	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	107	109	18,54
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	93	174	13,84	1,2-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	121	123	20,71
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	170	127	14,02	1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> BrCl	77	76	21,56
CHBrCl <sub>2</sub>	83	85	14,18	CHBr <sub>3</sub>	173	175	22,73
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	184	127	18,51	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	268	127	24,15
CH <sub>2</sub> ClI	176	127	14,85	1,3-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	121	123	25,47

### 3.5.3 Zusammenfassung der Messparameter von MIP-AED und EI-MS

In Tab. 14 sind die verwendeten Parameter der MIP-AED- und EI-MS-Messungen zusammengefasst.

Tab. 14: Messparameter von MIP-AED und EI-MS

<b>MIP-AED</b>	HP G2350A, Agilent Technologies
Temperatur der Transferleitung	310 °C
Cavity-Temperatur	320 °C
Plasmagas	He, 20 mL min <sup>-1</sup>
Reaktandgase	
<b>EI-MS</b>	EI-MS 5970, Hewlett Packard
Elektronenenergie	70 eV
Temperatur der Transferleitung	280 °C
Datenübertragungsrate	2.3 scans s <sup>-1</sup>
scan-Modus	40-300 u

### 3.6 Analyse von LHKW in Luftproben

#### 3.6.1 Die Adsorptions-Thermodesorptions-Technik

##### 3.6.1.1 Die adsorptive Probenahme

Zur Luftprobenahme der leichtflüchtigen LHKW in Spurenkonzentrationen wurde in dieser Arbeit die adsorptive Sammlung gewählt. Hierzu wurde die Luft mittels einer batteriebetriebenen Pumpe durch ein Adsorbens gesaugt. Ein reproduzierbarer Gasfluss durch die Adsorbentien war für eine richtige Messung Voraussetzung. Die Bestimmung der Luftvolumina erfolgte mit kalibrierten Rotametern oder mit den zum Kalibrieren der Rotameter verwendeten Seifenblasenströmungsmessern. Die Besaugungsrate betrug zwischen 50 und 100 mL min<sup>-1</sup>. Nach einer Probenahme von 0,5-5 L Luft wurde das Adsorptionsröhrchen mit speziellen Aufbewahrungsbehältern mit austauschbaren Teflondichtungen gasdicht verschlossen, zum Lichtschutz sofort in Aluminiumfolie gewickelt und bis zur Thermodesorption kühl (-23 °C) gelagert. Tab. 15 gibt einen Überblick über die Vor- und Nachteile dieser Methode. Neben der adsorptiven Anreicherungstechnik findet noch die Sammlung in Kanistern oder in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen Anwendung [224, 225]. Bei letzterer bereitet ein Blockieren der Kühlfalle durch ausfrierendes Wasser häufig Probleme bei der Analyse.

Tab. 15: Vor- und Nachteile der aktiven adsorptiven Probenahme

<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
Anreicherung großer Sammelvolumina → gute Nachweisgrenzen	Probleme mit der Luftfeuchtigkeit
Multibett-Adsorptionsröhrchen zur Anreicherung verschieden flüchtiger Substanzen	Adsorptionseffizienz versch. Substanzen ist stark vom Adsorptionsmaterial abhängig
Einfache, ortsflexible Durchführung → gut für Feldmesseinsätze geeignet	Schwierigkeiten bei der Desorption
Problemlose, platzsparende Lagerung bis zur Analyse möglich	Begrenzte Haltbarkeit der Adsorptionsmaterialien
Wiederverwendbarkeit nach entsprechender Reinigung	

Das maximale Sammelvolumen hängt neben dem Adsorptionsmaterial vor allem von der Konzentration der Substanzen am Probenahmeort ab. Bei unbekanntem Probenahmestellen bzw. durch jahreszeitliche Schwankungen zu erwartende veränderte Konzentrationen ist immer besondere Vorsicht bei der Besaugung erforderlich. Deshalb wurde ein möglicher Substanzdurchbruch durch Hintereinanderschalten zweier Adsorptionsröhrchen kontrolliert.

### 3.6.1.2 Der Thermodesorptionsprozess

Die Substanzen wurden vom Adsorptionsmaterial in dieser Arbeit thermisch desorbiert [77, 226]. Alternativ ist eine Extraktion mit Lösungsmittel möglich [227]. Hier kann die Probe mehrfach untersucht werden. Allerdings wirkt sich eine Verdünnung der Probe nachteilig auf die Nachweisgrenze aus, da nur wenige  $\mu\text{L}$  der Probe in den GC injiziert werden können. Zusätzliche Probleme aufgrund von Substanzverlusten durch Einengen des Lösungsmittels machten die Wahl für die Thermodesorption einfach. Die Vor- und Nachteile der Thermodesorption sind in Tab. 16 aufgeführt.

Tab. 16: Vor- und Nachteile der Thermodesorption

<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
Analyten gelangen unverdünnt in das chromatographische System	Jedes Röhrchen kann nur einmal desorbiert werden
Keine Verwendung von Lösungsmittel, d. h. keine Substanzverluste und keine zusätzliche Kontaminationsquelle	Desorptionstemperatur ist durch die Temperaturstabilität des Adsorbens begrenzt
Kein Lösungsmittelpeak, somit keine Überlagerung mit Analyten	Hochmolekulare Verbindungen werden unter Umständen nicht vollständig desorbiert
Einfache Handhabung der Probe	

Der Ablauf des Thermodesorptionsprozesses erfolgte in mehreren Schritten:

1. Vorkühlphase: Zunächst wurde der mit Adsorptionsmaterial gefüllte Liner der Kryofokussierungseinheit mit flüssigem Stickstoff auf  $-150\text{ °C}$  gekühlt.
2. Einbau des Röhrchens entgegengesetzt der Flussrichtung, damit Substanzen, die vom Adsorptionsmaterial stark retardiert werden, beim Desorptionsprozess nur kurze Wegstrecken zurücklegen müssen.
3. Vorspülphase: Das Adsorptionsröhrchen wurde vor der eigentlichen Desorption bei  $30\text{ °C}$  in umgekehrter Richtung gespült, um Reste an Sauerstoff und Wasser zu entfernen (trockenes Purgen).
4. Desorption und Kryofokussierung: Das Adsorptionsröhrchen wurde auf  $350\text{ °C}$  erhitzt, bei dieser Temperatur 10 min gehalten und die Substanzen mit dem Trägergasstrom über eine beheizte Transferleitung in den mit flüssigem  $\text{N}_2$ -gekühlten Liner überführt.
5. Injektionsphase: Nach der Desorption wurde der Liner temperaturprogrammiert erhitzt und der ausgefrorene Inhalt als schmaler Substanzpfropf auf die Kapillarsäule aufgegeben und die gaschromatographische Trennung gestartet.

### 3.6.2 Test verschiedener Adsorptionsmaterialien

#### 3.6.2.1 Anforderungen und Eigenschaften von Adsorptionsmaterialien

Die Adsorptionsmaterialien sind in unterschiedlichen Molekulargewichts- und Polaritätsbereichen aktiv. Es gibt deshalb kein universelles Adsorbens für das gesamte Spektrum der halogenierten Kohlenwasserstoffe. Daher musste die Auswahl geeigneter Adsorbentien im Hinblick auf die Adsorptionseffizienz und die vollständige Thermodesorption sorgfältig durchgeführt werden.

Ein geeignetes Adsorptionsmaterial sollte folgende Eigenschaften aufweisen:

- Die Substanzen müssen quantitativ auf dem Material adsorbiert werden können.
- Der Durchbruch von Analyten sollte so gering wie möglich sein.
- Die Analyten dürfen während der Anreicherung und Desorption nicht zersetzt werden.
- Das Adsorbens muss stabil sein: Es darf in dem Temperatureinsatzbereich nicht zur Bildung von Artefakten, Strukturveränderungen oder Abbauerscheinungen kommen.
- Die Substanzen müssen vollständig vom Adsorbens desorbiert werden können.
- Das Adsorbens sollte kein Wasser adsorbieren, damit die Adsorptionseigenschaften im Laufe der Probenahme nicht verändert werden, und die Probenaufarbeitung nicht gestört wird.

Die kommerziell erhältlichen Adsorbentien werden in zwei Gruppen unterteilt, graphitisierter Kohlenstoff bzw. kohlenstoffhaltige Molekularsiebe und poröse Polymere. Graphitisierte Kohlenstoffe wie Carbotrap- und Carboxen-Materialien sind für die Adsorption höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, Alkohole oder Ketone geeignet und werden deshalb für diese Arbeit nicht in die engere Auswahl gezogen. Kohlenstoffhaltige Molekularsiebe wie Carboxen SIII und Carboxen 1000 wurden speziell für die Analyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen entwickelt [228]. Aus der Gruppe der porösen Polymere ist Tenax TA (2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid) das am häufigsten in der Luftanalytik gebrauchte Adsorbens [229]. Tenax GR enthält neben 2,6-Diphenyl-p-phenyloxyd noch 23 % Graphit und soll im Vergleich zu Tenax TA doppelt so viel Luftvolumen, bei gleicher Durchbruchrate anreichern können [230].

Für die Eignung zur Luftprobenahme von leichtflüchtigen halogenierten Substanzen wurden verschiedene Adsorptionsmaterialien auf ihre Adsorptionseffizienz, die Anlagerung von Wasser und ihre Desorptionseigenschaft geprüft. Tab. 17 gibt eine Aufstellung der getesteten Materialien und deren Spezifikationen.

Tab. 17: Getestete Adsorbentien und deren Spezifikationen [231, 232]

	Oberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Korngröße [mesh]	Temp. Limit [°C]
Carboxen SIII	820	60-80	400
Carboxen 564	400	20-45	400
Carboxen 569	485	20-45	400
Carboxen 1000	1200	60-80	400
Tenax TA	35	60-80	375
Tenax GR	24	60-80	375

### 3.6.2.2 Packen eines Adsorptionsröhrchens

Die Röhrchen wurden entweder schon fertig gepackt bei Supelco (Bellefonte, USA) bzw. Gerstel (Mühlheim, Deutschland) gekauft oder selbst gepackt. Hierzu wurden Glasrohre von 17,8 cm Länge, 6 mm Außendurchmesser und 4 mm Innendurchmesser passend für das Thermodesorptionssystem von Gerstel vom Glasbläser angefertigt. Diese wurden mit Adsorptionsmaterial befüllt und das Adsorbens mit silylierter Glaswolle sowie zwei Edelstahlnetzen fixiert. Die Adsorbensmenge betrug je nach Material zwischen 160 und

300 mg. Bei der Packung von Multibett-Röhrchen wurde Tenax TA als erste Schicht gepackt und als zweite Schicht Carboxen 1000 oder Carbosieve SIII, die mit einem Glaswollepfropf von der ersten Schicht getrennt ist (Abb. 29).

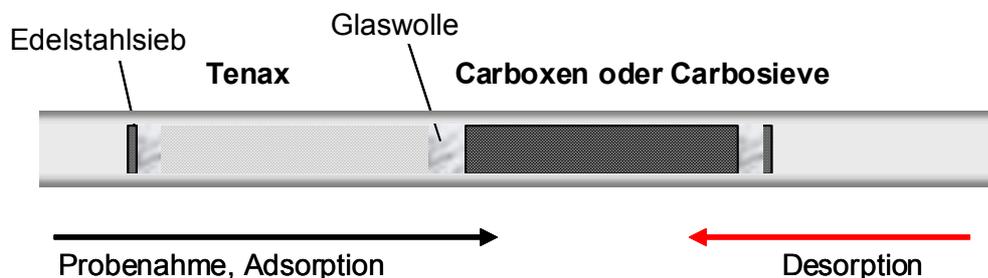


Abb. 29: Multibett-Röhrchen mit eingezeichneter Probenahme- und Desorptionsrichtung

### 3.6.2.3 Reinigung und Lebensdauer der Adsorptionsröhrchen

Die Adsorptionsröhrchen wurden zur Vorreinigung jeweils zweimal mit 200  $\mu\text{L}$  Hexan gespült und danach im Konditioniergerät (Gerstel, Mühlheim) 48 h lang bei 370 °C unter Stickstoffstrom ( $50\text{-}100\text{ mL min}^{-1}$ ) ausgeheizt. Unter Gasfluss wurden die Röhrchen nach Abkühlen in spezielle luftdichte Aufbewahrungsbehälter gefüllt. Lässt man die Adsorptionsröhrchen nämlich unverschlossen liegen, so wirken sie als passive Sammler und es waren bereits innerhalb mehrerer Minuten Kontaminationen von Tetrachlorkohlenstoff feststellbar. Zur Reinheitskontrolle wurde jedes neue Röhrchen sowie im Mittel jedes fünfte, bereits gebrauchte Röhrchen auf Verunreinigungen überprüft. Mit wenigen Ausnahmen, z. B. nach Aufgabe höherkonzentrierter Standardlösungen oder Realproben, waren die Adsorptionsröhrchen nach dieser Reinigungsprozedur blindwertfrei.

Die Lebensdauer der Adsorptionsröhrchen ist begrenzt und hängt von der Häufigkeit des Einsatzes, den gewählten Desorptionstemperaturen, den zu untersuchenden Verbindungen und der Art des Adsorbens ab. Ein eindeutiger Hinweis auf Qualitätsverluste des Adsorbens sind Blindwerte und Probleme bei der Chromatographie, die sich in einer schlechten Peakform und mangelnder Adsorptionskapazität bemerkbar machen. Zum Teil mussten die gepackten Röhrchen bereits nach weniger als zehn Messungen ausgetauscht werden.

#### 3.6.2.4 Probenaufgabe von Standardlösungen für Testmessungen und zur Quantifizierung

Zum Test der Adsorptionsmaterialien, zur Optimierung der Ad- und Desorptionsbedingungen sowie zur Kalibrierung wurden die Standardlösungen auf das Adsorptionsmaterial aufgebracht. Hierzu wurde ein Glasrohr mit Septum verwendet, durch das mit einer gasdichten Spritze 1  $\mu\text{L}$  der Standardlösung injiziert und im Gasstrom vollständig auf das Adsorptionsröhrchen getrieben wurde. Bei der Kalibrierung wurden durch die Aufgabe der Standardlösung auf das Adsorptionsmaterial die Fehler durch unvollständige Desorption der Substanzen direkt miteinbezogen. Somit musste nicht mittels eines Faktors korrigiert werden, wie dies bei der Kalibrierung durch direkte Injektion über den Split/Splitless-Injektor der Fall wäre. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass das Lösungsmittel Methanol nicht vom Adsorptionsmaterial adsorbiert wird. Daher werden Probleme durch Zufrieren des Liners durch Methanol bei der Kryofokussierung vermieden. Für das ICPMS hat dies den positiven Nebeneffekt, dass die Konen nicht durch übermäßigen Kohlenstoffeintrag durch das Lösungsmittel verunreinigt werden.

#### 3.6.2.5 Adsorptionseffizienz

Die Adsorptionseffizienz wird durch die Struktur, die Siedepunkte und die Konzentrationen der Zielverbindungen beeinflusst [150]. Eine besondere Sorgfalt wurde bei der Probenahme auf den eventuellen Durchbruch einer Substanz bei der Besaugung gelegt. Zum Test der Adsorptionseigenschaften der verschiedenen Materialien wurden Standardlösungen (je 1  $\mu\text{L}$  einer 100, 500 und 1000  $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ -Lösung) auf die Adsorptionsröhrchen mittels Stickstoffstrom aufgebracht und der Durchbruch durch ein zweites Röhrchen kontrolliert. Um eine vollständige Desorption zu gewährleisten, wurde bei diesen Versuchen eine hohe Thermodesorptionstemperatur von 350 °C und eine lange Desorptionszeit von 20 min gewählt. Die Wiederfindungsraten der Standardaufgabe mit einer Konzentration von 1000  $\text{pg}$  pro Substanz wurden im Vergleich zur direkten Injektion der Standardlösung auf die Kapillarsäule bestimmt und sind für einige LHKW in Abb. 30 wiedergegeben.

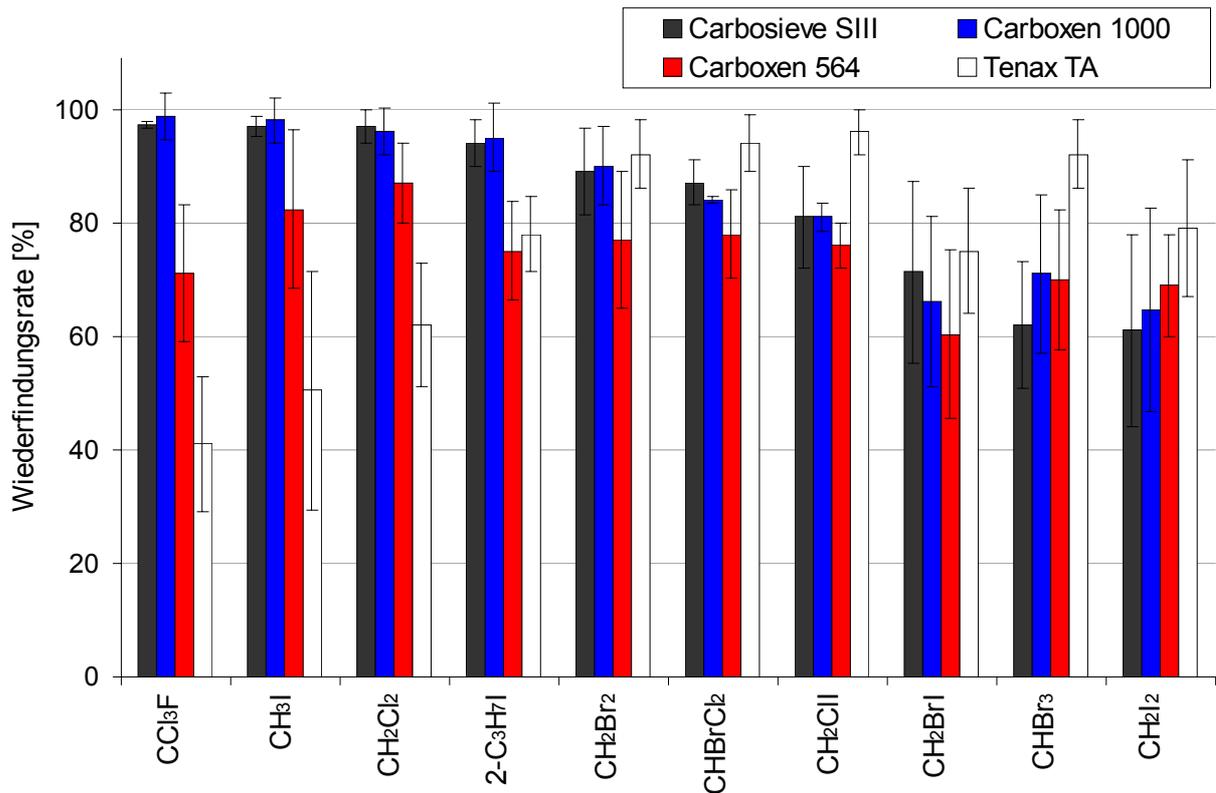


Abb. 30: Mittlere Wiederfindungsraten (mit Standardabweichung aus drei Beprobungen) von LHKW bei Standardaufgabe von 1000 pg pro Substanz auf verschiedenen Adsorptionsmaterialien

Bei hohen Mengen von 1000 pg wurden die LHKW mit dem niedrigsten Siedepunkt wie z. B. CCl<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>I und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Tenax TA verstärkt im Durchbruch gefunden. Neben Tenax TA adsorbierten auch die Materialien Tenax GR und Carboxen 569 (beide nicht in Abb. 30 gezeigt) sowie Carboxen 564 diese leichtflüchtigen Verbindungen mit Siedepunkten von < 60 °C schlecht. Hier waren auch die Abweichungen mit bis zu 21 % sehr hoch. Eine quantitative Adsorption bei Raumtemperatur ist für diese Materialien deshalb nur für LHKW mit höheren Siedepunkten (> 60 °C) möglich. Um auch leichtflüchtigere Substanzen quantitativ zu erfassen, müsste während der Anreicherung gekühlt werden. Für die Substanzen mit Siedepunkt > 60 °C wurden hingegen auf dem Tenax-Material die besten Wiederfindungsraten erreicht.

Carbosieve SIII und Carboxen 1000 besitzen die besten Adsorptionseigenschaften für niedrig siedende Verbindungen (< 60 °C) mit einer relativen Standardabweichung unter 6 %. Hier wurden im Gegensatz zu den anderen getesteten Materialien Wiederfindungsraten über 90 % erhalten. Verbindungen mit höherem Siedepunkt wie z. B. CH<sub>2</sub>ClI, CHBr<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

wurden zwar nicht im Durchbruch von Carbosieve SIII und Carboxen 1000 detektiert, dennoch lagen ihre Wiederfindungsraten zum Teil unter 50 %. Dies liegt an der starken Adsorption dieser Materialien, bei denen selbst eine Desorptionstemperatur von 350 °C nicht ausreicht. Den Beweis hierfür lieferten Messungen, bei denen die beprobten Röhrchen zuerst bei 300 °C und in einer zweiten Analyse bei 360 °C desorbiert wurden. Bei Tenax TA war die Desorption bei 300 °C immer vollständig, bei Carboxen 1000 und Carbosieve SIII zeigte das Chromatogramm der zweiten Desorption bei höherer Temperatur noch immer Substanzpeaks. Höhere Thermodesorptionstemperaturen als 350 °C können jedoch zu einer Beschädigung des Adsorptionsmaterials führen und wurden deshalb nicht eingesetzt. Stark schwankende Messwerte (RSD bis zu 18 %) bereiteten zusätzlich Probleme.

Dass die zwei iodierten Substanzen  $\text{CH}_2\text{ClI}$  und  $\text{CH}_2\text{I}_2$  für alle Adsorbentien bei diesen Tests höhere Abweichungen und im Vergleich auch geringere Wiederfindungsraten aufwiesen, liegt an ihrer kurzen photolytischen Lebensdauer. Vermutlich wurde ein Teil dieser Substanzen bereits während der Probenvorbereitung durch Licht zersetzt. Deshalb wurde im späteren Verlauf der Arbeit besonderer Wert auf einen Lichtschutz der Standardlösungen und der beprobten Röhrchen gelegt.

Diese Ergebnisse legen nahe, die Adsorptionsmaterialien zu kombinieren. Dies ist die ideale Lösung, da bei der Probenahme der Gasstrom vom schwächsten zum stärksten Adsorptionsmaterial, bei der Thermodesorption in umgekehrter Richtung fließt. Die schwererflüchtigen Substanzen werden auf Tenax TA adsorbiert und können von diesem Material problemlos wieder desorbiert werden. Lediglich die leichtflüchtigsten LHKW passieren teilweise das Tenax-Material und werden aber vom starken Adsorptionsmaterial Carboxen 1000 oder Carbosieve SIII quantitativ festgehalten. Bei den leichtflüchtigen Substanzen ist hier die Desorption jedoch weniger problematisch, da die Wechselwirkungskräfte im Gegensatz zu höhermolekularen Verbindungen geringer ist. Durch die Probenahme mit gemischt-gepackten Adsorptionsröhrchen mit den Materialien Carbosieve SIII oder Carboxen 1000 und Tenax TA konnten sowohl die leichter flüchtigen Substanzen als auch diejenigen mit höherem Siedepunkt mit hohen Wiederfindungsraten von meist über 90 % bestimmt werden (Abb. 31). Eine vollständige Desorption wurde nach einer Zeit von 8 min erreicht. Um sicherzustellen, dass alle Substanzen quantitativ desorbiert werden, wurde die Gesamtdesorptionszeit auf 10 min festgesetzt.

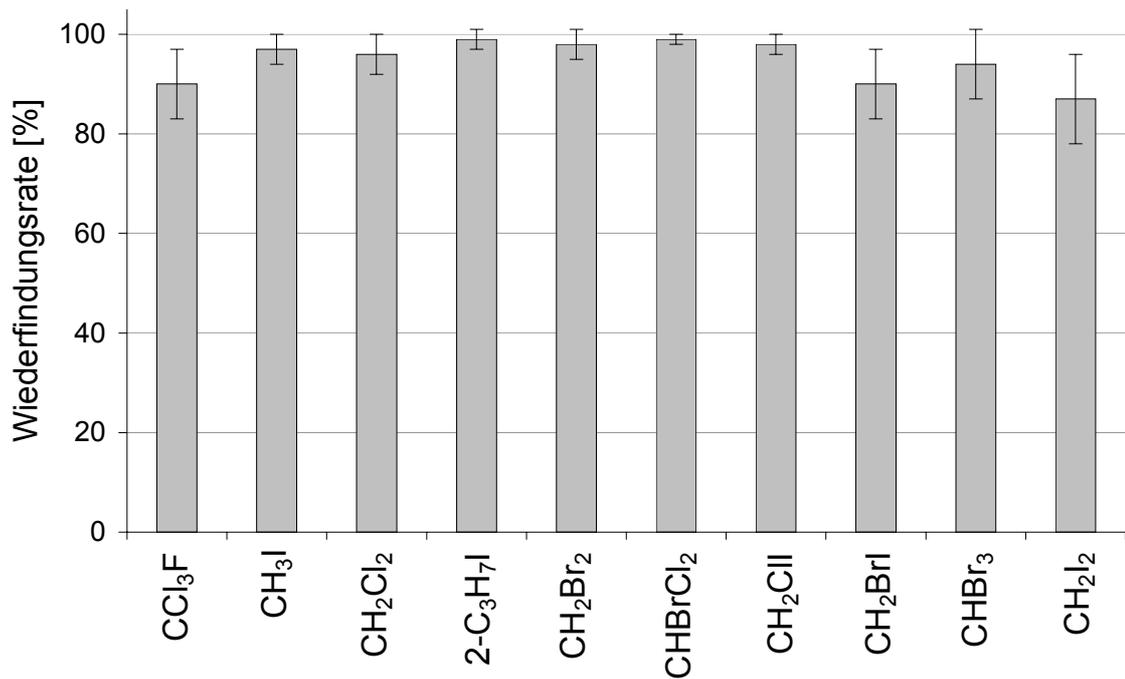


Abb. 31: Wiederfindungsraten (Standardabweichung aus 3 Beprobungen) von LHKW bei Standardaufgabe von 1000 pg pro Substanz auf gemischt-gepackten Adsorptionsröhrchen (Carboxen 1000 und Tenax TA)

An der Nordseeküste (2001) wurden die verschiedenen Adsorptionsmaterialien nochmals anhand Realproben überprüft. Die Resultate stimmten mit den der Laborergebnisse gut überein. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die Abhängigkeit der Adsorptionseffizienz vom Besaugungsfluss betrachtet. Bei der Probenahme von 5 L Luft bei Flussraten von 50 bis 200 mL min<sup>-1</sup> erwies sich ein Besaugungsfluss von 100 mL min<sup>-1</sup> als optimal.

### 3.6.2.6 Einfluss der Luftfeuchtigkeit

Die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit eines Adsorbens ist ein wichtiges Kriterium für die Qualität der anschließenden Thermodesorption. Nimmt das verwendete Material zu viel Wasser auf, kann der Wasserdampf bei der Desorption ein Zufrieren des gekühlten Liners bewirken. Es baut sich ein Druck zwischen Kryofokussierungs- und Desorptionseinheit auf, der zur Beschädigung des gepackten Röhrchens sowie zur Verstopfung der Transferleitung zwischen Thermodesorptionssystem und Kühlfalle durch herausgedrücktes Material führen kann. Bei einem Linervolumen von nur wenigen  $\mu\text{L}$  genügen geringste Wasserspuren, um diesen zu blockieren. Aus der Literatur ist bekannt, dass Tenax TA, Tenax GR und Carboxen 564 vergleichsweise wenig Wasser aufnehmen [233]. Dies konnte durch Luftprobenahmen mit den verschiedenen Materialien an der Nordseeküste im Sommer 2001 bei einer hohen Luftfeuchtigkeit von 70-100 % bestätigt werden. Bei der experimentellen Durchführung ergab sich keine Beeinträchtigung des analytischen Verfahrens durch die Adsorption von Wasserdampf. Da aber die hygroskopischen Materialien wie Carboxen 1000 und Carbosieve SIII benötigt werden, um auch sehr leichtflüchtige LHKW quantitativ zu erfassen, ist eine Trocknung von Luftproben, die bei hoher Luftfeuchtigkeit genommen wurden und vor allem von Wasserproben beim Purge-Prozess (Kap. 3.7.1) erforderlich.

Eine sehr einfache und in vielen Fällen effiziente Methode ist das Trocknen der Probe direkt vor der Analyse mittels eines Gasstroms [234]. Deshalb wurden alle beprobten Röhrchen etwa fünf Minuten lang bei Raumtemperatur mit Stickstoff ( $50\text{-}80\text{ mL min}^{-1}$ ) gespült, wobei der Gasstrom in umgekehrter Besaugungsrichtung strömt, um einen Substanzverlust durch Durchbrechen zu vermeiden. Diese Technik war für alle Luftproben ausreichend, außer sie wurden im Regen genommen. Dann war der Wasseranteil auf dem Adsorptionsmaterial so groß, dass das alleinige Vortrocknen mit einem Stickstoffstrom nicht ausreichte. In diesem Fall musste, wie auch beim Auspurgen der Wasserproben (Kap. 3.7.1), ein Trockenmaterial vor das Adsorptionsmaterial geschaltet werden. Hierzu können anorganische Salze wie  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [148],  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  [235],  $\text{K}_2\text{CO}_3$  [236] oder Nafion-Trockner [152, 237] vor der Probenahme oder vor der Analyse eingesetzt werden. Bei Verwendung von Trockenmaterialien wird jedoch häufig von nichtreproduzierbaren Substanzverlusten und Memoryeffekten berichtet [238]. Ihre Tauglichkeit wurde deshalb über die Wiederfindungsraten von Standardlösungen überprüft (Abb. 32). Von den in der Literatur verwendeten Trockenmaterialien bei der LHKW-Analytik wurde  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  jedoch nicht getestet, da im Zusammenhang mit diesem Material oft von größeren Substanzverlusten berichtet wurde [235, 239].

Zum Test wurden die jeweiligen Trockenmaterialien vor dem Adsorptionsröhrchen befestigt und 1  $\mu\text{L}$  einer Standardlösung ( $50 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ ) plus 50  $\mu\text{L}$  Wasser auf das Röhrchen mittels Stickstoff aufgebracht. Für die Tests von Magnesiumsulfat und Kaliumcarbonat wurden Trockenrohre selbst hergestellt. Ein Glasrohr (Länge 4 cm, Durchmesser 2,5 cm) wurde mit ca. 20 g wasserfreiem Magnesiumsulfat bzw. Kaliumcarbonat befüllt und mit silylierter Glaswolle fixiert. Die getesteten Trocknungsmöglichkeiten waren mit Ausnahme der Vortrocknung mit Gasstrom so effizient, dass nur noch geringste Wasserspuren auf dem Adsorbens waren, die eine Analyse ohne Zufrieren der Kühlfalle problemlos ermöglichten. Bei der Vortrocknung der Probe mit Stickstoff bei Raumtemperatur musste das Wasservolumen bei den Experimenten verringert werden, um eine Messung zu ermöglichen. Bei  $\text{MgSO}_4$  waren deutliche Substanzverluste zu erkennen. Bei Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden lediglich für  $\text{CH}_2\text{ClI}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrI}$  und  $\text{CH}_2\text{I}_2$  geringfügig schlechtere Wiederfindungsraten im Vergleich zu den Analysen ohne Trockenmaterial festgestellt.

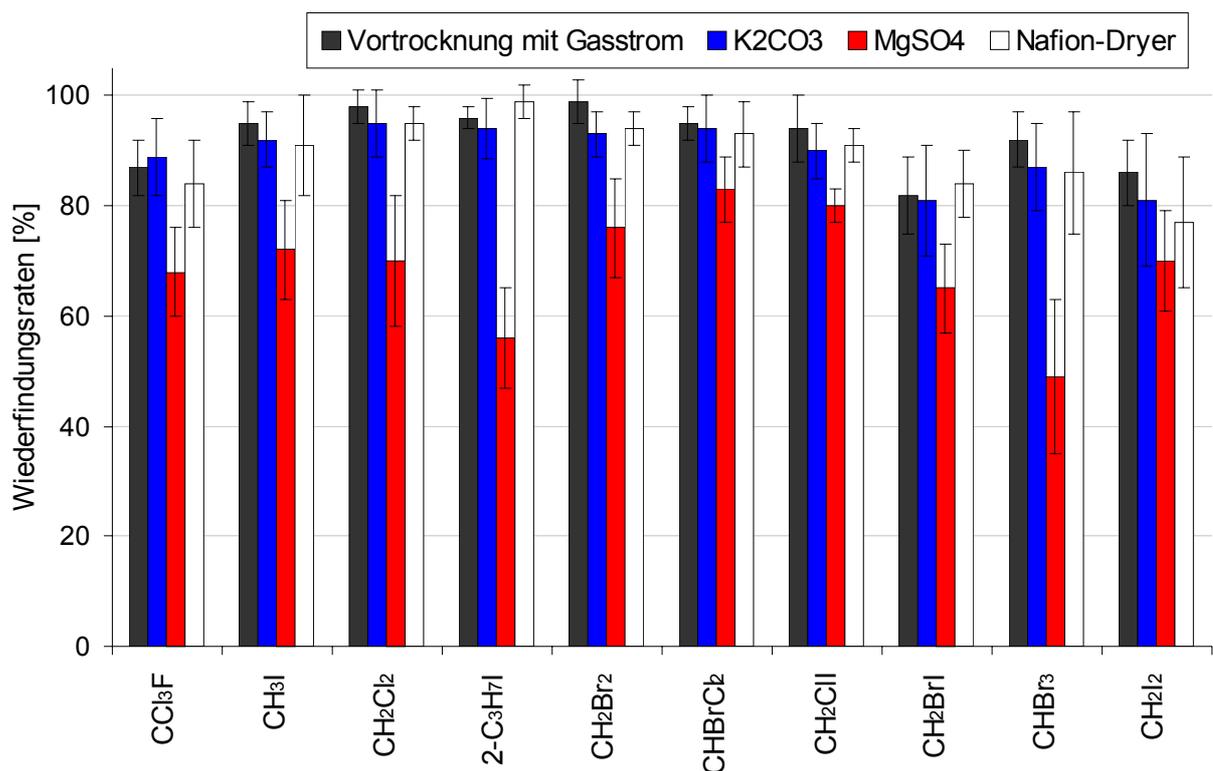


Abb. 32: Wiederfindungsraten bei Verwendung verschiedener Trockenmaterialien

### 3.6.3 Stabilität bei der Probenahme und Lagerung

Die Stabilität der LHKW auf dem Adsorptionsmaterial bei unterschiedlichen Bedingungen wurde mit auf die Röhrchen aufgetragenen Standardlösungen untersucht. Abb. 33 zeigt den Lichteinfluss auf die LHKW. Vor allem die iodierten Substanzen waren nach 3 Tagen bei Tageslicht zu einem großen Anteil photolytisch zersetzt. Bei Aufbewahrung im Kühlschrank und in der Tiefkühltruhe waren die LHKW über einen längeren Zeitraum stabil.

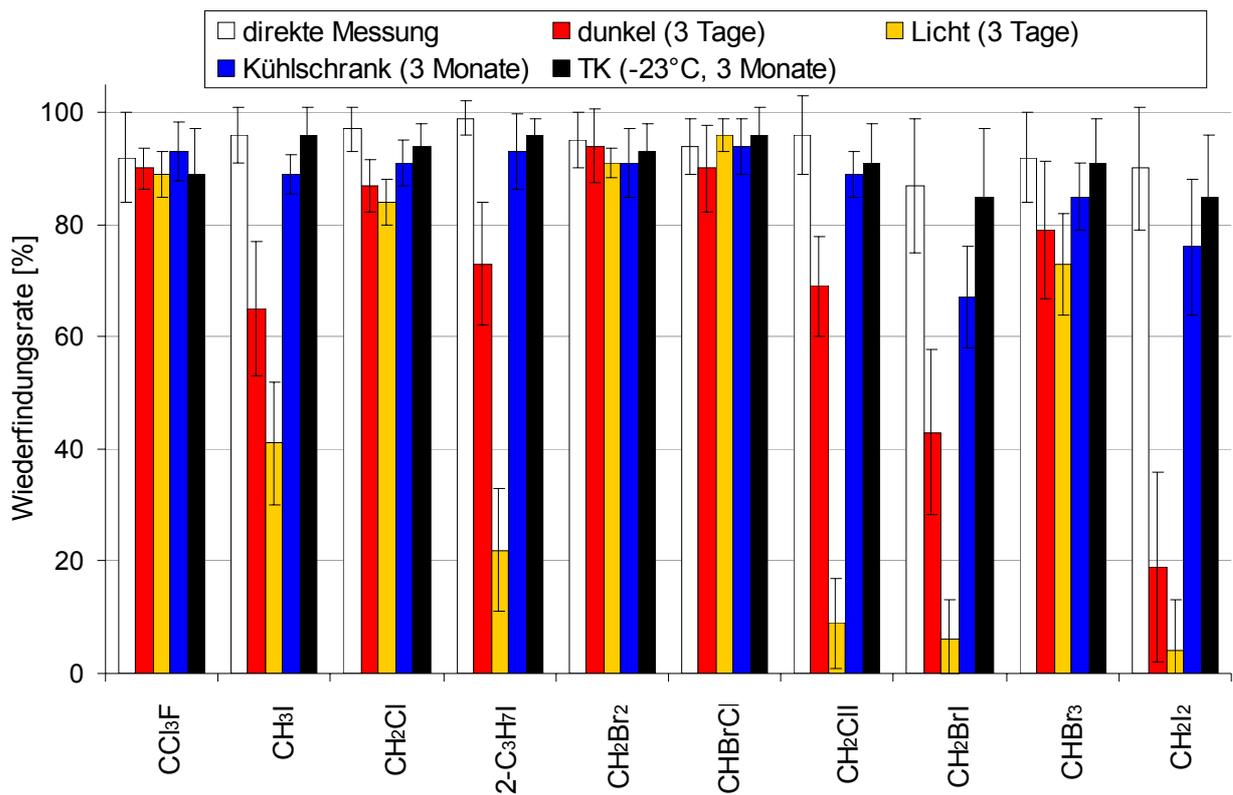


Abb. 33: Wiederfindungsraten der LHKW unter verschiedenen Lagerungsbedingungen

## 3.7 Analyse von LHKW in Wasserproben

### 3.7.1 Die Purge & Trap-Methode

#### 3.7.1.1 Vorgehensweise und Vorteile des Purgens auf Adsorptionsmaterial

In dieser Arbeit wurde die Purge & Trap-Methode routinemäßig für die Analyse von Wasserproben verwendet. Hier werden die flüchtigen Verbindungen kontinuierlich mit einem Inertgas aus der wässrigen Phase ausgegast (engl. purge) und auf einer Falle (eng. Trap) angereichert [240, 241]. Diese Falle kann entweder aus einer Kapillaren, die gekühlt wird [242], oder aus einem Adsorptionsröhrchen [243] bestehen. Nach der Anreicherung werden die Analyten thermisch desorbiert und mit dem Trägergasstrom auf die Kapillarsäule aufgebracht.

Das Purgen auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kapillare hat den Nachteil, dass die Kapillare nach etwa 20-25 min durch Wasserdampf zufriert [244, 245]. Dies geschieht bei einem Gasfluss von größer  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , auch wenn zuvor ein Trockenmittel wie Nafion-Trockner oder Kaliumcarbonat vorgeschaltet worden ist [246]. In diesem Fall muss die Probe mehrfach bei niedrigerem Gasfluss ausgepurgt werden, um die Substanzen quantitativ auszutreiben [244]. Aufgrund dieses Problems wurden in dieser Arbeit ebenso wie zur Luftprobenahme Adsorptionsröhrchen als Fallen verwendet. Mit dieser Methode können sehr große Probenvolumina ausgegast werden, was zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze des Verfahrens führt. Bei dieser Technik ist auch eine platzsparende und vor allem stabile Probenlagerung bis zur Analyse garantiert. Wie in Kap. 3.6.3 anhand Lagerungstests für Luftproben gezeigt werden konnte, können die adsorbierten Proben bei entsprechender Kühlung im Dunkeln über Monate stabil aufbewahrt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Wasserproben ohne Umbau des Analysensystems für Luftproben analysiert werden können.

Beim Auspurgen der leichtflüchtigen Substanzen aus der Wasserprobe wurde der eventuelle Durchbruch von LHKW in Wasserproben unbekannter oder hoher Konzentrationen mit einem in Serie geschalteten zweiten Adsorptionsröhrchen kontrolliert. Im Bedarfsfall wurde auf geringere Probenahmehvolumina übergegangen. Bei Proben unbekannter Konzentration wurde immer ein zweiter Purge-Prozess durchgeführt, um ein quantitatives Ausgasen zu garantieren. Das Purgegefäß und das Adsorptionsröhrchen wurde zum Schutz vor Licht mit Aluminiumfolie eingewickelt.

### 3.7.1.2 Test des Substanzverlusts durch Trockenmaterial

Beim Auspurgen der Wasserproben ist es besonders wichtig, das im Extraktionsgasstrom mitgeführte Wasser vor der Anreicherung der Substanzen zu entfernen, um Probleme bei der nachfolgenden Analyse zu vermeiden. Bereits bei der Trocknung für Luftproben wurden verschiedene Trockenmaterialien getestet (Kap. 3.6.2, Abb. 32). Das mit Kaliumcarbonat gefüllte Trockenrohr musste wie bei der Luftprobenahme häufig (nach fünf Purge-Vorgängen) erneuert werden, um eine ausreichende Trocknung zu gewährleisten und Blindwerteträge so gering wie möglich zu halten. Neben der Trocknung mit Kaliumcarbonat stellte sich der Nafion-Trockner (Perma Pure inc.) für die Wasserproben als geeignet heraus. Der Stickstofffluss der Nafion-Membran wurde auf  $80 \text{ mL min}^{-1}$  eingestellt. Für einen Großteil der Wasserproben wurden  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und der Nafion-Trockner in Serie geschaltet.

### 3.7.1.3 Effizienz des Ausgasverfahrens

Vorraussetzung für die Anwendung eines Purge & Trap-Verfahrens ist ein quantitatives und reproduzierbares Ausgasen sowie Anreichern der Analyten. Um Aussagen über die Genauigkeit der Methode machen zu können, mussten die Wiederfindungsraten der Substanzen bei der Extraktion ermittelt werden. Diese hängen vom Purgefluss, der Purgezeit, dem Probevolumen und der Temperatur der Probe ab.

Für die Optimierungstests und die Erstellung der Kalibriergeraden für Wasserproben wurde Meerwasser mit Standards versetzt und analog den Realproben ausgepurgt und analysiert. Als Wasserprobe wurde bereits ausgepurgtes LHKW-freies Meerwasser verwendet, um möglichst die gleiche Matrix wie bei den eigentlichen Proben einzusetzen.  $1 \mu\text{L}$  eines Standards ( $500 \text{ pg } \mu\text{L}^{-1}$ ) wurde durch ein Septum injiziert und durch Gasfluss in  $100 \text{ mL}$  Wasser eingebracht. Die Standardlösungen wurden in Methanol angesetzt, um eine gute Wasserlöslichkeit und schnelle Verteilung der Substanzen im Wasser zu garantieren.

Ein zu hoher Gasfluss kann zum Durchbruch der Zielverbindungen auf dem Adsorbens führen. Hierbei können bereits adsorbierte Verbindungen wieder von dem Adsorbens gelöst werden. Bei Testmessungen mit Gasflüssen zwischen  $50$  und  $200 \text{ mL min}^{-1}$  war dies lediglich für  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{CCl}_4$  bei einem Fluss von  $200 \text{ mL min}^{-1}$  der Fall (Abb. 34). Um keinen Durchbruch zu riskieren, wurde ein Gasfluss von  $100 \text{ mL min}^{-1}$  verwendet.

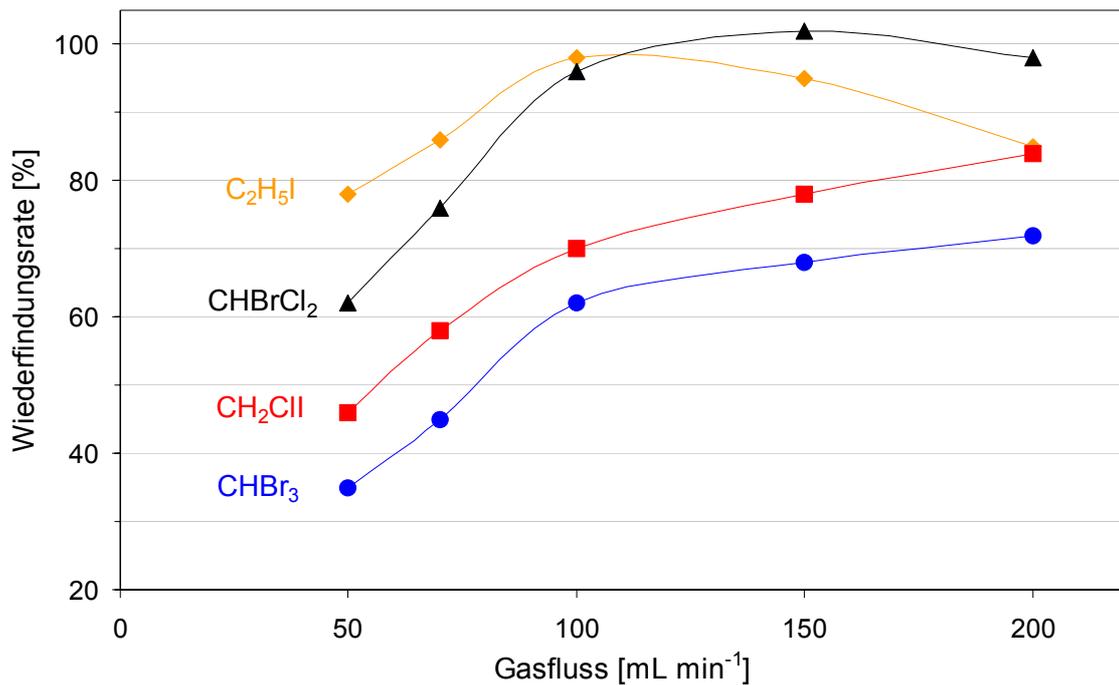


Abb. 34: Abhängigkeit der Wiederfindungsraten vom Purgefluss

Mit zunehmendem Gasfluss verkürzte sich auch die Purgezeit erheblich, was anhand der gesteigerten Wiederfindungsraten innerhalb einer 30-minütigen Purgedauer gezeigt werden konnte. Die optimale Purgezeit hängt neben der Gasflussgeschwindigkeit vom Volumen und der Konzentration der LHKW in der Wasserprobe ab und erhöht sich mit steigendem Volumen. Beim meist verwendeten Volumen von 50-100 mL konnte nach 30 min keine weitere Ausgassteigerung mehr festgestellt werden. Auch ein zweites Auspurgen derselben Probe lieferte in der Regel keine weiteren Substanzen. Zur Sicherheit wurde eine Purgezeit von 40 min gewählt. Lediglich bei den wenigen Proben mit einem Volumen von 500 mL wurde die Purgezeit auf 80 min erhöht.

Die Wiederfindungsraten konnten durch Erhöhung der Wasserbadtemperatur auf 70 °C erheblich gesteigert werden (Abb. 35). Da sich das Aufheizen des Wasserbades auf eine Temperatur von 70 °C als sehr zeitaufwendig herausgestellt hatte, wurde bei 60 °C gearbeitet.

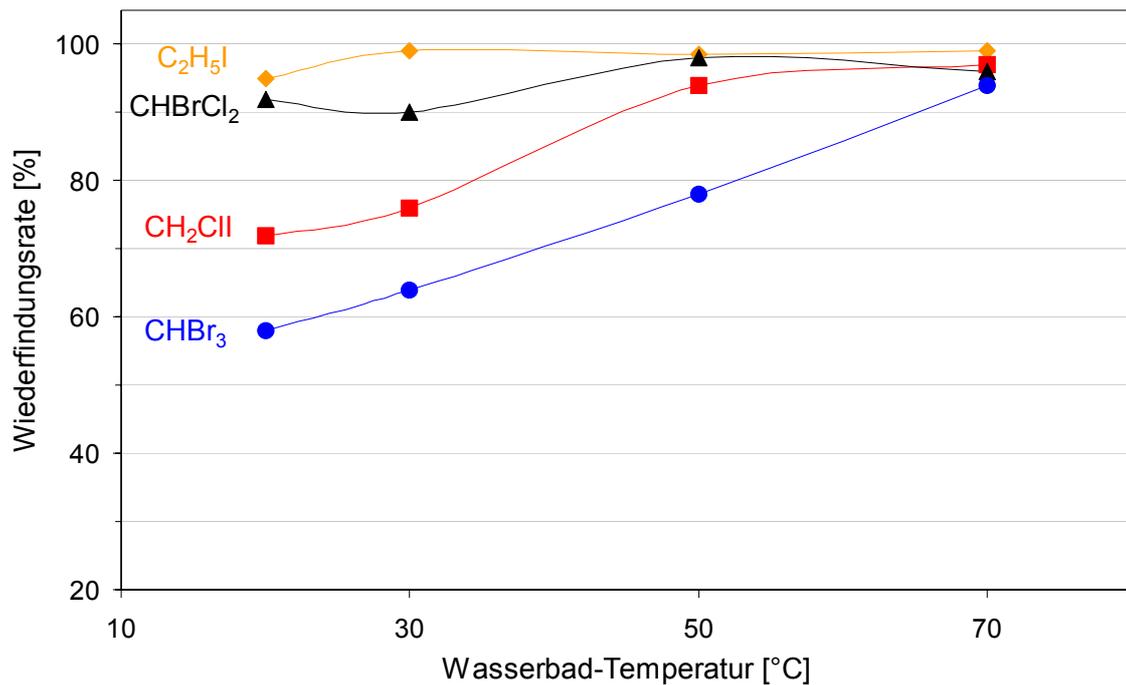


Abb. 35: Abhängigkeit der Wiederfindungsraten von der Wasserbadtemperatur

#### 3.7.1.4 Wiederfindungsraten unter optimierten Bedingungen

Die in Tab. 18 aufgelisteten Wiederfindungsraten, die durch Vergleich mit direkt injizierten Standardlösungen ermittelt wurden, wiesen bei optimierten Bedingungen (Wasserbadtemperatur 60 °C, Gasfluss 100 mL min<sup>-1</sup>, Purgedauer 40 min) und vollständigem Auspurgen nicht konstant 100 % auf. Dies liegt an der unvollständigen Desorption der Substanzen vom Adsorptionsmaterial. Zum Vergleich sind in Tab. 18 die durch Direktaufgabe der Standardlösung auf das Adsorptionsmaterial ermittelten Wiederfindungsraten aus Kap. 3.6.2 (Abb. 31) angegeben. Hieraus wird ersichtlich, dass die Purgeneffizienz im Rahmen des Fehlerbereichs bei ungefähr 100 % liegt. Die mittels des Purgeverfahrens erstellten Kalibriergeraden wiesen auch dieselben Steigungen und ebenso gute Korrelationskoeffizienten auf wie die Geraden, die mittels Direktinjektion von Standardlösungen auf das Röhrchen für die Luftproben erstellt wurden. Aus diesem Grund konnten die Kalibriergeraden der Luftproben auch für die Wasserproben mitbenutzt werden, da in diesen der Fehler der unvollständigen Desorption miteinbezogen ist. Dies bedeutet eine enorme Zeitersparnis. Lediglich für die schwer auszupurgenden Substanzen wie CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> und CHBr<sub>3</sub> wurde eine niedrigere Steigung aufgrund der geringeren Wiederfindungsraten festgestellt. Dieser Unterschied wurde mittels eines Faktors korrigiert.

Tab. 18: Wiederfindungsraten des Gesamtprozesses mit RSD (6 Versuche) von LHKW-Standard mit 500 pg pro Substanz in 100 mL Wasser und der Direktinjektion

	Gesamt- prozess [%]	Direkt- injektion [%]		Gesamt- prozess [%]	Direkt- injektion [%]
CCl <sub>3</sub> F	93 ± 6	90 ± 7	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	94 ± 6	98 ± 3
CH <sub>3</sub> I	96 ± 4	97 ± 3	CHBrCl <sub>2</sub>	95 ± 4	99 ± 1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	97 ± 1	97 ± 3	CH <sub>2</sub> ClI	95 ± 3	98 ± 2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	97 ± 6	96 ± 4	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	99 ± 2	98 ± 2
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	98 ± 4	99 ± 2	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	95 ± 4	96 ± 2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	98 ± 3	99 ± 2	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	98 ± 4	96 ± 5
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	96 ± 3	97 ± 3	CHBr <sub>2</sub> Cl	95 ± 3	95 ± 4
CH <sub>2</sub> BrCl	97 ± 3	98 ± 1	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	96 ± 3	98 ± 2
CHCl <sub>3</sub>	93 ± 6	96 ± 3	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	95 ± 2	95 ± 4
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	89 ± 5	93 ± 5	CH <sub>2</sub> BrI	87 ± 7	90 ± 7
CCl <sub>4</sub>	97 ± 1	98 ± 2	CHBr <sub>3</sub>	88 ± 4	94 ± 7
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	94 ± 4	95 ± 3	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	75 ± 8	87 ± 9

### 3.7.2 Stir bar sorptive extraction (SBSE)

#### 3.7.2.1 Funktionsweise und Vorteile der SBSE

Neben der Purge & Trap-Methode findet zur Analyse von LHKW in Wasserproben hauptsächlich die Festphasenmikroextraktion SPME (solid phase micro extraction) Anwendung [247, 248]. Hier diffundieren die Substanzen in eine dünne Faser aus Sorbensmaterial. Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung wird die Faser in den heißen Injektor des GC eingeführt und die Substanzen desorbiert [249]. Eine neu entwickelte Sonderform der SPME ist die SBSE (stir bar sorptive extraction), bei der die Substanzen mittels eines mit Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichteten Magnetrührstäbchens extrahiert und anschließend thermodesorbiert werden (Abb. 36).

Der wesentliche Vorteil des sogenannten Twisters (Gerstel, Mühlheim) ist sein mit 20-500  $\mu\text{L}$  im Vergleich zur SPME-Faser (0,5  $\mu\text{L}$ ) extrem großes PDMS-Volumen. Laut Hersteller hat der Twister deshalb eine um bis zu 1000-fach höhere Kapazität als die SPME [250]. Eine vollständige Extraktion soll auch für Substanzen mit einem kleinen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{ow}$  von 100 möglich sein, was bei der SPME aufgrund des zu geringen Faservolumens nicht erreicht werden konnte. In dieser Arbeit wurde deshalb das vielversprechende SBSE-Verfahren zur Analyse von LHKW ( $K_{ow}$  20-1000) in Wasserproben getestet und mit dem bereits erfolgreich optimierten Purge & Trap-Verfahren verglichen.



Abb. 36: Twister

Die Vorteile der SBSE:

- bis zu 1000-fach höhere Kapazität als die SPME
- einfache Probenvorbereitung
- keine Adsorption von Wasser oder Lösungsmittel
- Twister ist wiederverwendbar
- Es werden nur geringe Probevolumina (5-10 mL) benötigt, es können aber um die Nachweisempfindlichkeit zu steigern, bis zu 100 mL verwendet werden.

### 3.7.2.2 Durchführung

Twister stehen in verschiedenen Größen und Schichtdicken zur Verfügung. Für Proben von 1-50 mL sind 10 mm lange, für 100-250 mL 20 mm lange Rührstäbchen vorgesehen. In dieser Arbeit wurden aufgrund der geringen  $K_{ow}$ -Werte der LHKW nur Twister mit der höchsten Sorptionskapazität, nämlich einer Schichtdicke von 1 mm und einer Länge von 20 mm getestet. Zur Probenextraktion wurde der Twister in die Wasserprobe (20-100 mL) gegeben, luftdicht verschlossen und 30-90 min lang bei einer Geschwindigkeit von 1000 rpm gerührt. Der Headspace-Bereich wurde auf ein Minimum reduziert, um eine mögliche Anreicherung der Substanzen in der Gasphase über der Wasserphase zu vermeiden. Zum Schutz vor Sonnenlicht wurde das Probengefäß während des Extraktionsvorgangs abgedunkelt. Nach der Extraktion wurde der Twister zur Analyse in ein leeres Adsorptionsröhrchen eingeführt und 10 min lang bei 300 °C desorbiert. Bei diesen Desorptionseinstellungen war eine vollständige Ablösung der Substanzen vom Twister gegeben. Bei einer niedrigeren Desorptionstemperatur von 200 °C konnten bei einer zweiten Desorption des Twisters noch Analyten detektiert werden. Vor allem höhermolekulare Verbindungen wie Tribrommethan und Dibromchlormethan wurden bei 200 °C nicht quantitativ desorbiert, weshalb Desorptionstemperaturen von 300 °C für die weiteren Messungen verwendet wurden.

### 3.7.2.3 Quantifizierung

Zum Test, ob eine vollständige Extraktion der LHKW aus der Wasserprobe möglich ist, wurden je 50  $\mu\text{L}$  einer 5  $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$  methanolischen Standardlösung zu 50 mL Wasser gegeben und unterschiedlich lange gerührt. Der Einfluss von Methanol soll laut Literatur die sorptive Extraktion nicht negativ beeinflussen, es wird sogar die Zugabe von MeOH beschrieben, um eine Adsorption der LHKW an der Glaswand zu vermeiden [250]. Abb. 37 zeigt die Abhängigkeit der Signalintensität einiger LHKW von der Extraktionszeit. Für die leichtflüchtigeren Substanzen wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  war nach 60 min keine weitere Extraktion mehr feststellbar (Abb. 37). Bei den höhersiedenden Substanzen wie  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$  oder  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$  war dies auch nach 120 min noch nicht der Fall.

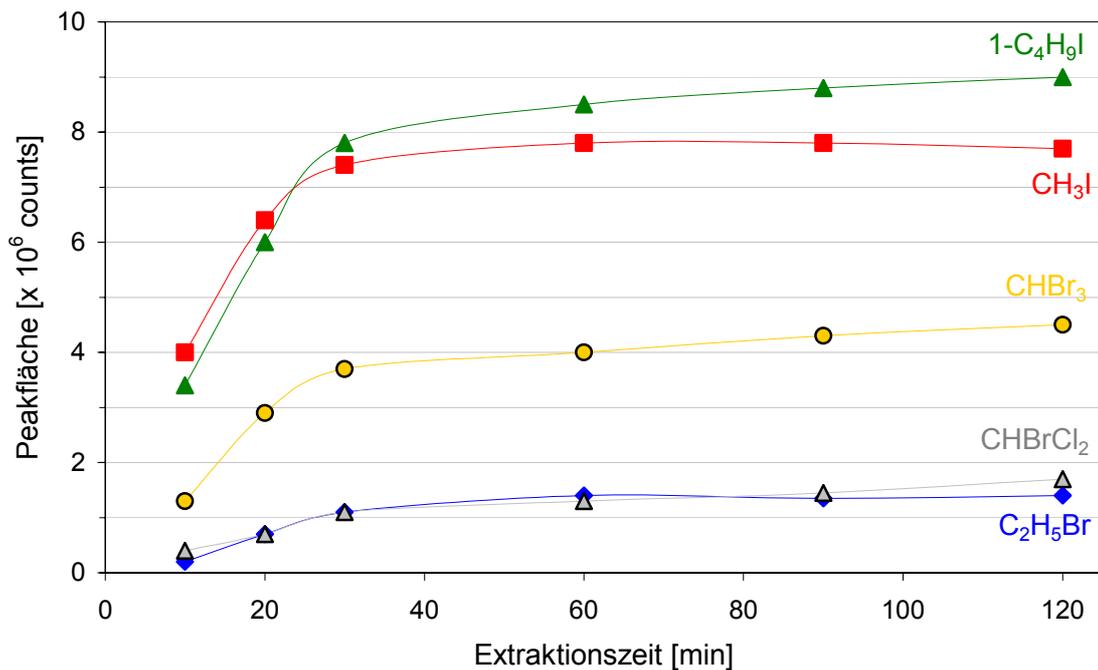


Abb. 37: ICPMS-Messungen zur Gleichgewichtseinstellung von LHKW mit der Twister-Technik

Da eine vollständige Extraktion mit einem einzigen Twister-Prozess nicht möglich war, musste die Probe mehrfach hintereinander mit verschiedenen Twistern behandelt werden, bis auf dem jeweiligen Twister keine Substanzen mehr zu finden waren. Bei einer Konzentration von 250 pg in 50 mL waren nach dem zweiten Twister-Prozess nur noch geringste Spuren an LHKW detektiert worden, nach dem dritten wurden keine LHKW mehr gefunden. Die Wiederfindungsraten sind als Summe aus zwei Twister-Prozessen in Tab. 19 angegeben und bezogen auf die Direktinjektion der Standardlösung über den Split-Splitless-Injektor auf die Kapillarsäule. Die Wiederfindungsraten für die SBSE-Technik sind deutlich niedriger als bei der optimierten Purge & Trap-Methode (Tab. 19). Die Kalibriergeraden ergaben Korrelationen, bei denen der Korrelationskoeffizient besser als 0,91 war. Eine Quantifizierung ist möglich, allerdings mit höherem Fehler als bei der Purge & Trap-Methode. Die relative Standardabweichung lag bei der Twister-Technik bei 2-19 %, bei der Purge & Trap-Methode unter 10 %. Der Zeitaufwand mit dieser Technik der quantitativen Extraktion ist extrem hoch. Jeder Twister-Prozess dauert 60 min, dieser muss mindestens zweimal durchgeführt werden. Dazu kommen noch die Analysenzeiten und das aufwendige Addieren der Konzentrationen aus den zwei Extraktionsprozessen.

Diese Probleme der unvollständigen Extraktion und des hohen Zeitaufwands wurden auch in der Literatur für die SPME-Technik von LHKW beschrieben [251]. Deshalb entwickelten Ai et al. ein dynamisches Modell für die SPME-Technik, bei dem der Gehalt der auf dem SPME-Material angereicherten Substanzen proportional zur Anfangskonzentration der Probe ist, wenn die Rührgeschwindigkeit und die Extraktionszeit exakt gleich bleiben [252]. Somit ist eine Quantifizierung auch ohne eine vollständige Extraktion möglich. Dieses Prinzip sollte auch auf die PDMS-Technik anwendbar sein. Zum Test wurden wieder je 50  $\mu\text{L}$  einer 5  $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$  methanolischen Standardlösung zu 50 mL Wasser gegeben. Die zuvor eingesetzte Rührzeit von 60 min wurde auf 30 min verkürzt. Die Ergebnisse bei 4 Parallelversuchen waren mit einer relativen Standardabweichung bis zu 45 % sehr unreproduzierbar. Eine Quantifizierung von LHKW in Meerwasserproben ist mit dieser Technik deshalb nicht möglich.

Tab. 19: Wiederfindungsraten aus der Summe von zwei Twister-Prozessen für n=4 Versuche bei einer Extraktionszeit von je 60 min (Standard von 250 pg pro Substanz in 50 mL)

	Wiederfindungs- rate [%]		Wiederfindungs- rate [%]
$\text{CCl}_3\text{F}$	$93 \pm 6$	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	$82 \pm 15$
$\text{CH}_3\text{I}$	$65 \pm 14$	$\text{CHBrCl}_2$	$77 \pm 6$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$74 \pm 19$	$\text{CH}_2\text{ClI}$	$85 \pm 10$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$73 \pm 13$	$1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	$82 \pm 5$
$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$63 \pm 6$	$2\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	$69 \pm 5$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	$89 \pm 9$	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	$78 \pm 7$
$1\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	$90 \pm 6$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$93 \pm 5$
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	$76 \pm 6$	$1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$	$95 \pm 3$
$\text{CHCl}_3$	$84 \pm 5$	$1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$91 \pm 4$
$\text{CH}_3\text{CCl}_3$	$93 \pm 6$	$\text{CH}_2\text{BrI}$	$78 \pm 5$
$\text{CCl}_4$	$92 \pm 9$	$\text{CHBr}_3$	$85 \pm 2$
$2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	$94 \pm 4$	$\text{CH}_2\text{I}_2$	$85 \pm 3$

### **3.8 Synthese isotoopenmarkierter Iodspezies zur Quantifizierung mittels massenspektrometrischer Isotoopenverdünnungsanalyse (MSIVA)**

#### **3.8.1 Prinzip der MSIVA**

Die Richtigkeit der Ergebnisse stellt ein nicht zu unterschätzendes Problem dar. Wie auch in dieser Arbeit gezeigt wurde, treten bei den bisher verwendeten Methoden zur Quantifizierung von LHKW in Luft- und Wasserproben Probleme auf. Trotz sorgfältiger Kalibrierung kann dennoch ein zuverlässiges Ergebnis nicht garantiert werden. Ein Verfahren, das häufig in der ICPMS angewandt wird und zu den sogenannten „definitiven“ Methoden gehört, ist die massenspektrometrische Isotoopenverdünnungsanalyse (MSIVA). Sie ist als eine der genauesten Methoden der Elementspurenanalyse anerkannt, da bei ihrer Verwendung Ergebnisse hoher Richtigkeit erzielt werden können [253]. Voraussetzung für die Anwendung der MSIVA ist die Existenz von mindestens zwei stabilen oder quasistabilen Isotoopen des zu untersuchenden Elements. Um mit der MSIVA eine Speziesanalyse durchführen zu können, müssen vor allem folgende Bedingungen erfüllt sein [254]:

- Es muss ein Indikator verfügbar sein, der das Element in der gleichen chemischen Form wie die zu bestimmende Spezies enthält bzw. die Spezies oder der Indikator müssen in eine gemeinsame chemische Form überführt werden.
- Zwischen den verschiedenen Elementspezies darf während der gesamten Probenaufarbeitung bis zum Zeitpunkt der vollständigen Speziestrennung kein Isotopenaustausch stattfinden.
- Da das eingesetzte ICP-Massenspektrometer nicht spezies-spezifisch detektiert, ist vor der Ionisation der Spezies eine vollständige Trennung notwendig. Es ist nicht erforderlich, die isotoopenverdünnte Spezies quantitativ zu isolieren.

Das Prinzip der MSIVA beruht darauf, dass zu einer exakt eingewogenen Probemenge (mit in der Regel natürlicher Isotopenzusammensetzung und unbekannter Konzentration) eine genau eingewogene Menge eines sogenannten Indikators mit bekannter, nicht natürlicher Isotopenzusammensetzung und bekannter Konzentration gegeben wird. Entscheidender Schritt ist nun die vollständige Vermischung von Probe und Indikator, wobei sich ein neues Isotopenverhältnis einstellt, das sowohl von dem der Probe als auch von dem des Indikators abweicht. Aus dem im Massenspektrometer gemessenen, neu eingestellten Isotopenverhältnis lässt sich der Gehalt des zu bestimmenden Elements in der Probe berechnen. Ausführlicheres kann unter [253, 254] nachgelesen werden.

Die Tatsache, dass bei der MSIVA ausschließlich Isotopenverhältnisse bestimmt werden müssen, bietet den Vorteil, dass eine quantitative oder reproduzierbare Isolierung des isotopenverdünnten Elements nicht erforderlich ist. Substanzverluste wirken sich nicht auf das Analyseergebnis aus. Matrixeinflüsse spielen bei der Isotopenverdünnungsanalyse nur eine geringe Rolle. Gerade bei der LHKW-Analytik, wo die Analysen durch die Thermodesorption nur einmal gemessen werden können und bei der Probenvorbereitung Substanzverluste durch unvollständige Desorption Probleme bereiten können, wäre der Einsatz der MSIVA eine elegante Möglichkeit für eine richtige Quantifizierung.

### 3.8.2 Synthese isotope markierter Iodverbindungen

Eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer MSIVA ist die Verfügbarkeit eines geeigneten Indikators. Im Falle der spezies-spezifischen MSIVA für die Bestimmung von iodierten Verbindung sind keine entsprechenden Indikatoren kommerziell erhältlich und mussten deshalb selbst hergestellt werden. Iod kommt in der Natur monoisotopisch als  $^{127}\text{I}$  vor. Es sind weitere 24 künstliche Isotope bekannt [255]. Die meisten Iodisotope, die durch die Kerntechnik freigesetzt werden, zerfallen in wenigen Tagen. Bei  $^{129}\text{I}$  hingegen beträgt die Halbwertszeit  $1,57 \cdot 10^7$  Jahre [256]. Für diese Arbeit kommen deshalb nur auf dem langlebigen Isotop  $^{129}\text{I}$  angereicherte leichtflüchtige iodierte Kohlenwasserstoffe in Frage. Für die Synthese der Indikatoren stand eine aus  $\text{K}^{129}\text{I}$  hergestellte, wässrige  $^{129}\text{I}$ -markierte Iodid-Lösung ( $13 \text{ mg L}^{-1}$ ) zur Verfügung.

Für die Synthese von  $\text{C}_2\text{H}_5^{129}\text{I}$  wurden 10 mg Natriumtetraethylborat ( $\text{NaBEt}_4$ ) in 100  $\mu\text{L}$  MQ-Wasser unter Argonatmosphäre in kleinvolumige GC-Gläschen eingewogen. Diese  $\text{NaBEt}_4$ -Lösung wurde zu 1 mL  $^{129}\text{I}$ -markierter Iodid-Lösung gegeben und mit 100  $\mu\text{L}$  eines  $4 \text{ mol L}^{-1}$  Essigsäure/Acetatpuffers der pH-Wert auf 5 eingestellt. Eine Reaktionsdauer von 20 min reichte aus, um eine vollständige Reaktion zu erhalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde  $\text{C}_2\text{H}_5^{129}\text{I}$  mit 1 mL Nonan oder Heptan 1 h lang extrahiert. Die Synthese von  $\text{C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$  erfolgte mit Natriumtetrapropylborat ( $\text{NaBPr}_4$ ) unter identischen Reaktionsbedingungen. Der Vorteil dieser Synthese ist, dass sie extrem einfach ist und in kleinstem Maßstab mit bereits verdünnten wässrigen Lösungen mit einer akzeptablen Ausbeute funktioniert und nur einen minimalen Zeitaufwand von insgesamt weniger als zwei Stunden erfordert. Abb. 38 zeigt das Schema der Synthese.

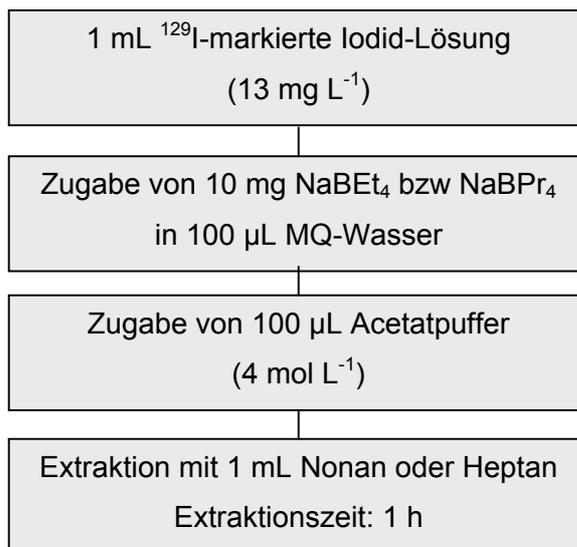


Abb. 38: Synthese von isotopenmarkiertem C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>129</sup>I bzw. 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>129</sup>I und 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>129</sup>I

Die extrahierten isotopenmarkierten Lösungen wurden verdünnt und die Reinheit des synthetisierten C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>129</sup>I- und C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>129</sup>I-Indikators mit Messungen am GC-ECD-ICPMS überprüft. Zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse und des Gehalts der Indikatoren wurden die Lösungen jeweils fünfmal gemessen. Der Gehalt wurde über Vergleich der Standardlösung einer C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>127</sup>I- bzw. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>129</sup>I-Lösung bekannter Konzentration ermittelt. Für die Synthese von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>129</sup>I konnte eine Extraktionsausbeute von 56 % für die Extraktion mit Nonan und 37 % für die Extraktion mit Heptan erzielt werden. Bei der Propylierung wurden bei der Extraktion mit Nonan 53 % 2-Iodpropan und 8 % 1-Iodpropan erhalten und bei der Extraktion mit Heptan 25 % 2-Iodpropan sowie 4 % 1-Iodpropan. Ohne Acetatpuffer fand weder eine Ethylierung noch eine Propylierung der <sup>129</sup>I-markierten Iodid-Lösung statt. In Abb. 39 a und 39 b sind die ICPMS-Chromatogramme der beiden Iodisotope nach erfolgter Ethylierung und Propylierung dargestellt. 6 Messungen der jeweiligen Alkylierungsprobe ergab ein Isotopenverhältnis für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I von 5,4 ± 0,1, für 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I von 5,3 ± 0,3 und für 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I von 5,4 ± 0,2.

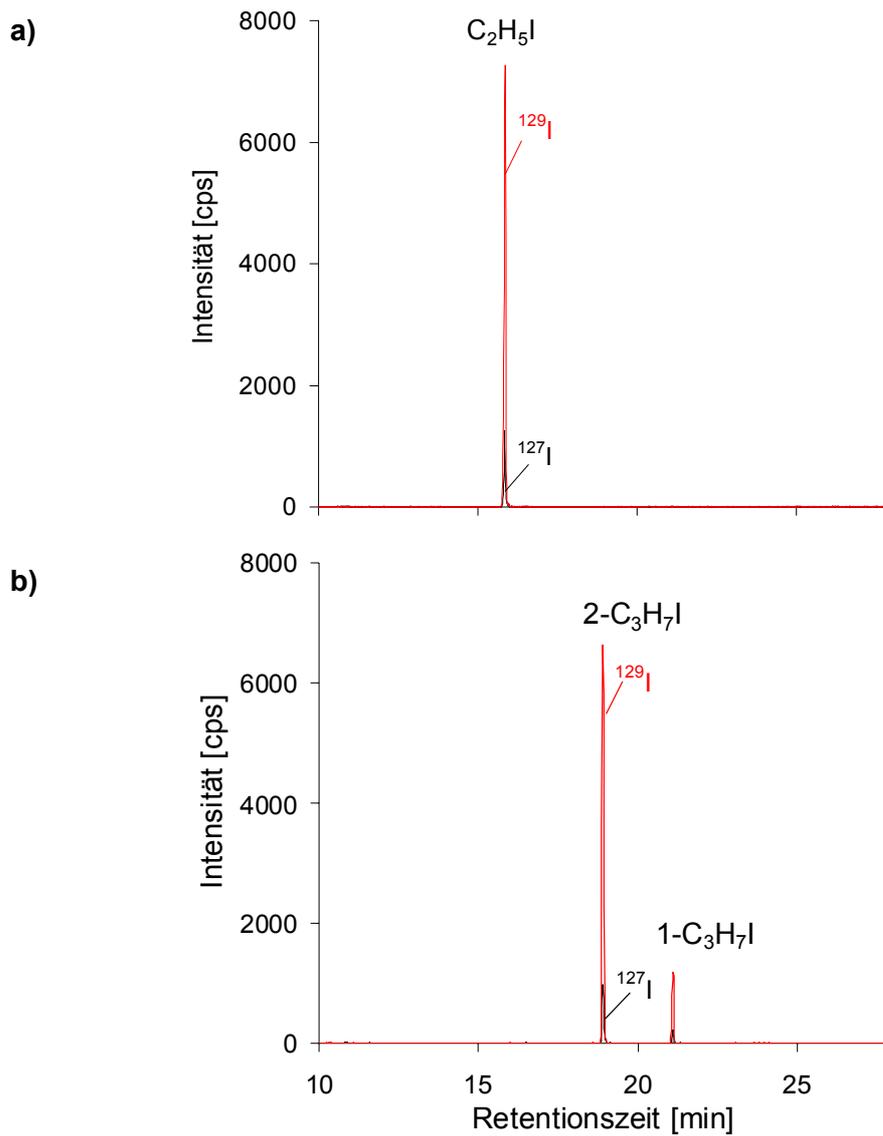


Abb. 39: ICPMS-Chromatogramme der beiden Iodisotope des Indikators nach erfolgter Ethylierung (a) bzw. Propylierung (b)

## 4 Ergebnisse der Probenahme an der Nordseeküste

### 4.1 Ziele der Messkampagnen im Rahmen des ReHaTrop/AFOHAL-Projektes

Wie in der Einleitung und Aufgabenstellung (Kap. 1.1 u. 1.2) geschildert, ist es das Ziel des AFO2000-Teilprojektes ReHaTrop/AFOHAL (**Reaktive Halogene** in der **Troposphäre** bzw. **Atmosphärenforschung Halogene**), die Quellen und Konzentrationen reaktiver Halogenverbindungen in der Troposphäre sowie ihre Wechselwirkung mit anderen atmosphärischen Spurenstoffen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden gemeinsame Messkampagnen an drei repräsentativen Orten geplant. Neben der Deutschen Nordseeküste im Frühjahr 2002 stehen Kampagnen im Mai/Juni 2003 an der französischen Atlantikküste (Bretagne) sowie der Arktis (2004) auf dem Programm, um insgesamt charakteristische Daten für unsere mittleren Breiten bzw. für einen Teil der nördlichen Halbkugel zu erhalten.

Bei den jeweiligen Messkampagnen sollen zum einen die leichtflüchtigen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffe als Vorläufersubstanzen der reaktiven Halogenoxide untersucht werden, was Aufgabe dieser Arbeit ist. Die Arbeitsgruppe von Platt am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg ist für die Messung der Halogenoxide BrO und IO mittels differentieller optischer Absorptions-Spektroskopie (DOAS) verantwortlich. Die Gruppe von Andrae vom MPIC-Mainz ist für Messungen von DMS und DMSO zuständig. Während des gesamten Kampagnenzeitraums sollen die Einflüsse der Ozonkonzentration, von NO und NO<sub>2</sub> sowie diejenigen der Wetterparameter auf die Spurenstoffe mitbestimmt werden. Hierbei sollen Untersuchungen in Abhängigkeit vom Lichteinfluss durch Tag- und Nachtmessungen, der Windstärke und Windrichtung gemacht werden. Die Feldexperimente sind an Küstenregionen geplant, da infolge des dortigen Auftretens von LHKW-Produzenten wie Makroalgen, Phytoplankton und Bakterien eine erhöhte Bioproduktion der Verbindungen in diesen Gebieten zu erwarten ist. Vor allem im Frühjahr ist die Bioproduktion erhöht, weshalb diese Jahreszeit für die Feldexperimente sehr geeignet ist. Die resultierenden Daten der Feldmessungen sollen letztendlich zusammen mit kinetischen und mechanistischen Informationen aus Labormessungen (J. Crowley, MPCIMainz; I. Barnes, Wuppertal; C. Zetsch, Bayreuth) in ein globales Chemie-Transport-Modell eingebunden werden und zu einer realistischen Abschätzung der Signifikanz der Einflüsse von LHKW und Halogenoxiden auf die Ozonbildung und Oxidationskapazität der Atmosphäre beitragen. Für die Modellierungen dieses Projektes ist die Gruppe Sander vom MPCIMainz verantwortlich. Die Arbeiten der anderen Gruppen sind jedoch noch nicht so weit gediehen, dass bereits im Rahmen dieser Arbeit über ein globales Modell oder Teile davon berichtet werden kann.

Ziele der Feldexperimente an der Nordseeküste für diese Arbeit waren vor allem folgende Punkte:

- Bestimmung der LHKW-Konzentrationen in Wasser und Atmosphäre
- Identifizierung der biogenen Quellen der LHKW
- Fingerprints der LHKW in Abhängigkeit von Makroalgenarten
- Abhängigkeit verschiedener meteorologischer Einflüsse wie Temperatur, Sonneneinstrahlung und Wind auf die biogene Produktion von LHKW
- Bestimmung des Transfers zwischen Ozean und Atmosphäre
- Mögliche Korrelation der LHKW-Konzentrationen mit IO, DMS und DMSO

Da die zuerst für Herbst 2001 geplante Messkampagne an der Nordseeküste aufgrund technischer Probleme der anderen Gruppenteilnehmer auf das Frühjahr 2002 verschoben wurde, wurden im Rahmen dieser Arbeit dennoch im August 2001 Testmessungen vor Ort durchgeführt, um bereits vorab die optimalen Probevolumina und Bedingungen zu ermitteln. (Anmerkung: Wenn von „Kampagne“ gesprochen wird, sind immer die gemeinsam im Rahmen des ReHaTrop/AFOHAL-Projektes durchgeführten Feldmessungen im Frühjahr 2002 gemeint.)

## **4.2 Der Probenahmeort: Dagebüll an der Deutschen Nordseeküste**

### **4.2.1 Hydrographie und Meteorologie der Nordsee**

Die Nordsee, eine flache Bucht des Atlantiks mit einem Wattenmeer, steht stark unter dem Einfluss der Gezeiten. Ein fast ungehinderter Wasseraustausch mit dem offenen Atlantik findet durch die Zugänge Englischer Kanal und besonders durch den nicht von Landmassen abgeschirmten nördlichen Teil der Nordsee statt. So weist die Nordsee in weiten Teilen ozeanische Temperaturen- und Salzbedingungen auf. Einige große Flüsse und die Ostsee mit ihrem bedeutenden Süßwassereinzugsgebiet sorgen für eine küstennahe Aussüßung des Meerwassers in der südlichen und östlichen Nordsee. Eine Schichtung der Wassermassen kann sich im Sommer nur in der zentralen und nördlichen Nordsee ausbilden. In der südlichen Nordsee liefern starke Tidenströme die notwendige Energie für eine gute Durchmischung der Wassersäule. Die vom Wind übertragene Energie spielt hier eine untergeordnete Rolle. Die Nordsee stellt als nährstoffreiches, flaches Küstengewässer einen besonders guten Lebensraum für Algen dar. Dies lässt eine hohe biogene Produktion für LHKW erwarten.

#### 4.2.2 Probenahmestellen und Makroalgenvorkommen

Der Probenahmeort Dagebüll (55,4° N; 8,41° O) liegt nur einige km weit von der dänischen Grenze entfernt, in Höhe der Insel Föhr. Es wurden an sechs verschiedenen Stellen mit unterschiedlichem Algenvorkommen die Luft- und Wasserproben genommen. Die Probenahmestellen sind in Abb. 40 eingezeichnet.

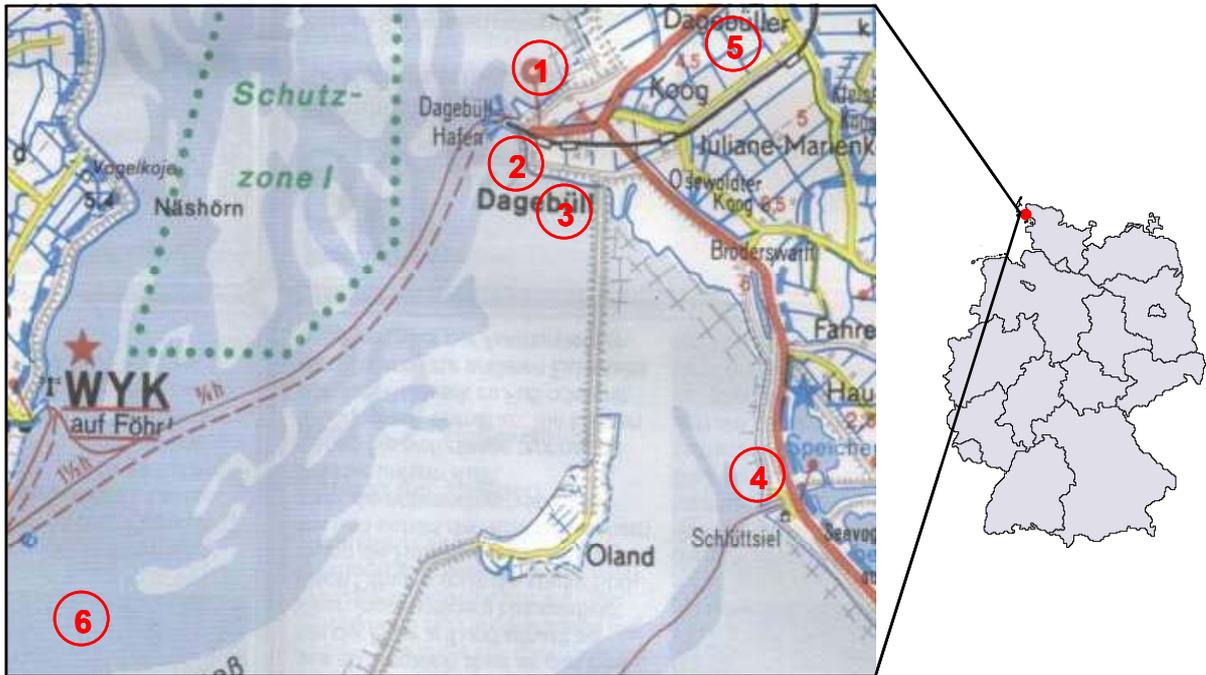


Abb. 40: Dagebüll mit eingezeichneten Probenahmestellen

(1: Dagebüll Hafen, 2: Messcontainer, 3: Lorendamm, 4: Schlüttsiel, 5: Landesinnere, 6: Nordsee)

An der Probenahmestelle 1 wurden im August 2001 die Wasser- und Luftproben gesammelt. Sie liegt auf der Ostseite des Dagebüllers Hafens und zeichnete sich durch starkes, flächendeckendes Grünalgenvorkommen von *Ulva lactuca* und vereinzelt von *Enteromorpha compressa* sowie der Braunalge *Fucus vesiculosus* aus. Allerdings waren an dieser Stelle im Jahr 2002 so gut wie keine Algen mehr vorhanden. Dies lag allem Anschein nach an Aufräumarbeiten des Küstenabschnittes, da dieser Teil im Jahr 2001 neu fertiggestellt wurde und im Jahr 2002 von den dort wachsenden nicht-saisonalen Braunalgen gesäubert worden war. An den Stellen 2-6 wurden während der Kampagne 2002 Proben genommen. Stelle 2 liegt südwestlich vom Hafen, direkt unterhalb des Messcontainers, von wo aus die DOAS-Messungen für IO und BrO sowie die Messungen von DMS und DMSO des MPI-Mainz gemacht wurden. Hier wuchsen keine Makroalgen. Da an dem vorgesehenen Probenahme-

ort 2 keine Makroalgen vorhanden waren, der direkte Einfluss der Algen auf die LHKW-Konzentrationen jedoch untersucht werden sollte, wurden an weiteren Stellen Proben genommen. Die Stelle 3, Lorendamm, mit reinem Grünalgenvorkommen (*Ulva lactuca* und *Enteromorpha compressa*) befindet sich ca. 500 m südwestlich von Stelle 2. Die Grünalgen lagen hier jedoch selten frei, da an dieser Stelle der Gezeiteneinfluss wenig intensiv war. Die Probenahmestelle 4 ist ca. 3 km weit von Stelle 1 entfernt und war durch ein starkes Braunalgenvorkommen (*Fucus vesiculosus*) mit geringer Anzahl an Grünalgen geprägt. Im Gegensatz zu Stelle 2 lagen die Braunalgen meist frei und waren nur bei Flut für wenige Stunden überflutet. Die Tatsache, dass auch an der Probenahmestelle 3 im Gegensatz zum Sommer 2001 wesentlich weniger Grünalgenvorkommen war, lässt darauf schließen, dass im April/Mai 2002 das Wachstum der saisonalen Grünalgen erst begann und im Sommer wesentlich weiter fortgeschritten war. Ein verstärktes Grünalgenwachstum war auch während der Messkampagne 2002 zu beobachten, da sich in diesem Zeitraum die Grünalgen mit zunehmend wärmerem Wetter sichtbar vermehrten. Um Werte etwas abseits der Küste zu erhalten, wurden zum einen Luftproben im Landesinneren, ca. 1000 m von der Küste entfernt (Stelle 5), genommen. Zum anderen wurden während einer Fahrt nach Amrum und zurück zwei Luftproben je als Parallelbesaugungen auf der offenen Nordsee genommen (Probenahmestelle 6).

#### 4.2.3 Charakteristika der an den Probenahmestellen vorkommenden Makroalgen

Die Grünalge *Enteromorpha compressa* (Darmtang) ist 10-30 cm lang, 0,1-1 cm breit, unverzweigt und röhrig hohl und nur gelegentlich blasig aufgetrieben. Der Meersalat *Ulva lactuca* hat eine Länge von 10-80 cm und trägt seinen Namen aufgrund seines hautigen, blattartigen Aussehens. Diese Grünalgen kommen saisonal in verschiedenen Arten vor. Das Wachstum beginnt im Mai und erreicht zwischen Juni und September seinen Höhepunkt [105]. Völlig anders sieht die robuste Braunalge *Fucus vesiculosus* (Blasentang) aus. Diese mehrjährige Makroalge ist 20-70 cm lang und besitzt 0,5-2 cm breite, ledrig-derbe Thalluszweige, die ziemlich regelmäßig in der gleichen Ebene gabelig verzweigt sind. Die formenreiche Art hat mit Gas gefüllte Enden und bei manchen Formen beidseitig der Mittelrippe paarige Gasblasen. *Fucus vesiculosus* heftet sich unter anderem an die Muschelschalen stabiler Muschelbänke und bleibt dort zum Teil mehrere Jahre. Die drei primär vorkommenden Makroalgen sind in Abb. 41 dargestellt.

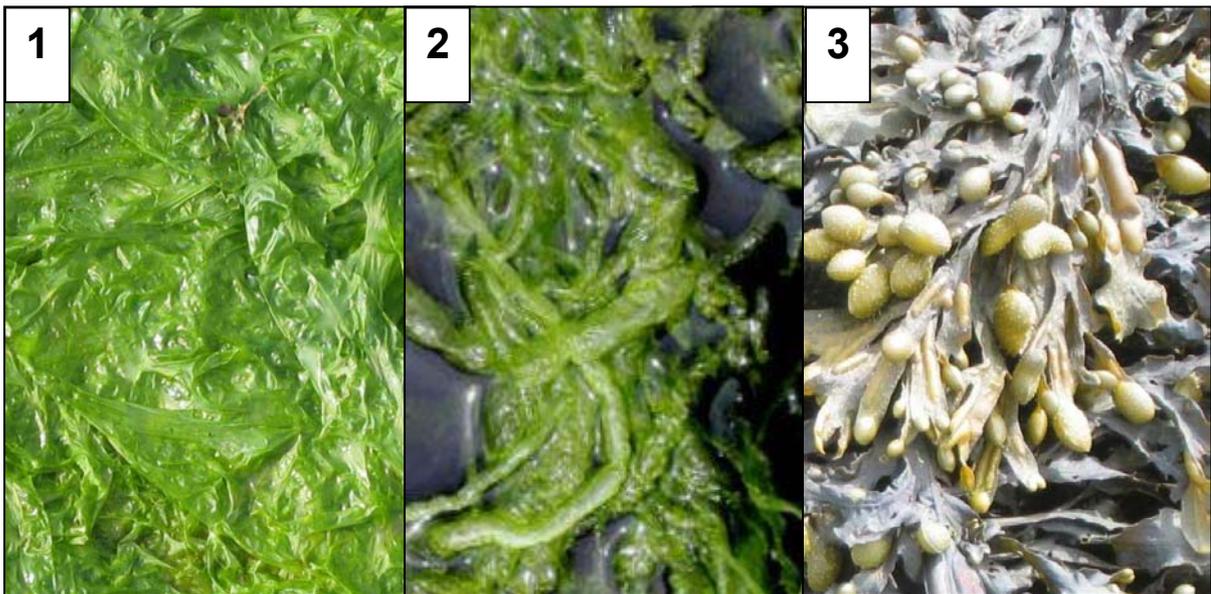


Abb. 41: Makroalgen *Ulva lactuca* (1), *Enteromorpha compressa* (2), *Fucus vesiculosus* (3)

### 4.3 Probenahmestrategie

#### 4.3.1 Wasserproben

Alle eingesetzten Glasgefäße zur Probenahme wurden vor Kampagnenantritt mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und bei 200 °C ausgeheizt. Die Probenahme erfolgte mit 100 - 500 mL Braunglasflaschen. Regelmäßig durchgeführte Testversuche mit LHKW-freiem Wasser zeigten keine Kontaminationen bei der Nutzung der Glasflaschen. Die Glasgefäße wurden mehrmals kurz mit der Wasserprobe ausgespült, bevor die eigentliche Probe genommen wurde. Da in dieser Arbeit alle im Oberflächenwasser vorliegenden LHKW, also auch möglicherweise an partikuläres Material adsorbierte Verbindungen, qualitativ und quantitativ erfasst werden sollten, wurden die Wasserproben ungefiltert analysiert. Die Proben wurden nach der Probenahme luftdicht verschlossen, zum Lichtschutz in Aluminiumfolie gewickelt und danach schnellstmöglich ausgepurgt. Falls das direkte Auspurgen auf ein Adsorptionsröhrchen nicht möglich war, wurden die Proben gekühlt (bei 4 °C) gelagert und innerhalb von zwei bis drei Stunden ausgepurgt. Testversuche zeigten, dass sich die Konzentrationen der LHKW bei Lagerung im Kühlschrank innerhalb 6 h nicht verändern. Falls eine direkte Probenvorbereitung vor Ort nicht möglich war, wurden die Wasserproben bei -23 °C tiefgefroren. Dies war zum Beispiel für die Analyse der Wasserproben aus dem Jahr 2001, die mittels der Twister-Technik analysiert wurden, erforderlich, da ein Tiefge-

frieren die weitere Aktivität von Mikroorganismen verhindert, die zu einer Veränderung der Gehalte der LHKW führen kann [98].

#### 4.3.2 Luftproben

Die Technik der Luftprobenahme wurde bereits in Kap. 3.6.1 beschrieben. Wichtig ist hierbei vor allem die genaue Bestimmung des Luftvolumens, die über den Besaugungsfluss und die Zeit geschah. Mit einem Fluss von  $50\text{-}100\text{ mL min}^{-1}$  wurde ein Volumen von  $0,5\text{-}10\text{ L}$  besaugt. Besonders musste während der Probenahme und danach auf Lichtschutz der Röhrchen geachtet werden, da die leicht photolytisch spaltbaren Substanzen, wie z. B.  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$ , sonst zersetzt werden können. Hierzu wurde über das Adsorptionsröhrchen ein Aluminiumrohr gestülpt oder das Röhrchen mit Aluminiumfolie umwickelt. Nach luftdichter Verpackung wurden die Röhrchen bis zur Analyse bei  $-23\text{ °C}$  gelagert. Zur Kontrolle der vollständigen Adsorption wurde ein zweites Röhrchen in Reihe geschaltet. Die Luftproben wurden immer in einem Abstand von ca.  $50\text{ cm}$  bis  $2\text{ m}$  von der Wasseroberfläche bzw. der Bodenoberfläche bei Ebbe genommen. Würden die Proben in einem Abstand von  $100\text{ m}$  vom Meer genommen, was in der Literatur teilweise der Fall ist, so sind die Luftmassen bereits zu stark durchmischt, um eine Abhängigkeit vom Algenvorkommen zu finden.

## 4.4 Vorbereitende Messungen im August 2001 an der Nordsee

### 4.4.1 Ziele der Messungen 2001

Vom 7. bis zum 11. August 2001 wurden in Dagebüll an der Probenahmestelle 1 (Abb. 40) Messungen zum Test des entwickelten GC-ECD-ICPMS-Analysensystems anhand von Realproben durchgeführt. Hierbei wurden Luft- und Wasserproben gesammelt, um das Analysensystem auf die dortigen LHKW-Konzentrationen abzustimmen und damit eine Voraussetzung für erfolgreiche Messungen während der ReHaTrop/AFOHAL-Kampagne zu schaffen. Für die Bestimmung der Luftvolumina wurden verschiedene Adsorptionsmaterialien getestet und der optimale Besaugungsfluss, die eventuellen Durchbruchvolumina, die Reproduzierbarkeit durch Doppelbesaugungen sowie der Einfluss von Lichtintensität untersucht. Für die Wasserproben wurde das Twister-System auf seine Einsatztauglichkeit geprüft. Daneben wurde die Lagerungsstabilität der Luft- und Wasserproben durchgeführt.

### 4.4.2 Meteorologische Bedingungen 2001

Während des gesamten Probenahmezeitraums herrschte mit Ausnahme vom 7. und 11.8.. sehr stürmisches und regnerisches Wetter. Die Wetterdaten hierzu liefert Tab. 20.

Tab. 20: Meteorologische Daten vom 7.8.-11.8.2001 für die Probenahmezeiten [257, 258]

Datum	Wasserstand [m]	Wetter	Temp [°C]	Wind [m s <sup>-1</sup> ]	Luftdruck [hPa]
7.8.01 10:00	0,1	sonnig	20	4	1003
7.8.01 14:00	1,4	sonnig	21	5	1003
7.8.01 18:15	2,8	sonnig	21	4	1003
8.8.01 10:45	0,5	Regen	18	17	1000
9.8.01 8:30	2,0	Regen	15	18	998
9.8.01 11:45	0,5	Regen	16	14	1002
9.8.01 14:00	1,2	bewölkt	18	17	1004
9.8.01 18:00	3,2	Regen	18	19	1004
9.8.01 21:30	1,5	bewölkt	15	10	1006
9.8.01 23:30	0,2	bewölkt	11	7	1004
10.8.01 1:20	0,5	bewölkt	10	5	1008
10.8.01 14:00	0,8	Regen	19	11	1010
11.8.01 10:15	1,6	sonnig	19	3	1014

#### 4.4.3 Ergebnisse der Meerwasserproben 2001

In Tab. 21 und Tab. 22 sind die Ergebnisse der Meerwasseranalysen für iodierte und bromierte Substanzen aufgelistet. Die Wassertemperatur bei der Probenahme schwankte zwischen 9 °C und 19 °C. Die Proben der Nordseeküste wurden mit der Twister-Technik angereichert. Es wurden Probevolumina zwischen 10 und 100 mL getestet. Als ein für die Analyse mittels Twister geeignetes Probevolumen wurden 30-50 mL festgestellt. Bei einem Volumen von 10 mL konnten teilweise nur die höherkonzentrierten Substanzen detektiert werden. Dies war z. B. bei den beiden Proben vom 9.8. (11:45 Uhr und 21:30 Uhr) der Fall. Diejenigen Substanzen, die unterhalb der Nachweisgrenze (abhängig vom jeweiligen Probevolumen) lagen, werden mit nd (nicht detektiert) gekennzeichnet.

Tab. 21: Meerwasserkonzentrationen iodierter Substanzen [in ng L<sup>-1</sup>] an Stelle 1

Datum	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI	CH <sub>2</sub> BrI	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
7.8.01 10:00	11,20	2,43	2,76	3,07	0,28	0,74	10,76
7.8.01 14:00	8,03	2,12	2,76	2,54	0,32	0,21	21,31
7.8.01 18:15	6,12	2,92	4,75	3,59	nd	1,03	7,61
8.8.01 10:45	6,32	0,35	3,2	2,65	0,15	0,43	4,20
9.8.01 8:30	2,12	0,24	1,09	1,89	0,12	0,65	6,87
9.8.01 11:45	3,75	0,32	nd	nd	nd	nd	3,65
9.8.01 14:00	2,70	0,45	0,12	0,13	0,65	0,23	1,23
9.8.01 21:30	4,32	0,87	1,21	0,54	0,54	1,14	3,87
10.8.01 1:20	3,21	1,21	0,38	nd	0,64	0,99	7,08
11.8.01 10:15	6,54	2,52	2,65	1,87	2,3	0,43	12,87

Tab. 22: Meerwasserkonzentrationen bromierter Substanzen [in ng L<sup>-1</sup>] an Stelle 1

Datum	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> BrCl	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>
7.8.01 10:00	6,87	1,21	0,87	8,87	0,63	2,36	34,87
7.8.01 14:00	7,94	2,10	1,21	5,65	0,32	3,67	29,71
7.8.01 18:15	5,94	0,58	0,78	7,23	0,18	1,12	13,57
8.8.01 10:45	7,98	0,65	1,23	3,01	2,21	2,08	24,43
9.8.01 8:30	2,87	0,37	0,12	2,16	0,34	1,26	11,87
9.8.01 11:45	nd	nd	nd	1,38	nd	0,93	8,22
9.8.01 14:00	2,30	0,65	0,23	0,98	0,38	1,26	3,27
9.8.01 21:30	nd	nd	nd	4,65	nd	nd	9,65
10.8.01 1:20	4,87	0,42	nd	1,52	0,56	1,36	11,87
11.8.01 10:15	15,94	1,43	0,65	4,65	0,76	1,54	42,81

#### 4.4.4 Ergebnisse der Luftproben 2001

Tab. 23 und Tab. 24 geben die Ergebnisse der Luftproben wieder. Weil zu Testzwecken verschiedene Besaugungsvolumina von 0,5 bis 10 L genommen wurden, konnten bei einem geringen Luftvolumen manche Proben nicht ausgewertet werden bzw. lagen die Konzentrationen der Substanzen zum Teil unter diesen Bedingungen unterhalb der Nachweisgrenze. Dies war zum Beispiel bei den Luftproben vom 9.8. (18 Uhr und 21:30 Uhr) der Fall. Ebenso konnten in der Nachtprobe vom 10.8. (1:20 Uhr) einige bromierte Verbindungen und 1-Iodpropan nicht detektiert werden. Außerdem wurden bei einem Probenahmefluss von über  $120 \text{ mL min}^{-1}$  Substanzen im Durchbruch gefunden. Bei der Aufarbeitung der Luftproben bereitete auch bei einigen Proben, die auf Carbosieve SIII oder Carboxen 1000 angereichert waren, durch adsorbiertes Wasser große Probleme. Aufgrund des Zufrierens der Kryofokussierungseinheit und des dadurch entstandenen Überdrucks konnten diese Proben nicht analysiert werden.

Tab. 23: Luftkonzentrationen iodierter Substanzen [in pptv] an Probenahmestelle 1

Datum	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI	CH <sub>2</sub> BrI	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
7.8.01 10:00	5,87	0,70	1,98	0,32	0,22	0,02	0,04
7.8.01 14:00	4,51	0,65	0,48	0,09	0,21	nd	nd
7.8.01 18:15	8,31	0,54	1,21	0,03	0,28	0,04	0,07
8.8.01 10:45	11,21	1,12	6,02	0,68	0,44	0,16	0,14
9.8.01 8:30	4,70	0,78	1,89	0,45	0,39	0,05	0,19
9.8.01 11:45	5,87	0,23	0,98	0,12	0,16	0,07	0,12
9.8.01 14:00	3,75	0,15	1,58	0,09	0,08	0,04	0,11
9.8.01 18:00	5,43	0,21	1,96	0,13	nd	nd	0,09
9.8.01 21:30	2,09	0,22	0,65	0,11	0,07	0,07	0,18
9.8.01 23:30	2,19	0,19	0,52	0,05	0,12	0,18	0,43
10.8.01 1:20	2,12	0,24	0,48	nd	0,34	0,23	0,58
10.8.01 14:00	2,87	0,44	0,64	0,09	0,19	nd	0,09
11.8.01 10:15	5,09	0,65	1,43	0,19	0,31	0,02	0,06

Tab. 24: Luftkonzentrationen bromierter Substanzen [in pptv] an Probenahmestelle 1

Datum		CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	CH <sub>2</sub> BrCl	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	CHBr <sub>3</sub>
7.8.01	10:00	18,71	2,19	0,36	0,89	1,10	0,74	8,73
7.8.01	14:00	16,90	1,78	0,32	0,75	0,54	0,09	6,42
7.8.01	18:15	17,03	1,89	0,25	0,65	0,78	0,45	5,82
8.8.01	10:45	30,10	3,10	0,54	1,53	1,72	0,82	14,21
9.8.01	8:30	16,92	2,32	0,35	1,34	1,21	1,24	8,33
9.8.01	11:45	11,86	1,32	0,21	0,09	0,21	0,39	6,54
9.8.01	14:00	7,82	1,09	0,19	0,23	0,08	0,09	4,23
9.8.01	18:00	4,32	nd	nd	0,59	0,54	nd	1,86
9.8.01	21:30	6,87	nd	nd	0,43	0,75	0,55	2,21
9.8.01	23:30	7,88	0,43	0,18	0,78	0,48	0,65	3,53
10.8.01	1:20	8,98	nd	nd	0,81	0,57	nd	4,64
10.8.01	14:00	11,76	0,98	0,23	0,76	0,67	0,87	3,78
11.8.01	10:15	14,87	1,38	0,38	0,98	0,98	0,98	6,81

Die mit diesen Testmessungen bestimmten Parameter für eine optimale Probenahme wurden bereits in den Kapn. 3.7 und 3.8 zur Entwicklung und Optimierung eines geeigneten Verfahrens zur Luft- und Wasseraufarbeitung behandelt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich für die Luftprobenahme als besonders geeignetes Adsorptionsmaterial Tenax TA in Kombination mit Carbosieve SIII oder Carboxen 1000 herausgestellt hat. In dieser Kombination lassen sich sowohl die leichtflüchtigsten Substanzen wie CH<sub>3</sub>Br als auch schwerflüchtige wie CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> quantitativ ad- und auch desorbieren. Weil Carbosieve SIII und Carboxen 1000 jedoch im Vergleich zu Tenax TA viel Wasser einlagern, mussten bei hoher Luftfeuchtigkeit oder Regen auch die Luftproben mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorgetrocknet werden, um Probleme bei der Thermodesorption zu vermeiden. Nicht vor Licht bei der Probenahme geschützte Proben zeigten einen Verlust der Substanzen CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>BrI durch Zersetzung.

## 4.5 Messkampagne an der Nordseeküste im April und Mai 2002

### 4.5.1 Meteorologische Bedingungen während des Kampagnenzeitraums

Während des Kampagnenzeitraums vom 22.4. bis zum 17.5. 2002 wurden mit einer eigenen Wetterstation die Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck, spektrale Sonneneinstrahlung sowie die Ozonkonzentration gemessen (Abb. 42).

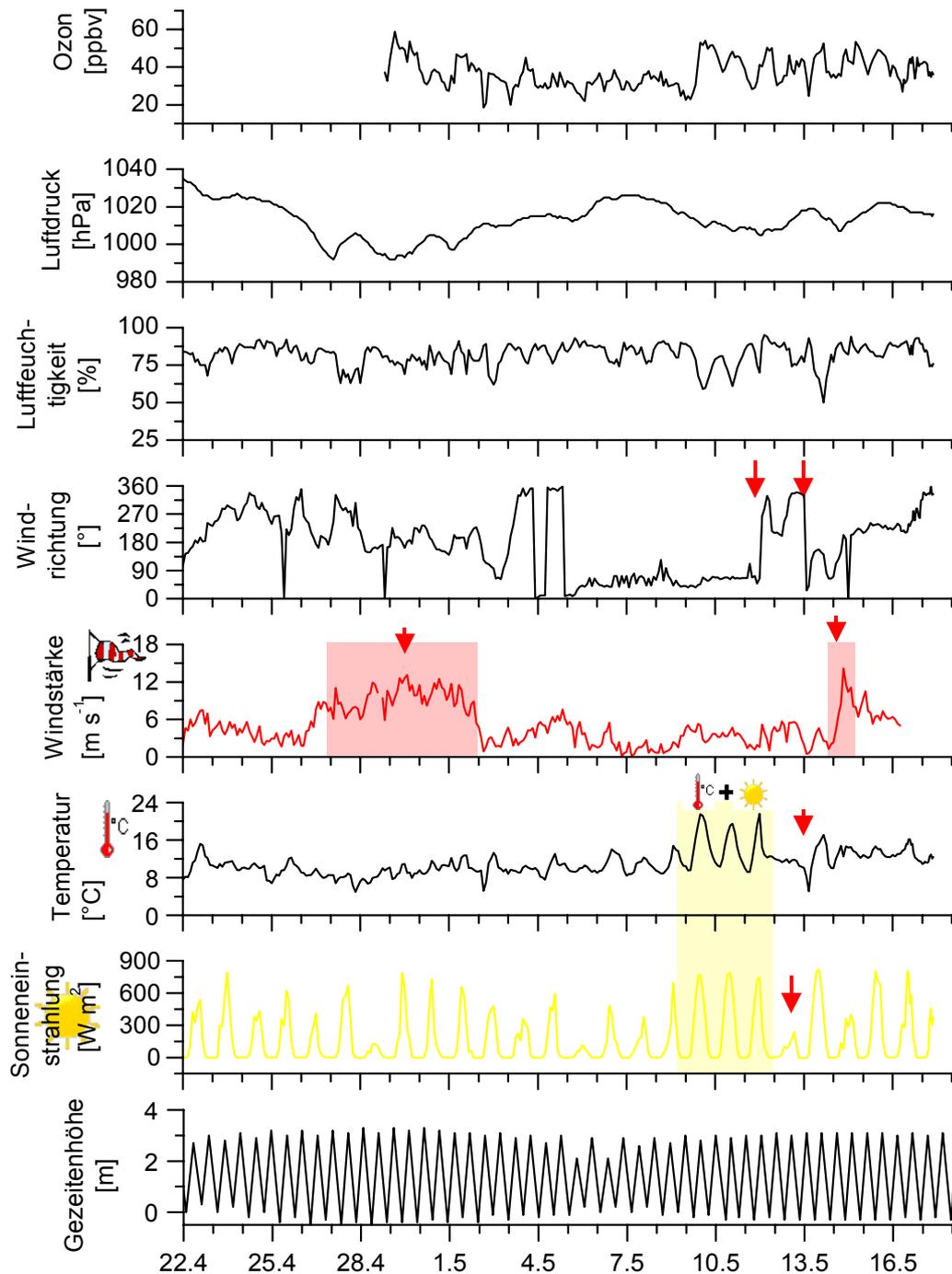


Abb. 42: Ozonkonzentration und Meteorologische Daten vom 22.4. bis 17.5.2002 (Pfeile und Wettersymbole stehen für besondere Wetterverhältnisse)

#### 4.5.2 Ergebnisse der Meerwasserproben 2002

Während der Kampagne 2002 wurden 62 Wasserproben analysiert. Davon 40 an der Stelle 3 (Lorendamm) mit verstärktem Grünalgenvorkommen und 17 Proben an Stelle 2 (unterhalb des Messcontainers). In diesen Wasserproben konnten zahlreiche iodierter und bromierter Spezies identifiziert und quantifiziert werden. Die erzielten Analyseergebnisse sind in den Tabn. 25 - 28 wiedergegeben. Die Diskussion der Ergebnisse findet in Kap. 5.4.1 statt.

Tab. 25: Meerwasserkonzentrationen iodierter Substanzen [in ng L<sup>-1</sup>] an Stellen 2 und 4

Datum	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI	CH <sub>2</sub> BrI	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I
<b>Container (Stelle 2)</b>										
23.04. 12:00	9,77	0,58	0,13	0,23	nd	0,32	0,64	0,21	0,25	0,23
24.04. 00:00	9,67	0,79	nd	0,19	0,05	0,28	0,74	0,11	nd	nd
25.04. 12:00	11,32	0,72	0,33	0,24	0,21	0,25	0,74	0,13	0,26	0,13
30.04. 20:00	8,88	1,32	1,03	0,12	0,15	0,42	1,52	0,43	0,23	0,51
01.05. 12:00	5,99	1,10	0,61	0,10	0,31	0,37	0,90	0,16	0,24	0,52
03.05. 20:00	5,10	0,35	0,21	0,23	0,22	0,32	0,64	nd	0,43	0,42
06.05. 00:00	5,29	0,35	0,32	0,24	0,09	0,43	0,42	0,23	0,35	0,37
07.05. 11:00	5,23	0,60	0,45	0,21	0,15	0,28	0,64	0,32	0,93	0,43
12.05. 12:00	9,54	0,90	0,65	0,43	0,31	0,34	0,46	0,48	1,08	0,50
13.05. 15:00	7,89	1,32	0,76	0,59	0,45	0,42	1,06	0,67	1,02	0,67
13.05. 17:00	7,35	1,21	0,48	0,68	0,37	0,37	0,89	0,71	1,21	0,74
14.05. 05:00	12,99	1,88	1,03	1,88	0,87	0,21	2,05	0,54	1,28	0,62
14.05. 23:00	9,88	1,77	0,87	0,61	0,65	0,32	1,51	0,56	0,85	0,78
16.05. 20:00	8,58	0,98	1,02	0,54	0,72	0,35	1,02	0,32	0,75	0,73
17.05. 10:00	8,84	0,87	0,72	0,42	0,75	0,35	0,81	0,25	0,68	0,78
<b>Schlüttsiel (Stelle 4)</b>										
22.04. 16:00	13,49	3,29	7,54	1,54	1,21	2,98	3,28	0,54	1,78	1,54
22.04. 16:00	14,10	3,47	7,33	1,47	1,09	2,87	3,08	0,47	1,65	1,60
23.04. 20:00	12,99	2,88	8,32	0,91	1,21	6,76	3,50	0,67	2,09	1,89
13.05. 18:00	11,65	2,57	9,09	1,53	1,23	4,76	4,46	0,74	2,12	1,89
13.05. 18:00	12,10	2,77	8,86	1,62	1,30	4,65	4,24	0,67	2,24	1,99

Tab. 26: Meerwasserkonzentrationen iodierter Substanzen [in ng L<sup>-1</sup>] an Stelle 3

Datum	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI	CH <sub>2</sub> BrI	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I
22.04. 10:00	10,34	1,34	0,21	0,51	0,43	0,23	1,34	0,19	0,56	0,43
22.04. 12:00	11,77	1,21	0,14	0,43	0,43	0,22	1,56	0,23	0,48	0,54
23.04. 14:00	14,54	1,08	nd	0,39	0,32	0,34	1,34	nd	0,39	0,39
24.04. 14:00	12,32	1,35	0,21	0,31	0,30	0,27	2,18	0,26	0,53	0,44
25.04. 14:00	12,76	1,32	0,32	0,43	0,21	0,19	3,30	0,21	0,48	0,41
28.04. 12:00	13,65	1,56	0,92	0,66	0,40	0,20	1,26	0,32	nd	nd
29.04. 12:00	14,98	1,76	1,08	0,53	0,60	0,32	1,12	1,09	0,32	0,24
29.04. 18:00	14,06	1,65	0,85	0,62	0,32	0,26	1,96	0,43	0,67	0,39
02.05. 14:00	5,65	0,87	nd	0,32	0,21	0,32	1,74	0,32	0,34	0,45
02.05. 18:00	5,07	0,89	0,12	nd	nd	0,54	1,56	nd	0,45	0,78
03.05. 12:00	3,99	0,67	0,20	0,17	0,32	0,47	2,42	0,27	0,98	0,54
04.05. 18:00	5,54	0,78	0,16	0,23	0,43	0,34	2,18	0,22	0,78	0,59
05.05. 12:00	6,10	0,65	0,25	0,54	0,38	0,41	1,78	0,27	0,58	0,63
05.05. 20:00	5,65	0,74	nd	0,47	0,59	0,54	1,56	0,32	0,63	0,69
06.05. 12:00	5,99	0,84	0,32	0,43	0,41	0,63	1,96	0,34	0,64	0,43
07.05. 18:00	5,43	0,69	0,12	0,57	0,78	0,56	1,76	0,47	0,56	0,45
09.05. 10:00	8,34	1,65	1,32	0,99	0,32	0,75	2,42	0,41	1,21	1,09
09.05. 16:00	7,88	1,45	1,77	1,08	0,54	0,82	2,64	0,67	1,87	0,78
10.05. 11:00	8,65	1,32	2,41	1,21	1,02	1,21	6,18	0,32	1,32	1,32
10.05. 20:00	7,99	1,54	1,65	1,11	1,21	0,98	4,64	0,34	2,03	1,22
11.05. 14:00	11,99	1,76	2,23	1,65	1,09	0,87	7,96	0,53	1,83	1,54
13.05. 12:00	10,53	1,87	2,09	1,54	1,48	0,75	5,56	0,56	1,56	1,21
13.05. 14:00	10,53	1,75	2,21	1,45	1,69	0,84	4,58	0,65	1,67	1,11
13.05. 16:00	13,25	1,68	2,32	1,64	1,98	0,75	5,21	0,63	1,73	1,21
13.05. 18:00	12,24	1,88	2,52	1,98	2,01	0,73	6,25	0,71	1,68	1,25
13.05. 22:00	11,09	1,65	2,21	1,87	1,78	0,78	5,30	0,65	1,54	1,10
14.05. 01:00	15,83	1,65	1,87	2,65	1,98	0,75	7,12	0,75	1,42	0,98
14.05. 06:00	16,88	2,88	2,45	2,43	2,08	0,87	3,64	0,65	1,97	1,21
14.05. 08:00	15,34	2,49	2,98	2,21	2,01	0,74	2,50	0,61	1,72	1,54
14.05. 12:00	14,88	2,65	2,87	1,87	2,12	0,75	3,86	0,45	1,76	1,28
14.05. 14:00	16,88	2,54	5,24	1,95	2,22	0,78	3,54	0,39	1,98	1,28
14.05. 16:00	18,54	2,75	3,21	1,57	2,32	0,85	3,74	0,32	1,87	1,39
14.05. 20:00	14,51	2,21	3,54	1,67	2,02	0,74	4,58	0,38	1,76	1,98
15.05. 06:00	12,99	1,85	2,23	1,87	1,78	0,54	6,64	0,45	1,76	1,65
15.05. 20:00	9,77	1,98	2,09	1,98	1,78	0,65	4,87	0,54	1,54	1,42
16.05. 19:00	9,26	1,98	1,78	1,78	1,68	0,54	3,21	0,48	1,54	1,10
17.05. 10:00	10,25	1,75	1,78	1,54	1,98	0,78	2,75	0,48	1,45	1,21

Tab. 27: Meerwasserkonzentrationen bromierter Substanzen [in ng L<sup>-1</sup>] an Stellen 2 und 4

Datum	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> BrCl	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
<b>Container (Stelle 2)</b>										
23.04. 12:00	2,25	0,35	nd	0,78	0,15	1,02	0,31	0,43	0,21	7,74
24.04. 00:00	1,98	0,45	0,15	0,68	nd	1,15	0,26	0,29	nd	7,08
25.04. 12:00	2,32	0,54	0,21	0,65	0,21	1,02	0,21	0,28	0,15	5,30
30.04. 20:00	4,85	0,87	0,52	0,48	0,32	3,21	0,75	2,77	0,32	31,86
01.05. 12:00	3,54	1,02	0,42	0,71	0,26	1,78	0,52	1,51	0,25	14,42
03.05. 20:00	1,98	0,54	0,35	0,56	0,15	1,01	0,21	0,63	0,18	8,52
06.05. 00:00	2,21	0,32	0,18	0,75	0,21	0,85	0,19	0,54	0,11	7,16
07.05. 11:00	1,85	0,65	0,21	0,65	0,24	1,54	0,23	0,85	0,25	9,74
12.05. 12:00	2,25	0,54	0,25	0,98	0,32	2,84	0,32	1,02	0,78	23,96
13.05. 15:00	3,21	0,89	0,35	1,25	0,35	3,75	0,54	1,98	0,98	25,97
13.05. 17:00	3,52	0,98	0,54	1,54	0,65	3,98	0,85	2,65	1,25	23,74
14.05. 05:00	5,21	0,45	0,32	1,32	0,75	7,25	0,93	2,02	0,87	63,96
14.05. 23:00	3,21	0,65	nd	1,56	0,65	4,98	0,74	1,25	0,25	35,52
16.05. 20:00	2,75	0,75	0,45	1,56	0,51	3,98	0,89	2,98	0,54	32,52
18.05. 10:00	2,98	0,69	0,62	2,21	0,38	4,32	1,65	2,98	0,98	40,25
<b>Schlüttsiel (Stelle 4)</b>										
22.04. 16:00	5,21	3,52	0,98	4,54	0,58	21,09	0,89	3,52	0,87	77,74
22.04. 16:00	4,95	3,98	0,85	4,32	0,53	22,54	1,09	3,52	0,78	74,16
23.04. 20:00	6,21	2,58	1,21	3,24	0,45	13,65	1,23	2,54	1,02	51,96
13.05. 18:00	12,21	3,54	1,38	4,56	0,87	42,54	1,56	4,25	1,24	139,74
13.05. 18:00	14,25	3,61	1,41	4,98	0,85	44,76	1,65	4,87	1,35	125,96

Tab. 28: Meerwasserkonzentrationen bromierter Substanzen [in ng L<sup>-1</sup>] an Stelle 3

Datum	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> BrCl	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
22.04. 10:00	5,25	1,21	0,54	2,54	0,21	4,76	0,54	1,02	0,32	23,74
22.04. 12:00	4,85	0,98	0,48	2,21	0,34	4,65	0,54	1,21	nd	21,96
23.04. 14:00	4,98	1,25	nd	2,54	nd	4,98	0,65	1,32	nd	25,96
24.04. 14:00	6,25	1,32	0,48	2,87	0,32	4,02	0,43	1,14	0,58	22,86
25.04. 14:00	5,98	1,12	0,52	2,14	0,21	5,21	0,74	1,45	0,39	29,96
28.04. 12:00	5,25	1,45	0,65	2,21	0,32	4,98	nd	1,43	nd	22,12
29.04. 12:00	3,87	0,98	0,48	1,54	0,23	3,87	0,48	1,20	0,32	22,28
29.04. 18:00	2,87	0,78	0,42	1,65	0,35	4,19	0,39	1,31	0,47	20,96
02.05. 14:00	3,85	1,01	0,56	1,54	0,54	5,54	0,78	1,98	0,65	32,96
02.05. 18:00	4,06	1,32	0,62	2,21	0,47	4,32	0,65	1,54	0,74	29,96
03.05. 12:00	5,24	1,28	0,54	2,14	0,46	4,87	0,60	1,21	0,85	25,78
04.05. 18:00	6,25	1,25	0,48	2,54	0,56	5,03	0,87	1,32	0,98	23,08
05.05. 12:00	7,25	1,54	0,48	2,85	0,47	4,58	0,82	1,58	0,78	27,08
05.05. 20:00	6,25	1,34	0,56	2,98	0,37	3,58	0,78	1,35	0,74	22,30
06.05. 12:00	5,98	1,58	0,75	3,21	0,46	4,85	0,65	1,65	0,98	29,08
07.05. 18:00	7,25	1,98	0,69	2,78	0,58	5,98	0,98	2,21	1,32	38,74
09.05. 10:00	9,25	2,54	0,89	3,54	0,78	7,84	1,85	4,87	1,21	61,25
09.05. 16:00	15,25	3,58	0,98	5,98	0,93	13,25	2,58	5,23	1,14	93,54
10.05. 11:00	29,25	4,54	1,52	6,87	0,86	12,25	2,05	6,35	1,54	128,21
10.05. 20:00	24,25	4,51	1,32	7,84	0,68	14,25	2,32	5,95	1,37	112,25
11.05. 14:00	31,25	3,98	1,98	6,54	1,28	22,25	1,98	6,89	1,51	158,52
13.05. 12:00	18,03	2,89	1,58	4,58	1,58	19,25	1,45	4,52	1,54	118,25
13.05. 14:00	21,25	2,45	1,62	5,21	1,21	16,25	1,98	4,32	1,32	130,50
13.05. 16:00	25,25	2,54	1,75	5,25	1,05	18,25	2,02	5,25	1,21	135,25
13.05. 18:00	24,25	2,02	1,52	6,02	0,87	17,25	2,57	6,21	1,41	149,58
13.05. 22:00	21,25	1,98	1,21	5,45	0,98	13,25	2,21	5,21	1,21	128,54
14.05. 01:00	17,25	1,58	0,98	5,14	0,87	13,25	1,96	6,21	1,87	89,25
14.05. 06:00	4,25	1,42	1,21	4,57	1,02	16,25	2,09	6,32	1,51	101,25
14.05. 08:00	5,25	1,31	1,32	3,54	0,58	11,25	3,34	3,98	1,21	76,25
14.05. 12:00	6,98	1,54	1,21	4,85	0,67	11,25	1,89	4,87	1,98	76,58
14.05. 14:00	7,25	1,89	1,54	5,25	0,77	12,25	2,02	4,52	2,35	88,98
14.05. 16:00	15,25	2,51	1,65	5,52	0,89	15,98	2,00	5,21	2,52	111,21
14.05. 20:00	17,25	2,32	1,54	5,87	0,65	13,25	1,54	4,25	2,21	98,21
15.05. 06:00	15,25	2,65	1,58	5,54	0,87	13,25	1,35	4,28	1,98	89,25
15.05. 20:00	12,25	2,54	1,68	4,85	0,95	12,25	1,78	4,24	1,87	93,25
16.05. 19:00	14,25	3,21	1,54	6,21	0,95	13,25	1,54	4,25	1,87	88,58
17.05. 10:00	18,25	2,87	1,98	5,21	0,87	12,26	2,65	5,24	1,71	88,25

### 4.5.3 Ergebnisse der Luftproben 2002

Während der Kampagne 2002 wurden 74 Luftproben analysiert. Davon 50 an der Stelle 3 (Lorendamm) mit verstärktem Grünalgenvorkommen und 14 Proben an Stelle 2 (unterhalb des Messcontainers). Außerdem wurden in Schlüttsiel, im Landesinneren sowie auf der Schifffahrt nach Amrum und zurück Luftproben genommen. Die Analysenergebnisse sind in den Tabn. 29 - 32 wiedergegeben und werden wie die Resultate der Wasserproben in Kap. 5.4.1 diskutiert.

Tab. 29: Luftkonzentrationen iodierter Substanzen [in pptv] an Stellen 2, 4, 5 und 6

Datum	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI	CH <sub>2</sub> BrI	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I
<b>Container (Stelle 2)</b>										
23.04. 12:00	12,46	0,42	0,02	0,12	0,13	0,01	0,69	0,02	nd	0,32
24.04. 00:00	11,45	0,27	0,01	0,13	0,14	0,13	2,19	0,03	0,06	0,35
24.04. 12:00	12,12	0,34	nd	0,10	0,21	nd	0,71	nd	0,04	0,29
25.04. 12:00	14,05	0,34	nd	0,11	0,11	0,12	0,72	0,02	0,10	0,35
28.04. 12:00	21,45	0,49	1,04	0,15	0,20	0,24	0,65	nd	nd	0,54
30.04. 14:00	23,52	0,46	0,14	0,17	0,22	0,02	0,75	nd	0,12	0,99
30.04. 20:00	20,14	0,37	0,12	0,13	0,34	0,12	1,02	0,05	0,23	1,10
03.05. 20:00	5,40	0,34	0,06	0,24	0,10	0,12	0,66	nd	0,20	0,32
06.05. 00:00	5,12	0,35	0,05	0,31	0,24	0,46	3,05	0,05	0,12	0,32
07.05. 12:00	4,72	0,35	0,09	0,13	0,11	0,24	0,57	0,05	0,20	0,38
13.05. 10:00	10,67	0,50	0,19	nd	0,24	nd	0,25	0,04	0,19	0,21
13.05. 16:00	13,94	0,65	0,15	0,18	0,23	0,13	0,54	0,08	0,15	0,35
14.05. 18:00	12,42	0,47	0,14	0,10	0,34	0,13	0,32	nd	0,21	0,34
14.05. 23:00	13,85	0,54	0,23	0,12	0,24	0,34	2,32	0,05	0,10	0,27
<b>Schlüttsiel (Stelle 4)</b>										
22.04. 16:00	8,35	0,77	0,43	0,65	0,87	0,54	4,76	0,06	0,98	0,99
22.04. 16:00	7,93	0,65	0,39	0,61	0,82	0,44	5,09	0,07	1,03	0,77
13.05. 18:00	9,00	1,10	0,57	0,82	1,12	0,62	6,70	0,09	1,31	1,38
13.05. 18:00	9,72	0,99	0,49	0,77	1,32	0,59	6,23	0,08	1,41	1,30
<b>Landesinnere (Stelle 5)</b>										
14.05. 11:00	4,89	0,07	nd	0,03	0,06	0,03	0,14	nd	nd	0,09
14.05. 15:00	3,22	0,12	0,01	0,01	0,09	0,02	0,07	nd	nd	0,14
<b>Nordsee (Stelle 6)</b>										
15.05. 08:00	6,35	0,22	0,09	nd	0,08	0,09	0,57	nd	nd	0,14
15.05. 08:00	6,98	0,17	0,02	0,03	0,12	0,12	0,72	nd	nd	0,09
15.05. 17:00	8,25	0,32	0,08	0,07	0,27	0,05	0,32	nd	0,02	0,10
15.05. 17:00	9,67	0,27	0,04	0,10	0,31	0,02	0,40	nd	nd	0,05

Tab. 30: Luftkonzentrationen iodierter Substanzen [in pptv] an Stelle 3

Datum	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI	CH <sub>2</sub> BrI	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I
22.04. 10:00	12,67	0,65	0,10	0,31	0,12	0,12	0,92	nd	0,04	0,32
22.04. 10:00	12,22	0,78	0,10	0,38	0,16	0,09	1,08	0,04	nd	0,21
22.04. 12:00	14,15	0,68	0,10	0,38	0,12	0,21	1,06	0,05	0,09	0,38
22.04. 12:00	13,66	0,59	0,09	0,35	0,12	0,18	0,86	0,05	0,12	0,43
22.04. 14:00	12,34	0,56	0,11	0,29	0,17	0,24	1,09	0,04	0,11	0,28
22.04. 18:00	15,76	0,57	0,08	0,25	0,31	0,29	0,96	0,04	0,21	0,35
23.04. 14:00	17,52	0,74	nd	0,42	0,12	0,17	0,82	0,05	0,09	0,34
23.04. 16:00	19,11	0,80	0,10	0,38	0,20	0,10	0,94	0,07	0,12	0,29
23.04. 20:00	16,08	0,52	0,07	0,30	0,17	0,07	1,27	0,05	0,10	0,46
24.04. 14:00	14,28	0,54	0,13	0,38	0,24	0,17	1,30	nd	0,23	0,54
24.04. 18:00	15,39	0,64	0,11	0,39	0,31	0,24	1,98	0,07	0,30	0,65
25.04. 14:00	16,65	0,54	0,08	0,41	0,25	0,23	2,98	0,08	0,28	0,59
29.04. 12:00	31,50	1,34	1,09	0,56	0,28	0,17	2,19	0,07	0,22	0,88
29.04. 18:00	28,20	1,34	0,88	0,53	0,38	0,22	3,37	0,07	0,74	0,75
01.05. 14:00	25,07	0,59	0,56	0,49	0,32	0,31	3,15	0,07	0,34	0,68
02.05. 14:00	16,16	0,55	0,13	0,41	0,23	0,23	1,85	0,06	0,30	0,65
03.05. 12:00	7,39	0,45	0,12	0,31	0,24	0,23	1,19	nd	nd	0,78
04.05. 18:00	6,99	0,55	0,10	0,31	0,24	0,32	1,76	0,04	0,37	0,75
05.05. 12:00	7,38	0,49	nd	0,33	0,29	0,37	1,93	0,06	0,42	0,64
07.05. 18:00	8,12	0,94	0,09	0,31	0,50	0,44	2,77	0,08	0,51	0,56
09.05. 10:00	9,82	1,71	0,38	0,32	0,64	0,38	1,54	0,10	0,65	0,78
09.05. 16:00	10,91	1,54	0,28	0,53	0,66	0,25	0,84	0,09	0,72	0,87
10.05. 10:00	13,99	1,33	0,31	0,74	0,84	0,26	1,00	0,10	0,85	0,81
10.05. 20:00	15,08	1,46	0,52	0,84	1,06	0,33	1,64	0,12	0,87	0,98
11.05. 12:00	15,77	1,35	0,63	0,74	0,77	0,28	1,34	0,09	0,75	1,02
11.05. 22:00	13,88	1,54	0,61	0,85	0,94	0,38	2,87	0,10	0,54	1,05
12.05. 12:00	8,65	1,02	0,31	0,54	0,75	0,54	2,23	0,07	0,57	0,77
13.05. 12:00	11,66	0,88	0,29	0,51	0,63	0,32	2,12	0,06	0,68	0,43
13.05. 12:00	11,85	0,98	0,15	0,47	0,69	0,29	2,08	0,05	0,53	0,51
13.05. 14:00	12,85	1,02	0,15	0,37	0,64	0,27	2,25	0,07	0,65	0,55
13.05. 14:00	13,27	1,08	0,20	0,41	0,54	0,26	2,13	0,07	0,71	0,51
13.05. 16:00	15,52	1,31	nd	0,54	0,51	0,32	1,98	0,09	0,79	0,70
13.05. 20:00	17,02	1,02	0,31	0,41	0,59	0,38	1,96	0,09	0,88	0,77
13.05. 20:00	15,62	1,03	0,31	0,46	0,63	0,41	1,90	0,08	0,79	0,68
13.05. 22:00	14,81	0,93	0,41	0,62	0,78	0,48	3,12	0,06	0,65	0,78
13.05. 22:00	15,84	1,08	0,41	0,54	0,66	0,46	2,98	0,07	0,62	0,68
14.05. 00:00	16,12	1,09	0,51	0,42	1,07	0,72	4,83	0,08	0,60	0,52
14.05. 02:00	15,41	1,26	0,51	0,57	1,19	0,78	7,75	0,08	0,62	0,54
14.05. 02:00	16,23	1,35	0,41	0,58	1,37	0,74	7,98	0,08	0,65	0,53
14.05. 04:00	34,26	1,82	0,84	0,51	1,51	0,85	8,89	0,10	1,02	0,64
14.05. 06:00	28,54	1,52	1,24	0,46	2,23	0,74	7,85	0,10	0,98	0,99
14.05. 06:00	33,77	1,77	1,02	0,46	2,08	0,73	7,77	0,12	1,21	0,80
14.05. 08:00	40,87	1,75	0,87	0,91	1,84	0,71	6,50	0,10	0,99	1,21
14.05. 10:00	35,88	2,35	1,14	0,71	1,19	0,50	5,43	0,08	0,77	0,87
14.05. 12:00	21,88	1,54	0,54	0,54	1,07	0,54	3,98	0,07	0,99	0,80
14.05. 14:00	20,93	1,14	0,61	0,58	0,76	0,44	1,77	0,07	0,87	0,65
14.05. 16:00	17,89	0,77	0,27	0,54	0,85	0,38	1,41	0,08	0,79	0,88
15.05. 06:00	8,98	0,91	0,21	0,70	1,19	0,56	5,01	0,07	0,79	0,79
15.05. 20:00	10,98	0,75	0,31	0,51	0,75	0,35	1,45	0,08	0,58	0,87
16.05. 19:00	8,96	0,82	0,31	0,52	0,65	0,40	1,55	0,07	0,62	0,72

Tab. 31: Luftkonzentrationen bromierter Substanzen [in pptv] an Stellen 2, 4 und 5

Datum	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> BrCl	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
<b>Container (Stelle 2)</b>										
23.04. 12:00	3,13	0,31	0,02	0,15	0,12	0,59	0,13	0,32	nd	2,12
24.04. 00:00	8,30	0,48	0,03	0,21	0,23	0,47	0,24	0,39	0,17	2,00
24.04. 12:00	5,54	0,57	nd	nd	nd	0,58	0,21	0,40	0,11	2,66
25.04. 12:00	7,21	0,67	nd	0,29	0,20	0,58	nd	0,32	0,18	2,25
28.04. 12:00	14,99	1,24	0,05	0,32	0,31	1,99	nd	0,49	0,24	6,09
30.04. 14:00	11,21	0,87	0,04	0,25	0,40	1,30	0,35	0,40	0,36	3,12
30.04. 20:00	21,21	1,73	0,05	0,19	0,42	0,85	0,37	0,45	0,24	4,06
03.05. 20:00	7,54	0,54	nd	nd	0,20	0,42	0,12	0,21	0,21	1,11
06.05. 00:00	12,21	1,54	0,04	0,29	0,25	0,52	1,15	0,25	0,23	2,21
07.05. 12:00	10,21	1,78	0,04	0,24	0,32	0,87	0,20	0,36	0,45	3,65
13.05. 10:00	9,67	0,54	0,04	0,21	0,31	0,83	0,31	0,46	0,13	5,09
13.05. 16:00	3,82	1,06	0,04	0,31	0,46	1,45	0,43	0,85	0,13	9,05
14.05. 18:00	23,21	0,98	0,04	0,19	0,45	2,01	0,68	0,95	0,13	11,25
14.05. 23:00	12,32	0,87	0,03	0,17	0,30	1,57	0,79	1,22	0,23	10,21
<b>Schlüttsiel (Stelle 4)</b>										
22.04. 16:00	9,16	1,77	0,07	0,52	0,56	5,77	0,77	2,32	0,89	27,88
22.04. 16:00	9,77	1,99	0,05	0,52	0,65	5,41	0,72	2,01	0,95	28,99
13.05. 18:00	13,00	2,60	0,07	0,49	0,80	9,00	1,00	2,32	1,43	36,00
13.05. 18:00	10,10	2,48	0,08	0,46	0,82	9,54	0,88	2,51	1,56	37,88
<b>Landesinnere (Stelle 5)</b>										
14.05. 11:00	6,32	0,53	nd	nd	nd	0,56	0,14	0,15	0,07	2,10
14.05. 15:00	7,54	0,43	nd	nd	nd	0,72	0,20	0,15	0,11	2,87
<b>Nordsee (Stelle 6)</b>										
15.05. 08:00	11,43	0,76	nd	nd	0,07	0,76	0,32	0,21	0,08	3,43
15.05. 08:00	10,32	0,82	nd	0,03	0,09	0,79	0,37	0,24	0,05	3,12
15.05. 17:00	18,76	0,68	nd	0,05	0,04	0,89	0,27	0,32	0,12	5,78
15.05. 17:00	20,20	0,72	nd	0,07	0,02	0,85	0,25	0,35	0,09	6,02

Tab. 32: Luftkonzentrationen bromierter Substanzen [in pptv] an Stelle 3

Datum	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	CH <sub>2</sub> BrCl	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CHBrCl <sub>2</sub>	CHBr <sub>2</sub> Cl	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	CHBr <sub>3</sub>
22.04. 10:00	6,51	1,42	0,09	0,11	0,32	0,98	0,21	0,58	nd	5,12
22.04. 10:00	6,25	1,28	0,09	0,12	0,36	0,94	0,32	0,68	nd	5,52
22.04. 12:00	5,21	1,13	0,05	0,12	0,27	0,95	0,27	0,59	0,32	4,91
22.04. 12:00	4,21	1,13	0,07	nd	0,31	0,99	0,32	0,67	0,33	4,81
22.04. 14:00	5,54	1,01	0,08	0,29	0,32	1,10	0,23	0,69	0,28	5,04
22.04. 18:00	3,47	1,14	0,10	0,18	0,21	1,07	0,32	0,67	0,31	5,30
23.04. 14:00	5,21	1,20	0,03	0,25	0,21	1,21	0,32	0,70	0,12	5,65
23.04. 16:00	6,21	0,85	nd	0,26	0,24	1,01	0,25	0,59	0,23	5,24
23.04. 20:00	4,66	0,94	0,07	0,27	0,31	0,96	0,32	0,68	0,23	5,68
24.04. 14:00	5,53	1,11	0,08	0,21	0,32	1,20	0,29	0,70	0,25	6,61
24.04. 18:00	5,99	1,87	0,05	0,42	0,35	1,23	0,36	0,80	0,27	5,87
25.04. 14:00	8,77	1,10	0,07	0,38	0,41	1,45	0,32	0,82	0,33	6,08
29.04. 12:00	18,12	1,46	0,09	0,43	0,56	2,29	0,51	1,29	0,28	14,12
29.04. 18:00	23,14	2,15	0,06	0,39	0,65	2,07	0,60	1,13	0,44	11,12
01.05. 14:00	17,13	1,59	0,08	0,49	0,46	1,46	0,49	0,81	0,32	6,63
02.05. 14:00	6,85	1,57	0,06	0,39	0,32	1,24	nd	0,65	nd	4,58
03.05. 12:00	5,85	1,51	0,05	0,29	0,28	1,16	0,33	0,69	0,29	5,63
04.05. 18:00	6,99	1,99	0,05	0,29	0,31	1,14	0,35	0,70	0,33	4,98
05.05. 12:00	14,46	1,53	nd	0,31	0,35	1,16	0,50	0,97	0,33	5,75
07.05. 18:00	21,25	2,03	nd	0,38	0,38	1,09	0,62	1,07	0,38	5,21
09.05. 10:00	11,00	3,15	0,10	0,40	0,30	1,43	0,59	0,92	0,40	7,89
09.05. 16:00	47,32	4,99	0,05	0,31	0,46	2,07	0,53	1,21	0,43	11,98
10.05. 10:00	17,88	3,12	0,06	0,31	0,43	2,21	0,58	1,34	0,30	14,87
10.05. 20:00	9,66	2,45	0,07	0,28	0,51	2,28	0,65	1,54	0,43	17,98
11.05. 12:00	26,88	2,68	0,06	0,25	0,55	3,02	0,90	1,70	0,53	24,84
11.05. 22:00	12,99	2,10	0,06	0,27	0,55	2,90	0,90	1,49	0,41	20,02
12.05. 12:00	4,59	1,55	0,10	0,25	0,45	2,49	0,79	1,45	0,38	14,05
13.05. 12:00	13,23	1,65	0,05	0,27	0,63	2,28	0,82	1,63	0,31	11,85
13.05. 12:00	11,21	1,54	0,05	0,29	0,62	2,01	0,87	1,54	0,32	10,87
13.05. 14:00	14,07	2,03	0,05	0,31	0,44	2,16	0,82	1,54	0,30	12,98
13.05. 14:00	16,99	2,10	0,05	0,30	0,50	2,28	0,88	1,65	0,31	11,87
13.05. 16:00	7,52	1,75	0,04	0,28	0,52	2,99	0,62	1,47	0,28	14,87
13.05. 20:00	11,21	1,85	0,02	0,41	0,65	2,70	0,90	1,87	0,37	15,50
13.05. 20:00	10,50	1,85	0,03	0,38	0,57	2,75	0,86	1,63	0,39	16,26
13.05. 22:00	8,46	1,96	0,05	0,37	0,57	2,40	0,78	1,63	0,40	14,44
13.05. 22:00	8,02	2,03	0,05	0,38	0,65	2,85	0,98	1,42	0,39	14,95
14.05. 00:00	8,15	1,57	0,05	0,38	0,65	2,01	0,86	1,54	0,34	11,25
14.05. 02:00	13,21	1,54	0,04	0,30	0,54	2,40	0,87	1,54	0,40	11,75
14.05. 02:00	10,99	1,71	0,05	0,28	0,58	2,35	0,75	1,34	0,38	10,98
14.05. 04:00	30,21	2,02	0,04	0,31	0,55	2,40	0,92	1,45	0,55	11,85
14.05. 06:00	35,22	2,22	0,09	0,35	0,50	2,59	0,63	1,21	0,40	12,70
14.05. 06:00	38,99	3,07	0,11	0,41	0,52	3,02	0,77	1,54	0,43	11,47
14.05. 08:00	22,91	3,16	0,08	0,54	0,62	2,85	0,99	1,54	0,40	15,69
14.05. 10:00	29,02	1,71	0,09	0,32	0,59	2,71	1,02	1,98	0,39	19,43
14.05. 12:00	18,99	1,35	0,10	0,33	0,55	2,31	0,98	1,54	0,41	13,47
14.05. 14:00	14,90	2,19	0,07	0,30	0,65	3,05	0,88	1,93	0,41	15,24
14.05. 16:00	12,99	2,10	0,08	0,28	0,62	2,97	0,98	2,11	0,39	17,54
15.05. 06:00	10,99	2,99	nd	0,28	0,54	2,45	0,85	1,57	0,39	12,65
15.05. 20:00	12,54	1,77	0,08	0,31	0,64	2,09	0,78	1,24	0,42	13,21
16.05. 19:00	15,25	1,54	0,07	0,41	0,59	2,40	0,70	1,45	0,40	14,10

## 4.6 Bildung und Emission von LHKW durch Makroalgen

### 4.6.1 Inkubationsexperimente: Makroalgen als biogene Quellen für LHKW

Nachdem bei der Kampagne eine Abhängigkeit der LHKW-Konzentration vom Makroalgen-vorkommen gefunden wurde, sollte nun untersucht werden, welche Algensorten für die Produktion dieser halogenierten Kohlenwasserstoffe an der Nordseeküste verantwortlich sind und ob die einzelnen Algen charakteristische Fingerprints aufweisen. Die in der Literatur verfügbaren Daten über das Emissionsverhalten von Makroalgen sind sehr gering. Hinzu kommt, dass die wenigen Daten, die aus mediterranen Klimazonen stammen, sich bezüglich der Produktionsraten der einzelnen Algensorte sehr voneinander unterscheiden. Um eine Aussage über die spezifischen Quellen und auch Quellstärken an den jeweiligen Probenahmestellen machen zu können, wurden die vor Ort angesiedelten Algen untersucht.

Zur Bestimmung der Fingerprints der verschiedenen Makroalgen und deren Produktionsraten wurden Inkubationsexperimente an der Nordsee und im Labor durchgeführt. Die Probenahme der Makroalgen erfolgte direkt vom Ufer aus im Gezeitenraum bis zu einer Tiefe von 50 cm. Von den Makroalgen wurden Stücke von 0,3 bis 1,0 g Stücke mit einem Skalpell abgetrennt und in Inkubationsbehälter (Glasflaschen) gegeben. Als Inkubationsmedium wurde Meerwasser verwendet, das über einen Filter (Porengröße 0,2 µm) gefiltert wurde, um Mikroalgen und Mikroorganismen zu entfernen. Danach wurde das Meerwasser zur Entfernung der LHKW ausgegast. Experimente mit synthetischem Meerwasser sind laut Literatur wenig erfolgreich, da dieses Medium bei den Algen Zellschädigungen und ein teilweises Absterben der Algen bewirkt [259]. Das Gefäß mit der Probe wurde mit Meerwasser aufgefüllt, damit keine Verluste durch Emission in die Gasphase auftreten konnten. Um die Entstehung von Konzentrationsschichten zu vermeiden, wurde während der Inkubation gerührt. Die entnommenen Probevolumina von meist 20 mL wurden nach der Entnahme sofort analysiert. Bei allen Experimenten wurden Kontrollproben mit gefiltertem, ausgegastem Meerwasser durchgeführt.

Für die ersten Experimente wurden an der Nordseeküste im August 2001 Makroalgen gesammelt und in Meerwasser bei -23 °C tiefgekühlt bis zur Verwendung gelagert. Vor der Inkubation wurde das Algenstück für ca. 12 h zur Akklimatisierung und damit zum Stressabbau in LHKW-freies Meerwasser gegeben. Anschließend erfolgte die eigentliche Inkubation in einem ca. 350 mL großen Glasgefäß. Weitere Inkubationsexperimente wurden während der Messkampagne im Mai 2002 an der Nordseeküste und im Anschluss auf die Kampagne im Labor durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurden einige Veränderungen

vorgenommen. Das Inkubationsgefäß wurde auf ein Volumen von 1 L vergrößert, um dem Algenstück ausreichend Platz zu bieten und somit den Stress zu minimieren. Außerdem wurde ein Glasgitter am Gefäßboden eingebracht, damit die Alge beim Rühren nicht beschädigt wurde. Diese Technik zum Schutz der Alge wurde bereits früher zur Inkubation angewendet, allerdings in kleineren Inkubationsgefäßen [259]. Die Zeit, welche die Alge vor der Inkubation zur Akklimatisierung hatte, wurde auf 24 h verlängert. Zusätzlich wurden zum Test der Reproduzierbarkeit Parallelproben mit gleichwertigen Teilen aus derselben Alge in zwei Inkubationsgefäßen angesetzt. Die Experimente vor Ort an der Nordsee und im Labor unterschieden sich nur darin, dass bei den Laborversuchen die Algen nach der Probenahme 3-6 Tage lang bei +4 °C bis zur Inkubation aufbewahrt wurden. Die Makroalgen waren bei diesen Versuchen im Gegensatz zu 2001 zu keinem Zeitpunkt tiefgefroren.

Es wurden die drei an den Probenahmeorten vorkommenden Makroalgen *Fucus vesiculosus*, *Ulva lactuca* und *Enteromorpha compressa* inkubiert. Die Tabn. 33-35 geben die Produktionsraten in ng pro g Algenfeuchtgewicht (AFG) und Tag der drei Algen für die verschiedenen Inkubationsexperimente an. Tab. 36 fasst die mittleren Produktionsraten der drei Algen aus allen Experimenten zusammen.

Tab. 33: Produktionsraten von *Fucus vesiculosus* [in  $\text{ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{d}^{-1}$ ]

	Inkubation an Nordsee		Laborex. 2002		Laborex. 2001
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2	2001
CH <sub>3</sub> I	0,70	0,70	2,00	2,50	4,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	1,37	1,33	1,93	1,42	32,00
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,96	0,93	1,17	1,57	nd
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1,07	0,82	0,98	0,80	23,00
CH <sub>2</sub> ClI	0,11	0,23	0,09	0,36	nd
CH <sub>2</sub> BrI	0,73	0,80	0,19	0,55	nd
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2,40	3,42	1,48	3,35	26,50
CH <sub>3</sub> Br	0,20	0,09	0,23	0,45	9,00
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	8,23	11,73	11,42	21,33	148,00
CH <sub>2</sub> BrCl	0,05	0,12	0,14	0,32	0,92
CHBrCl <sub>2</sub>	nd	0,04	nd	0,07	nd
CHBr <sub>2</sub> Cl	5,04	6,44	1,57	3,06	9,23
CHBr <sub>3</sub>	24,23	29,65	29,76	36,65	275,00

Tab. 34: Produktionsraten von *Ulva lactuca* [in ng g<sup>-1</sup><sub>AFG</sub> d<sup>-1</sup>]

	Inkubation an Nordsee		Laborex. 2002		Laborex.
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2	2001
CH <sub>3</sub> I	0,33	0,89	0,56	1,21	1,31
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	1,24	1,45	0,98	2,34	16,54
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,01	0,05	0,00	0,04	nd
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,43	0,69	0,72	1,23	19,25
CH <sub>2</sub> ClI	0,42	0,54	0,54	0,96	0,32
CH <sub>2</sub> BrI	nd	0,05	0,01	0,04	nd
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1,65	2,65	2,03	3,94	2,12
CH <sub>3</sub> Br	0,78	0,89	0,65	1,08	1,56
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	2,45	3,65	1,78	2,65	35,89
CH <sub>2</sub> BrCl	0,89	1,54	1,06	2,32	33,89
CHBrCl <sub>2</sub>	0,14	0,54	0,37	0,76	3,67
CHBr <sub>2</sub> Cl	1,23	1,88	1,65	2,35	1,56
CHBr <sub>3</sub>	2,78	3,54	2,14	2,71	2,16

Tab. 35: Produktionsraten von *Enteromorpha compressa* [in ng g<sup>-1</sup><sub>AFG</sub> d<sup>-1</sup>]

	Inkubation an Nordsee		Laborex. 2002	
	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 1	Versuch 2
CH <sub>3</sub> I	0,54	0,67	0,32	1,32
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,22	0,44	0,54	0,76
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,02	0,12	0,02	0,00
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,07	0,32	0,23	0,54
CH <sub>2</sub> ClI	0,23	0,45	0,44	0,75
CH <sub>2</sub> BrI	0,08	0,12	0,23	0,33
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2,43	4,65	0,98	3,65
CH <sub>3</sub> Br	0,90	1,22	1,34	1,76
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,15	0,54	0,43	0,76
CH <sub>2</sub> BrCl	nd	0,04	nd	0,01
CHBrCl <sub>2</sub>	nd	0,04	0,01	0,02
CHBr <sub>2</sub> Cl	1,54	1,87	0,98	1,76
CHBr <sub>3</sub>	8,00	10,65	4,86	7,93

Tab. 36: Vergleich der Produktionsraten (Versuche 2002) [in  $\text{ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{d}^{-1}$ ]

	<b>Fucus vesicul.</b>	<b>Enteromorpha</b>	<b>Ulva lactuca</b>
$\text{CH}_3\text{I}$	1,40 ± 1,01	0,71 ± 0,43	0,75 ± 0,38
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1,51 ± 0,28	0,49 ± 0,22	1,50 ± 0,59
1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	1,16 ± 0,29	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,02
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	0,92 ± 0,13	0,29 ± 0,20	0,77 ± 0,33
$\text{CH}_2\text{ClI}$	0,20 ± 0,12	0,47 ± 0,21	0,62 ± 0,24
$\text{CH}_2\text{BrI}$	0,57 ± 0,27	0,19 ± 0,11	0,03 ± 0,02
$\text{CH}_2\text{I}_2$	2,66 ± 0,92	2,93 ± 1,58	2,57 ± 1,00
$\text{CH}_3\text{Br}$	0,24 ± 0,15	1,31 ± 0,36	0,85 ± 0,18
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	13,18 ± 3,50	0,47 ± 0,25	2,63 ± 0,77
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	0,16 ± 0,12	0,03 ± 0,02	1,45 ± 0,64
$\text{CHBrCl}_2$	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,45 ± 0,26
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	4,03 ± 1,70	1,54 ± 0,40	1,78 ± 0,47
$\text{CHBr}_3$	30,07 ± 4,00	7,86 ± 2,37	2,79 ± 0,57

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Entwicklung eines GC-ECD-ICPMS-Analysensystems zur Bestimmung bromierter und iodierter Kohlenwasserstoffe

#### 5.1.1 Vorteile der elementselektiven ICPMS-Detektion

Die Gaschromatographie mit anschließender Detektion durch den Elektroneneinfangdetektor ist aufgrund der sehr guten Nachweisgrenzen (0,01-2 pg) das am häufigsten verwendete Verfahren zur Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe in Luft- und Wasserproben im Ultraspurenbereich. Deshalb wurde es auch für diese Arbeit ausgewählt. Allerdings hat die ECD-Detektion den großen Nachteil der geringen Selektivität. Bestmögliche gaschromatographische Bedingungen konnten viele Trennprobleme zwar stark minimieren (Kap. 3.3.3), eine perfekte Trennung ohne Koelutionen ist selbst bei Standardlösungen jedoch nicht möglich (Abb. 43a). Im ECD-Chromatogramm können die Peaks der Substanzen 1-2, 3-4, 17-18, 21-22, 28-29 sowie 32-33 nicht aufgelöst werden. Eine Trennung der Substanzen ist jedoch Voraussetzung für eine richtige Quantifizierung. Deshalb wurde das GC-ECD-System online an einen zweiten, elementselektiven Detektor, das ICPMS, gekoppelt. Abb. 43b zeigt den außerordentlichen Vorteil der elementselektiven Detektion anhand der mit dem ICPMS gemessenen Standardlösung im Vergleich zur ECD-Detektion in Abb. 43a. Durch die Unterscheidung in chlorierte, bromierte und ioderte Spezies ist eine wesentlich einfachere Zuordnung der Substanzen im Chromatogramm möglich. Außerdem konnten dadurch alle Koelutionen mit Ausnahme des Brom-Isomers 32-33 aufgelöst werden. Dies ist für die Aufgabenstellung dieser Arbeit sehr wichtig, da die für die Atmosphärenprozesse bedeutenden Substanzen Brommethan (Nr. 1), Iodmethan (Nr. 3), Bromethan (Nr. 4), Chloriodmethan (Nr. 21), 1-Iodbutan (Nr. 28) sowie 1,2-Dibromethan (Nr. 29) ansonsten nicht quantifiziert werden könnten.

Der enorme Vorteil des ICPMS als elementselektiver Detektor wird vor allem bei Realproben sichtbar. Hier sind im ECD-Chromatogramm im Vergleich zur Standardlösung viele weitere LHKW und andere Substanzen mit hoher Elektronenaffinität wie z. B. Alkylnitrate enthalten. Abb. 44a zeigt das ECD-Chromatogramm einer Luftprobe von der Deutschen Nordseeküste vom 15. Mai 2002. Da die Zuordnung über die Retentionszeit erfolgt, kann dies aufgrund der Vielfalt der Peaks leicht zu einer falschen Identifizierung führen. Im Vergleich zum ECD-Chromatogramm sind die einzelnen ICPMS-Chromatogramme für  $^{127}\text{I}$  und  $^{79}\text{Br}$  der Luftprobe sehr viel übersichtlicher. Wie bei der Standardlösung sind auch hier alle Brom- bzw. Iodpeaks sehr gut getrennt.

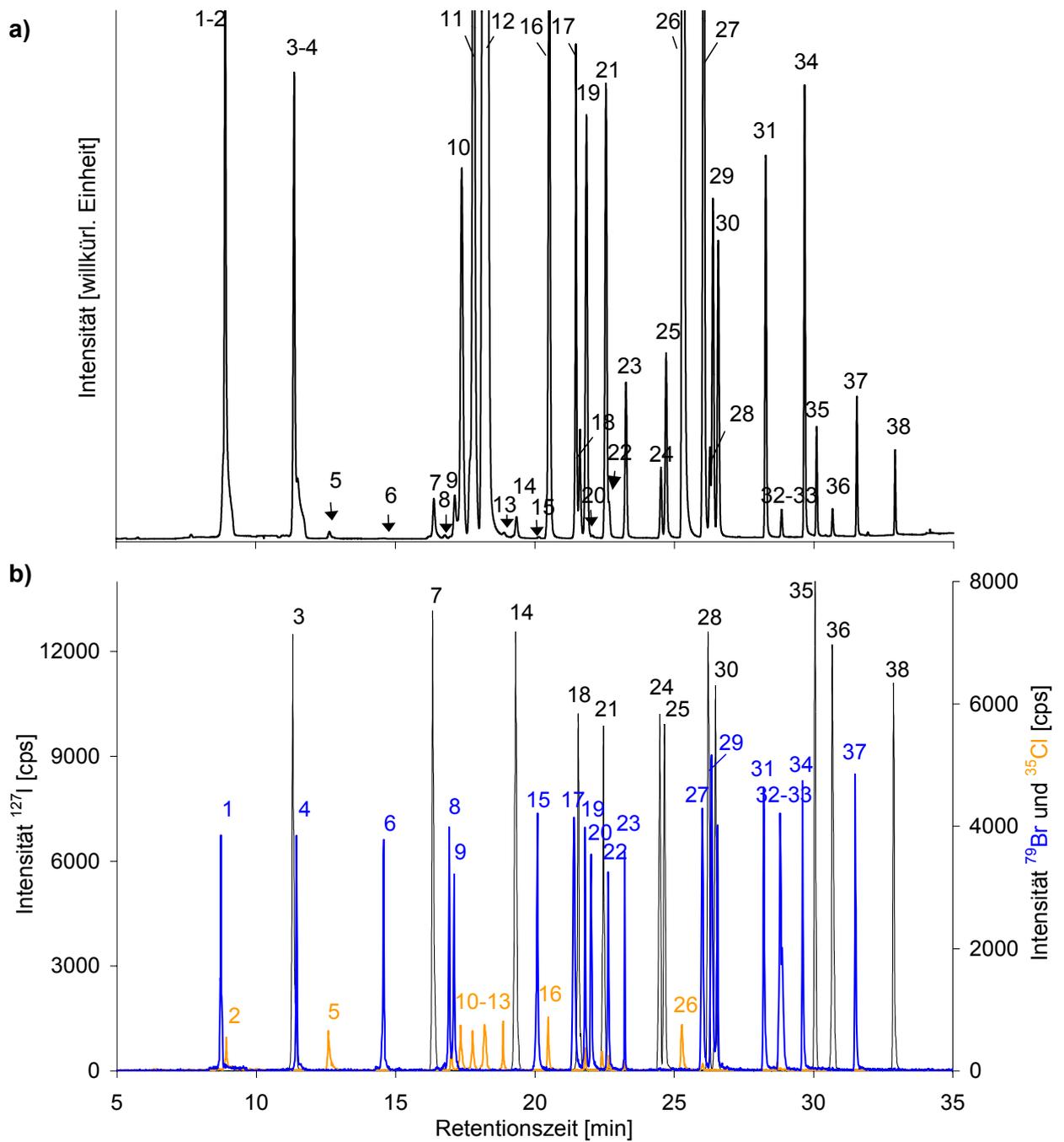


Abb. 43: Chromatogramme einer LHKW-Standardlösung

a) ECD-Chromatogramm, b) ICPMS-Chromatogramme für  $^{127}\text{I}$ ,  $^{79}\text{Br}$  und  $^{35}\text{Cl}$   
(Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 59)

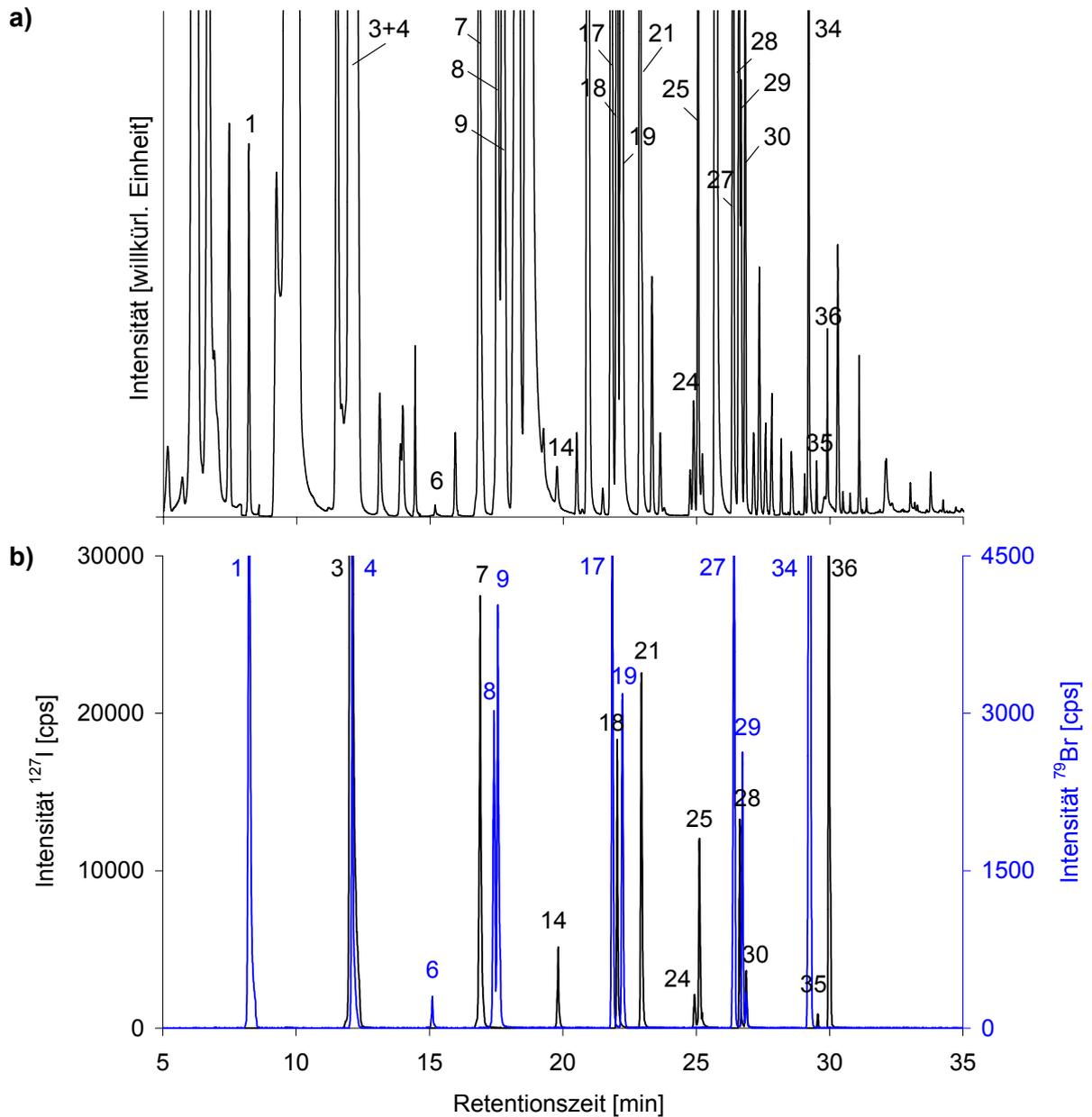


Abb. 44: Chromatogramme einer Luftprobe (Nordseeküste, 15. Mai 2002, 20 Uhr)  
a) ECD-Chromatogramm, b) ICPMS-Chromatogramme für  $^{127}\text{I}$  und  $^{79}\text{Br}$   
(Peaknummerierung laut Tab. 10, S. 59)

### 5.1.2 Vergleich der Quantifizierung mittels ECD und ICPMS

Ein Problem bei der ECD-Detektion ist, dass die bromierten und iodierten Substanzen, die in dieser Arbeit bestimmt werden sollen, zum Teil oder auch vollständig von anderen Verbindungen überlagert sind (z. B. Peak 3-4 und Peak 30). Eine Quantifizierung dieser Substanzen liefert zu hohe Werte. Tab. 37 zeigt die mit dem ECD und ICPMS berechneten Konzentrationen der Luftprobe aus Abb. 44 vom 15. Mai 2002. Im Fall des koeluiierenden Peaks 3-4 sollte die aus dem ECD-Chromatogramm berechnete Konzentration gleich der Summe der Substanzen  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  sein, die durch ICPMS-Messung erhalten wurden. Die erlangte Konzentration von 24,47 pptv des ECD liegt aber deutlich über der Summe des ICPMS aus 10,98 pptv für  $\text{CH}_3\text{I}$  und 1,77 pptv für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Es ist davon auszugehen, dass beim ECD eine zusätzlich überlagerte Substanz mitintegriert wurde. Auch für die koeluiierenden Substanzen 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  und  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  (Peak 8+9) ist die aus dem ECD-Chromatogramm berechnete Konzentration größer als die Summe beim ICPMS. Ebenso wurden für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  deutlich erhöhte Konzentrationen im Vergleich zum ICPMS erhalten. Für die anderen Substanzen wurden sehr ähnliche Konzentrationen mit einem Fehler von meist kleiner 10 % RSD erhalten.  $\text{CH}_3\text{Br}$  wurde mit dem ECD nicht quantifiziert, da aufgrund des niedrigen Siedepunktes von 3,5 °C große Fehler bei der Kalibrierung auftraten. Es konnte hier die substanzunabhängige Quantifizierung mittels ICPMS eingesetzt werden, so dass der aufwendige Gebrauch von Gasstandards vermieden werden konnte. Näheres zur substanzunabhängigen Kalibrierung wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben (Kap. 5.1.3).

Tab. 37: Quantifizierung der Luftprobe aus Abb. 44 mit ECD und ICPMS [in pptv]

Nr.	Substanz	ECD	ICPMS	Nr.	Substanz	ECD	ICPMS
1	$\text{CH}_3\text{Br}$	nq	12,54	21	$\text{CH}_2\text{ClI}$	0,80	0,75
3	$\text{CH}_3\text{I}$	} 24,47	10,98	24	2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	0,09	0,08
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$		1,77	25	i- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	0,62	0,58
6	2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	0,09	0,08	27	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	1,21	1,24
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1,42	0,75	28	1- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	} 1,33	0,87
8	1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	} 1,77	0,31	29	1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$		0,42
9	$\text{CH}_2\text{BrCl}$		0,64	30	$\text{CH}_2\text{BrI}$	0,98	0,35
14	2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	0,30	0,31	34	$\text{CHBr}_3$	12,80	13,21
17	$\text{CH}_2\text{Br}_2$	2,05	2,09	36	$\text{CH}_2\text{I}_2$	1,39	1,45
18	1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	} 1,33	0,51				
19	$\text{CHBrCl}_2$		0,78				

### 5.1.3 Substanzunabhängige Kalibrierung mit ICPMS

Die Quantifizierung der LHKW durch den ECD benötigt eine einzelne Kalibrierung aller Substanzen aufgrund der starken Abhängigkeit der Detektorempfindlichkeit von der zu bestimmenden Substanz (s.Kap. 3.3.1). Beim ICPMS ist die Signalintensität des Detektors direkt proportional zur Menge des einzelnen Elements und unabhängig von der Struktur der Verbindung. Im Gegensatz zum ECD muss also nicht für jede Substanz eine eigene Kalibriergerade erstellt werden, was die Quantifizierung erheblich vereinfacht. Abb. 45 zeigt deutlich die Unterschiede für die Kalibrierung von Iodmethan und Iodethan mit dem ECD bzw. dem ICPMS. Die Steigung der Kalibriergerade des ECD für Iodmethan ist ungefähr um den Faktor 2 höher als für Iodethan, während identische Steigungen für beide Substanzen durch das ICPMS erhalten wurden. Auch die mit dem ICPMS erhaltenen Geraden weiterer iodierter Substanzen lagen gut übereinander, so dass eine substanzunabhängige Kalibrierung möglich war. Lediglich die Steigungen von Diiodmethan und Bromiodmethan waren etwas niedriger als die der anderen Substanzen. Dies kann an der schnellen photolytischen Zersetzung von Diiodmethan und Bromiodmethan und dem dadurch entstehenden größeren Fehler liegen. Für bromierte Substanzen konnte eine substanzunabhängige Kalibrierung ebenso durchgeführt werden.

Eine ausgezeichnete Linearität der Geraden mit Korrelationskoeffizienten von  $R^2 > 0,997$  wurden für alle Messungen, sowohl mit dem ECD als auch mit dem ICPMS, erzielt. Hierbei wurden die Peakflächen der jeweiligen Substanzen zur Auswertung herangezogen. Nur für  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  lag der Korrelationskoeffizient bei  $R^2 = 0,98$ , was wieder auf die kurze photolytische Lebensdauer zurückzuführen ist. Die Präzision der ECD-Messungen variierte dabei, abhängig von der zu bestimmenden Substanz, stärker als die des ICPMS (5 %), lag aber dennoch unter 8 % der Standardabweichung.

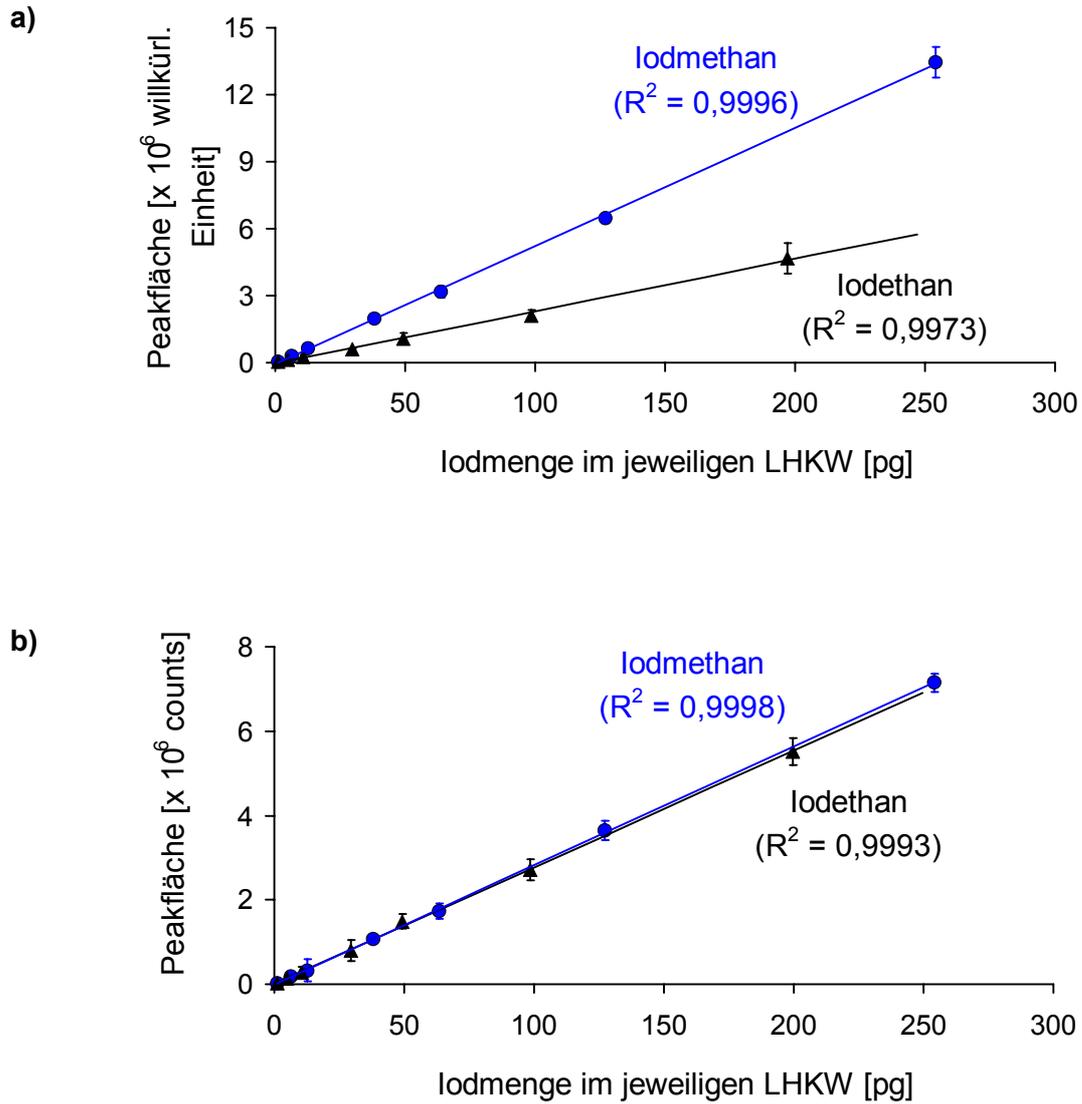


Abb. 45: Kalibriergeraden von Iodmethan und Iodethan für eine Detektion mit ECD (a) bzw. ICPMS (b)

#### 5.1.4 Ist eine massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse für leichtflüchtige iodierte Kohlenwasserstoffe möglich?

Probleme bei der Quantifizierung von bromierten und iodierten Substanzen in Luft- und Wasserproben durch Substanzverluste bei der Probenvorbereitung und der Desorption können durch den Einsatz der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse (Kap. 3.8.1) aufgehoben werden. In dieser Arbeit soll überprüft werden, ob eine MSIVA für iodierte Kohlenwasserstoffe möglich ist. Eine Voraussetzung für die Durchführung einer MSIVA ist die Existenz eines Indikators, der das Element in der gleichen chemischen Form wie die zu bestimmende Substanz enthält. Diese wurde durch die Synthese der auf  $^{129}\text{I}$ -isotopenmarkierten Iodspezies Iodethan, 1-Iodpropan und 2-Iodpropan erfolgreich erfüllt (Kap. 3.8.2). Die Stabilität der Indikatorlösungen konnte anhand von Aufbewahrungstests bewiesen werden. Nach vier Tagen Lagerung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss zeigten sie keine Veränderungen. Zum Test der Langzeitstabilität wurden die synthetisierten Verbindungen in verdünnten 100  $\mu\text{L}$  Einmalportionen bei  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert und die Stabilität der Indikatoren nach zwei Wochen und nach sechs Monaten kontrolliert. Sowohl  $\text{C}_2\text{H}_5^{129}\text{I}$  als auch die Lösung mit  $1\text{-C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$  und  $2\text{-C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$  war langzeitstabil.

Eine weitere Bedingung der MSIVA ist, dass die verschiedenen Elementspezies während der gesamten Probenaufarbeitung bis zum Zeitpunkt der vollständigen Speziestrennung keinen Isotopenaustausch untereinander durchführen dürfen. Um einen solchen, möglichen Isotopenaustausch zu überprüfen, wurde zu einer Standardlösung, die verschiedene iodierte Verbindungen mit dem natürlich vorkommenden Isotop  $^{127}\text{I}$  enthielt, der synthetisierte  $\text{C}_2\text{H}_5^{129}\text{I}$ -Indikator bzw. der Indikator mit  $1\text{-C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$  und  $2\text{-C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$  gegeben. Nach 2 min Schütteln wurde die Lösung ausgepurgt und analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen die Abbildungen 46 und 47. Hieraus wird ersichtlich, dass bereits während der Purgedauer (30 min) und der Zeit der Thermodesorption und GC-Trennung (ca. 50 min) ein Isotopenaustausch der iodierten Substanzen der Standardlösung mit dem Indikator stattgefunden hat. Vor allem das  $\text{CH}_3^{129}\text{I}$  wurde hierbei bevorzugt gebildet. Im vergrößerten Ausschnitt b von Abb. 46 erkennt man, dass auch die Substanzen  $\text{CH}_2\text{CI}$  und  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  austauschen, jedoch hier die Kinetik eine große Rolle spielt. Aufgrund des induktiven Effektes des Chloratoms im  $\text{CH}_2\text{CI}$  wird die C-I-Bindung durch die erniedrigte Elektronendichte am C-Atom stabilisiert, was den Austausch erschwert. Beim  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  ist wegen der sterischen Hinderung der Isotopenaustausch gegenüber  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  verlangsamt. Der stark verzögerte Isotopenaustausch von  $\text{CH}_2\text{CI}$  ist auch im Versuch mit 1-Iodpropan und 2-Iodpropan zu beobachten (Abb. 47b).

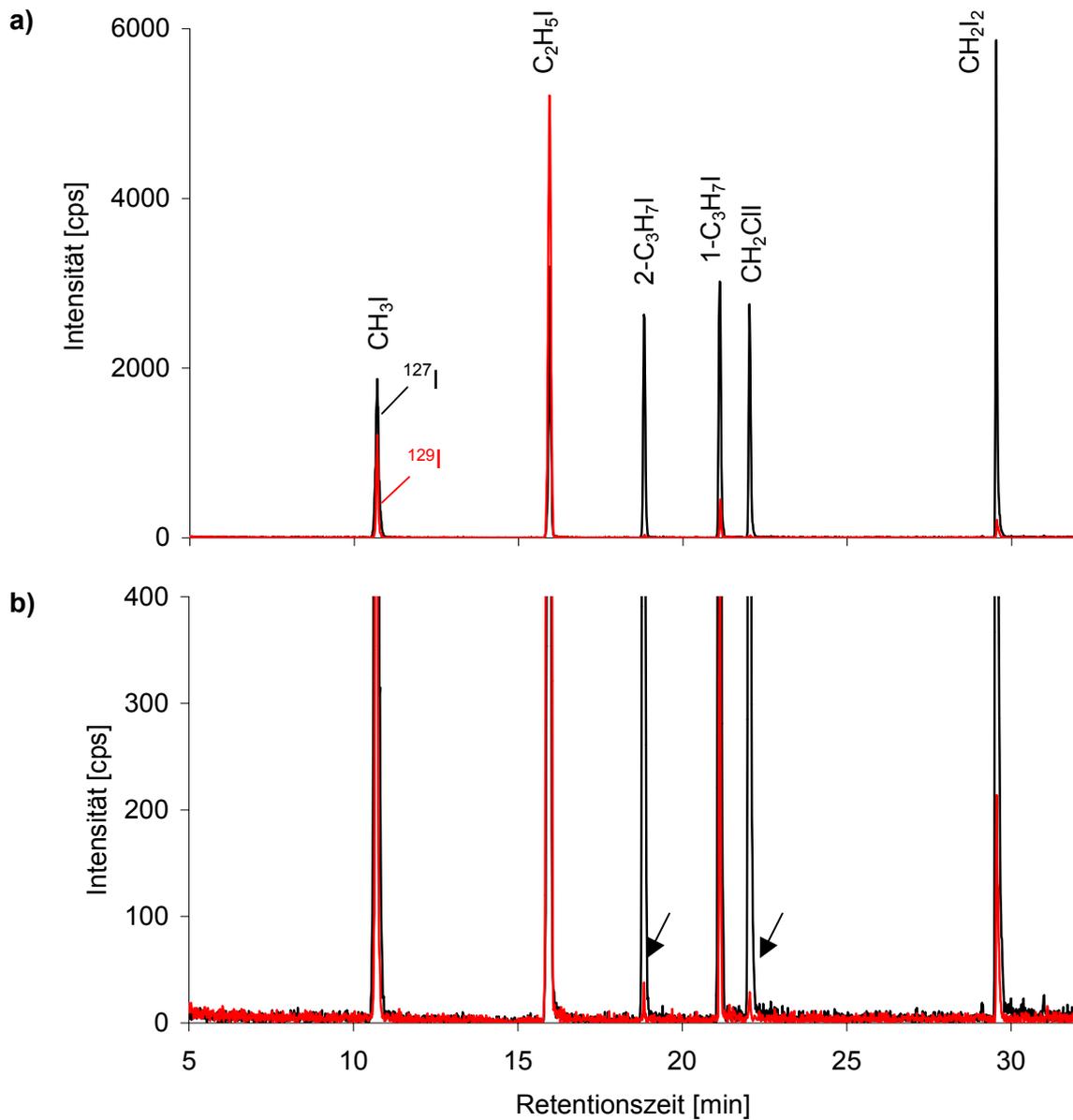


Abb. 46: a: Isotopenaustausch des  $\text{C}_2\text{H}_5^{129}\text{I}$ -Indikators mit anderen iodierten LHKW einer Standardlösung  
b: Vergrößerter Bereich des ICPMS-Chromatogramms aus a)  
(Verstärkungsfaktor 15)

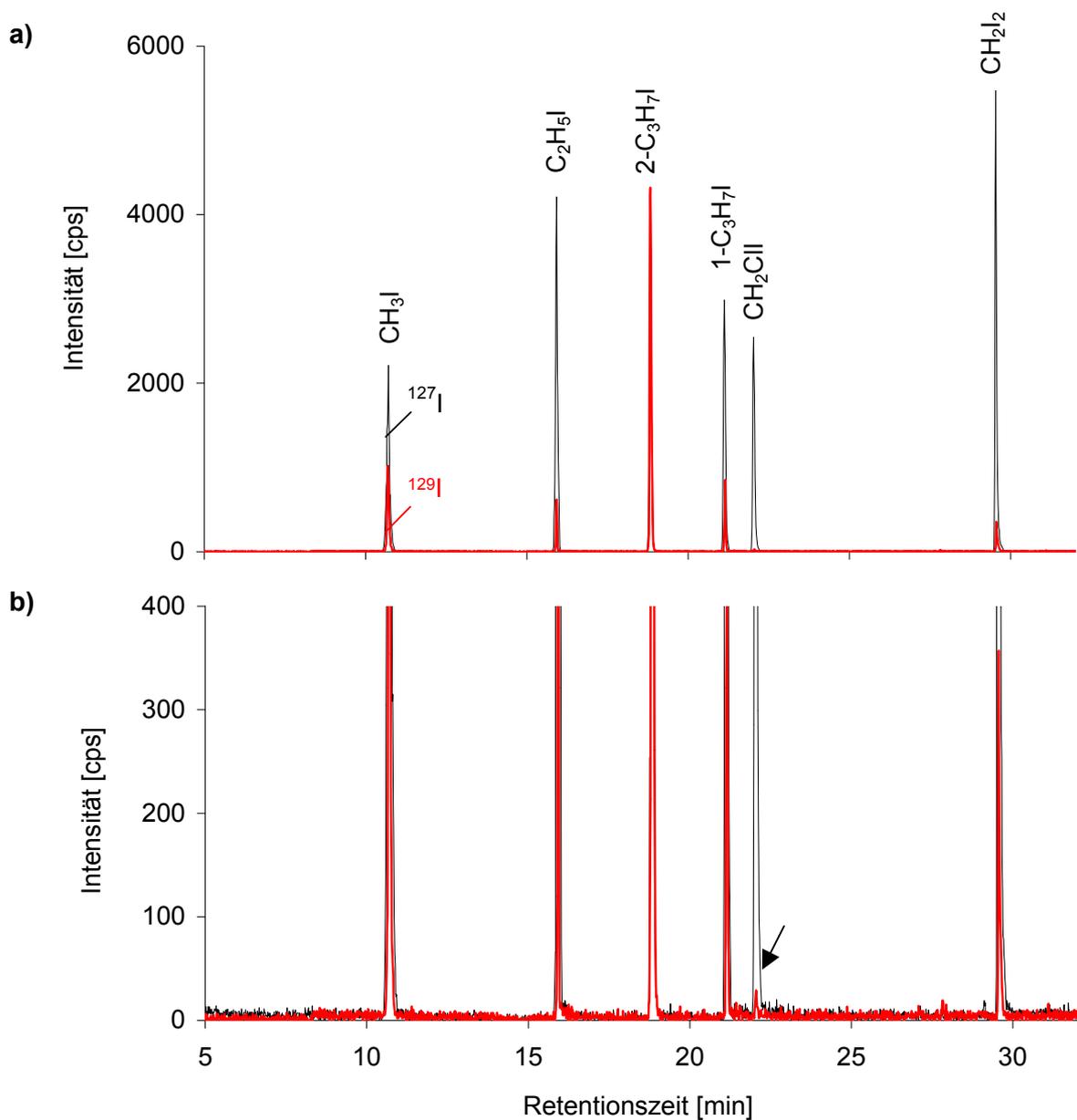


Abb. 47: a: Isotopenaustausch des  $1\text{-C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$  /  $2\text{-C}_3\text{H}_7^{129}\text{I}$ -Indikators mit iodierten LHKW einer Standardlösung  
 b: Vergrößerter Bereich des ICPMS-Chromatogramms aus a)  
 (Verstärkungsfaktor 15)

Eine massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse ist somit für die iodierten Substanzen Iodethan und 1-Iodpropan sowie 2-Iodpropan aufgrund des Isotopenaustausches zwischen den verschiedenen Substanzen nicht möglich. Neuere Untersuchungen mit bromierten Spezies zeigen, dass innerhalb der hier angegebenen Reaktionsbedingungen kein Isotopenaustausch der bromierten Substanzen der Standardlösung mit dem synthetisierten Bromethan-Indikator stattgefunden hat [260]. Dies liegt an der Bindungsenergie der

C-X-Bindung, die von Fluor zu hin Iod abnimmt. Für  $\text{CH}_3\text{Br}$  ist diese beispielsweise  $297 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Vergleich zu  $239 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{CH}_3\text{I}$  und für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$   $285 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber  $221 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  [261]. Eine Isotopenverdünnungsanalyse mit bromierten Spezies sollte innerhalb der benötigten Probenaufarbeitungs- und Analysendauer deshalb möglich sein. Die Untersuchungen hierzu werden derzeit gemacht.

### 5.1.5 Zusammenfassung der Vorteile der GC-ECD-ICPMS-Kopplung

In dieser Arbeit wurde erstmals eine Kopplung mit einem dem ICPMS vorgeschalteten ECD erfolgreich durchgeführt (Kap. 3.4). In der Literatur ist bisher auch die Verwendung des ICPMS zur elementselektiven Detektion der in dieser Arbeit bestimmten bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffe nicht bekannt.

Die wichtigsten Vorteile der Kopplung von GC-ECD und ICPMS zur Analyse von LHKW sind nachfolgend zusammengefasst:

- Elementselektive Detektion durch ICPMS: einfachere Chromatogramme trotz Koelutionen
- Sehr gute Nachweisgrenzen für LHKW (ECD: 0,01-11 pg, ICPMS: 0,5 pg für iodierte und 3 pg für bromierte Substanzen)
- Maximale Nachweisstärke durch 100 %-ige sequentielle Überführung des Analyten vom ECD und in das ICPMS, da kein Kapillarsplitter benötigt wird
- Kalibrierung mit ICPMS basiert auf Elementresponse und ist unabhängig von verschiedenen Substanzen des jeweiligen Halogens

Erfolgreich gelöste Anforderungen an die Kopplungstechnik:

- Durch Silicosteel-Kapillare mit fused-silica-Innenbeschichtung als Transferleitung wird keine Außen- und Innenkapillare benötigt: einfachere Handhabung
- Geringe Wechselwirkung der Analyten mit der Innenbeschichtung der Silicosteel-Kapillare bietet hohen Schutz vor Memoryeffekten
- Einfache Kopplung und Entkopplung ermöglicht schnellen Wechsel zwischen verschiedenen Problemstellungen
- T-Stück zum problemlosen Plasmazünden
- Minimal gefertigter Glasadapter mit Kugelschliff garantiert Flexibilität und passt genau in Injektorrohrbox: keine kalten Stellen, die zur Peakverbreiterung beitragen.

- Peakverbreiterung konnte minimiert werden durch direkt geheizte Transferleitung und optimale Position von Ende der Transferleitung und Induktionsspule des ICPMS (2 cm): Vermeidung von Verwirbelungen

Anmerkung: Auch wenn der ECD nach vollständiger Methodenoptimierung für die Bestimmung von bromierten und iodierten Substanzen nicht mehr benötigt wurde, wurde dennoch mit ihm zur Kontrolle mitgemessen, zumal dies keinen zusätzlichen Aufwand bedeutete. Zu Beginn der Kopplungsversuche sah es nämlich nicht so aus, als ob das ICPMS die erforderlichen Nachweisgrenzen vor allem für bromierte Spezies und welche, die in niedrigeren Konzentrationen in Luft- und Wasserproben vorhanden sind, erreichen würde. Das Kopplungssystem mit ECD stellt außerdem eine hervorragende Möglichkeit dar, eine umfassende Luft- und Wasseranalytik mit verschiedensten Substanzklassen durchzuführen. Beispielsweise können Alkylnitrate mit dem ECD mitbestimmt werden.

## 5.2 Vergleich der Detektion mit ECD und ICPMS des entwickelten zweidimensionalen Verfahrens mit der Detektion durch MIP-AED und EI-MS

Zum Vergleich der Detektoren ECD und ICPMS mit dem ebenfalls für die Analytik von LHKW eingesetzten Atomemissionsdetektor bzw. dem Massenspektrometer mit Elektronenstossionisation wurden auch Messungen mit letzteren Methoden durchgeführt (Kap. 3.5). Durch die Verwendung desselben gaschromatographischen Systems unter identischen Trennparametern können die Vor- und Nachteile der Detektoren und die hierbei erhaltenen Nachweisgrenzen direkt miteinander verglichen werden (Tab. 38).

Die Nachweisgrenzen des ECD und EI-MS variieren im Vergleich zur substanzunabhängigen Detektion des ICPMS und MIP-AED stark zwischen den einzelnen Verbindungen eines Halogens. Der wesentliche Vorteil des ECD liegt in den extrem niedrigen Nachweisgrenzen für halogenierte Substanzen. Diese liegen je nach Substanz im Bereich von 0,01 pg für  $\text{CCl}_4$  bis hin zu 2 pg für 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  und 2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (Tab. 8). Auch das ICPMS erreicht eine hervorragende Nachweisgrenze für iodierte Substanzen von 0,5 pg, welche (mit Ausnahme des sehr elektronenaffinen  $\text{CH}_2\text{ClI}$ ) mindestens gleich gut wie die des ECD ist. Für bromierte Verbindungen ist die absolute Nachweisgrenze des ICPMS von 3 pg ebenfalls sehr gut und kann auch hier für viele Substanzen mit dem ECD mithalten. Gerade die Verbindungen 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , 2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  und 1- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  werden nur sehr schlecht vom ECD detektiert, wodurch auch die Gefahr der Überlagerung durch andere Substanzen extrem groß ist. Für die Detektion chlorierter Substanzen ist der ECD allerdings unerreicht. Für Chlor ist die Ionenausbeute eines ICPMS von 4,8 % zu gering, um empfindlicher messen zu können. Durch die Optimierung der Messparameter konnte jedoch eine ICPMS-Nachweisgrenze von ca. 30 pg erreicht werden. Um diesen Nachteil des ICPMS zu umgehen, kann der ECD für die Messung von chlorierten Verbindungen durch die online-Kopplung benutzt werden. Das EI-MS im SIM-Modus ist mit einer Nachweisgrenze von 0,5 bis 10 pg pro Substanz eine sehr leistungsstarke Detektionsmethode für alle LHKW (siehe Tab. 38), weshalb sie oft für die Analyse halogenierter Substanzen verwendet wird [262, 263]. Dennoch erreicht es nicht die Nachweisgrenzen des ICPMS für iodierte Verbindungen. Außerdem kann der SIM-Modus nur für die Analyse von Proben verwendet werden, bei denen die zu bestimmenden Substanzen bereits bekannt und identifiziert sind. Ansonsten muss im scan-Modus gemessen werden, der jedoch meist aufgrund seiner schlechten Nachweisgrenzen für Realproben nicht geeignet ist. Für höherkonzentrierte Proben liefert er jedoch durch die charakteristischen Molekülfragmente der Spektren wichtige Informationen zur Identifizierung und Strukturaufklärung. Im Vergleich zu den anderen Detektoren schneidet der MIP-AED hinsichtlich der

Nachweisgrenzen schlecht ab. Diese sind für bromierte Substanzen um einen Faktor 20 und für iodierte sogar um einen Faktor von ungefähr 80 höher als beim ICPMS.

Eine noch so hohe Detektorempfindlichkeit hat im Falle von koeluiierenden Peaks, welche häufig bei der ECD- und EI-MS-Detektion unvermeidbar sind, für die Quantifizierung von Substanzen wenig Nutzen. Ein großer Vorteil des ICPMS und des MIP-AED ist deshalb die elementselektive Detektion. Durch die Unterscheidung in die einzelnen Halogene führt dies, verglichen mit dem ECD, zu wesentlich einfacheren Chromatogrammen mit einer sehr guten Auflösung der Peaks (s. Kap. 5.1.1 und 3.5.1). Der große Nachteil des MIP-AED gegenüber dem ICPMS ist, dass der Bereich der Wellenlängen, der vom Diodenarray des MIP-AED abgedeckt werden kann, sich über etwa 50 nm erstreckt. Dies ermöglicht lediglich die simultane Messung von Brom ( $\lambda = 478 \text{ nm}$ ) und Chlor ( $\lambda = 479 \text{ nm}$ ), jedoch nicht die gleichzeitige Messung von iodierten Substanzen ( $\lambda = 183 \text{ nm}$ ). Vor allem bei der Anreicherung der Luft- und Wasserproben auf Adsorptionsmaterial ist dies ungünstig, da diese nur einmal thermodesorbiert und analysiert werden können. Mit dem ICPMS HP4500 können hingegen alle drei Halogene mit ihren Isotopen in einem Analysenlauf gemessen werden, da ein schnelles Springen zwischen den einzelnen Massen von Chlor, Brom und Iod sehr einfach ist.

Ein weiterer Vorteil des ICPMS ist, dass der Elementresponse unabhängig von den verschiedenen Substanzen des jeweiligen Halogens ist. Auch beim MIP-AED sind die Intensitäten der Spektrallinien direkt proportional zur Anzahl der angeregten Atome und somit ein Maß für die Konzentration der Elemente. Deshalb kann auch mit dem MIP-AED, wie beim ICPMS, der Gesamtgehalt der Halogenatome unabhängig von der zu messenden Verbindung bestimmt werden, was die Kalibrierung im Gegensatz zum ECD wesentlich erleichtert und zu zuverlässigen Ergebnissen führt [264, 265].

Das ICPMS mit gaschromatographischer Trennung ist somit vor allem für die Bestimmung leichtflüchtiger iodierter aber auch bromierter Verbindungen eine leistungsstarke Methode für die Zukunft. Allerdings fallen hier im Vergleich zu den anderen Detektoren relativ hohe Anschaffungs- und Betriebskosten durch den hohen Argonverbrauch und teure Ersatzteile an. Tab. 38 fasst die Vor- und Nachteile der Detektionsmöglichkeiten abschließend zusammen.

Tab. 38: Vergleich der verwendeten Detektionssysteme

	ICPMS	MIP-AED	ECD	EI-MS (scan)	EI-MS (SIM)
Nachweisgrenze [pg]					
Chlor	30	60	0,01-0,3	40-70	0,5-8
Brom	3	60	0,08-2,1	40-70	0,5-7
Iod	0,5	40	0,1-11	60-110	3-10
Selektivität	+	+	-	+	-
Kalibrierung	+	+	-	+	+
RSD (n=5) [%]	± 5	± 7	± 8	± 7	± 6
Relative Kosten	€€€	€€	€	€€	€€

### 5.3 Optimierung der Probenvorbereitung

#### 5.3.1 Adsorptions- und Desorptionseffektivität

Für eine zuverlässige Überführung leichtflüchtiger LHKW in niedrigsten Spurenkonzentrationen in den Gaschromatographen mussten geeignete Adsorbentien, gute Reinigungs-, Probenahme- sowie Thermodesorptionsbedingungen erarbeitet werden. Als Kriterien für die Eignung der Adsorbentien für die Anreicherung von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Siedepunkten bis zu 220 °C aus Luft und Wasser wurden die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften sowie die Anlagerung von Wasser an das Adsorbens untersucht (3.6.2). Die Ergebnisse der Adsorptionstests aus Kap. 3.6.2 sind in Tab. 39 zusammengefasst.

Tab. 39: Adsorptions-, Desorptions- und Hydrophobie-Eigenschaften verschiedener Adsorptionsmaterialien

	Adsorption (Sdp.< 60 °C)	Desorption (Sdp.> 60 °C)	Hydrophobie
Carbosieve SIII	++	--	--
Carboxen 564	+	-	+
Carboxen 569	+	-	-
Carboxen 1000	++	--	--
Tenax TA	--	++	++
Tenax GR	-	+	+

Da kein Adsorptionsmaterial existiert, das sowohl alle LHKW vollständig adsorbiert sowie auch wieder vollständig desorbiert, wurden zwei Adsorptionsmaterialien in gemischt gepackten Röhrchen verwendet. Wie aus

Tab. 39 hervorgeht, adsorbierten Carbosieve SIII und Carboxen 1000 die leichtflüchtigen Substanzen sehr gut, allerdings war hier die Desorption höhersiedender Substanzen sehr schlecht. Bei Tenax TA hingegen brachen Substanzen mit einem Siedepunkt  $< 80\text{ °C}$  durch, die Desorption war jedoch vollständig. Deshalb wurde eine Kombination von Tenax TA mit Carbosieve SIII oder Carboxen 1000 verwendet. Mit diesem Multibett ließen sich alle LHKW mit Siedepunkt  $> 5\text{ °C}$  ohne Kühlung bei Raumtemperatur quantitativ anreichern. Die Wiederfindungsraten der Substanzen lagen hierbei mit Ausnahme von  $\text{CH}_2\text{BrI}$ ,  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CH}_2\text{I}_2$  bei  $> 95\%$  mit einer für die LHKW-Analytik sehr guten Standardabweichung von  $19\%$ . Weil Carbosieve SIII und Carboxen 1000 viel Wasser adsorbierten, musste bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. beim Purge-Prozess ein Trockenmaterial verwendet werden. Kaliumcarbonat hat sich für diesen Zweck als am geeignetsten herausgestellt (3.6.2.6).

### 5.3.2 Vergleich des Purge & Trap- und des Twister-Verfahrens zur Extraktion von Wasserproben

Ein wichtiges Qualitätskriterium bei der Analyse von Wasserproben ist die Extraktionseffizienz und die Reproduzierbarkeit der Methode. Zu deren Optimierung bei der Purge & Trap-Technik wurde der Gasfluss, die Temperatur des Wasserbades und die Purgezeit variiert (Kap. 3.7.1). Die Tests zeigten einen Anstieg der Extraktionseffizienz mit steigendem Gasfluss und steigender Temperatur. Für die entwickelte Analytik zum Nachweis bromierter und iodierter Substanzen erwies sich ein Gasfluss von  $100\text{ mL min}^{-1}$ , eine Extraktionsdauer von  $40\text{ min}$  und eine Wasserbadtemperatur von  $60\text{ °C}$  als optimal. Für diese Bedingungen ergab sich bei Trocknung mit Kaliumcarbonat und Nafion-Trockner eine Wiederfindungsrate für die Zielverbindungen von meist über  $95\%$  (Tab. 18). Lediglich für  $\text{CH}_2\text{BrI}$  ( $87\%$ ),  $\text{CHBr}_3$  ( $88\%$ ) sowie für  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ( $75\%$ ) waren die Wiederfindungsraten geringer. Für diese Substanzen war jedoch die Desorption unvollständig, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Auspurgen vollständig ist. Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen für 6 Wiederholungen war im Bereich von  $1\text{-}8\%$  RSD und somit in einem für die Umweltanalytik von LHKW sehr guten Bereich.

Im Vergleich zur Purge & Trap-Methode schnitt der Twister schlecht ab. Die Wiederfindungsraten lagen für die Twister-Technik zwischen  $65\%$  für  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $95\%$  für  $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ .

Der Versuch, die Substanzen mit dem Twister über eine zeitsparende Ungleichgewichtseinstellung zu extrahieren, schlug aufgrund der starken Schwankung der Reproduzierbarkeit von bis zu 45 % RSD fehl. Es stellte sich als vorteilhafter heraus, die Probe über einen mehrfachen Extraktionsprozess quantitativ zu extrahieren und die erhaltenen Konzentrationen zu addieren. Mit einer Standardabweichung von < 20 % ist diese Methode verglichen mit der der Ungleichgewichtseinstellung zwar deutlich besser, aber für eine quantitative Bestimmung von LHKW in Wasserproben noch immer wenig zufriedenstellend. Zudem ist sie wenig praktikabel, da allein der zeitliche Aufwand einer mehrfachen Extraktion groß ist. Für jeden Extraktionsschritt müssen mindestens 30 min veranschlagt werden. Hinzu kommt die Dauer der Analyse. Die SBSE ist somit für die LHKW-Analytik im Vergleich zur Purge & Trap-Methode weniger geeignet. Würden jedoch wie bei der SPME Twister aus einem Gemisch zum Beispiel aus PDMS und Carboxen existieren, wäre mit einer deutlich besseren Extraktionseffizienz und somit einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung zu rechnen.

### **5.3.3 Vergleich der erzielten Nachweisgrenzen für die Bestimmung von LHKW in Luft- und Wasserproben im Vergleich zur Literatur**

Ein entscheidendes Kriterium für die Qualität der Analytik ist die Nachweisgrenze des Verfahrens. Diese hängt neben vielen Faktoren wie dem Anreicherungsschritt auch von der Empfindlichkeit des Detektors für die einzelnen Verbindungen (ECD) bzw. für das einzelne Element (ICPMS) ab (Kap. 5.2). In Tab. 40 sind die Nachweisgrenzen verschiedener Analysenverfahren für die Bestimmung von LHKW in Luftproben gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass mit dem in dieser Arbeit verwendeten Adsorptionsverfahren mit ICPMS-Detektion vergleichbare und zum Teil deutlich niedrigere Nachweisgrenzen als mit anderen Methoden erreicht werden konnten. Lediglich das von Schall [266] eingesetzte Verfahren ist nachweisempfindlicher, vor allem für Substanzen, die beim ECD einen hohen Response zeigen wie  $\text{CH}_2\text{ClI}$  und  $\text{CH}_2\text{BrCl}_2$ .

In Tab. 41 sind verschiedene Methoden zur Wasseranalyse von einigen ausgewählten LHKW gegenübergestellt. Die mit dem ICPMS ermittelten Nachweisgrenzen dieser Arbeit liegen im Bereich der ECD-Detektion vieler Arbeiten. Ebenso wie bei der Luftanalytik weist das von Schall [266] eingesetzte System bei den bromierten Verbindungen eine geringere Nachweisgrenze auf.

Tab. 40: Vergleich der in dieser Arbeit erreichten Nachweisgrenzen von LHKW in Luftproben [in pptv] mit Literaturwerten

Autor	Anreicherung, Detektion	CHBr <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> BrCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI
diese Arbeit	Carboxen/Tenax, ICPMS	0,06	0,1	0,08	0,01	0,01
Schall, 1994 [266]	Carbosieve SIII, ECD	0,02	0,007	0,01	0,04	0,004
Pruvost et al., 2000 [80]	Carboxen 564, ECD	3	0,3	0,3	0,7	0,6
Ekdahl et al., 1998 [112]	Tenax TA, ECD	5	0,4	0,4	0,4	0,4
Chuck, 2002 [267]	Kanister, ECD	1,3	1,1	0,9	0,1	0,4

Tab. 41: Vergleich der in dieser Arbeit erreichten Nachweisgrenzen von LHKW in Wasserproben [in ng L<sup>-1</sup>] mit Literaturwerten

Autor	Extraktion, Detektion	CHBr <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> BrCl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>2</sub> ClI
diese Arbeit	Purge & Trap, ICPMS	0,06	0,1	0,08	0,01	0,01
Schall, 1994 [266]	Purge & Trap, ECD	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01
Pruvost et al., 2000 [80]	Purge & Trap, ECD	0,2	0,05		0,04	0,02
Slaets et al., 1999 [268]	Purge & Trap, AED	0,11	0,4	0,14	2,57	1,52
Klick u. Abrahamsson, 1992 [77]	Extraktion mit Pentan, ECD	0,2	0,2	0,2		0,03
Frazey et al., 1998 [269]	SPME (PDMS), ECD	4,6	2,6		3,4	2,4
Popp u. Paschke, 1997 [270]	SPME (Carboxen/PDMS), ECD	0,5	0,1	0,1		

#### 5.3.4 Reproduzierbarkeit bei der Analyse von Parallelproben

In dieser Arbeit wurden Parallelmessungen mit doppelt besaugten Luft- oder ausgepurgten Wasserproben durchgeführt. Die Werte der LHKW-Konzentrationen für die Untersuchung der parallel besaugten Luftproben während der Kampagne 2002 (Tab. 32-35) und der Wasserproben vom 22.4.02 und 13.5.02 (Tab. 29 u. 31) stimmen sehr gut überein. Sowohl für die Luft- als auch für die Wasserproben wurden meist Abweichungen kleiner 10 % detektiert. Lediglich bei manchen Luftproben war für einige LHKW eine Abweichung bis zu 25 % vorhanden. Dies betraf die Substanzen, die in den niedrigsten Konzentrationen existend waren oder die leicht photolytisch zersetzbaren Verbindungen  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass LHKW sowohl in Luft- als auch in Wasserproben im niedrigen Konzentrationsbereich mit hoher Präzision bestimmt werden können und routinemäßige Einfachbestimmungen mit einer vergleichsweise geringen Unsicherheit möglich sind.

## 5.4 Diskussion der biogenen LHKW-Konzentrationen im Meerwasser der Nordsee sowie ihrer Atmosphäre

### 5.4.1 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen an der Nordseeküste

Die Tabn. 42 und 43 geben einen Überblick über die Wasser- und Luftkonzentrationen an den verschiedenen Probenahmeorten. Es sind die Mittelwerte aller Messungen aufgeführt, wobei die Anzahl der Proben in Klammern wiedergegeben ist. Mit Ausnahme der Werte der Proben von Stelle 1, die im August 2001 genommen wurden, stammen alle anderen Daten aus dem Frühjahr 2002. Die Konzentrationsbereiche der einzelnen LHKW sind hier aus Platzgründen nicht aufgelistet, jedoch für die Stellen 1, 2 und 3 in Tab. 44 zum Vergleich mit Literaturdaten aus anderen Küstengebieten aufgeführt. Wie man erkennen kann, sind die Konzentrationen für alle bromierten und iodierten Substanzen an Stellen mit Makroalgenvorkommen (Stellen 1, 3 und 4) sowohl in den Wasser- als auch in den Luftproben wesentlich höher. Makroalgen können somit eindeutig als Quelle für LHKW identifiziert werden. Der Frage, wie die Fingerprints der einzelnen Arten aussehen und in welchen Mengen die Algen halogenierte Substanzen bilden, wurde mit Hilfe von Inkubationsexperimenten nachgegangen (Kap. 4.6, Kap. 5.5).

Tribrommethan liegt in den Wasserproben in deutlich höheren Konzentrationen vor, als alle anderen bromierten und auch iodierten Verbindungen. Neben Tribrommethan kommen an allen Probenahmestellen die Substanzen Brommethan, Dibrommethan und Iodmethan in vergleichsweise hohen Konzentrationen in den Wasserproben vor. Sehr ausgeprägt ist die hohe mittlere  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ -Konzentration von  $29 \text{ ng L}^{-1}$ , die in den Proben von Schlüttsiel (Stelle 4) detektiert wurde. Tribrommethan kommt an Stelle 4 nur in ca. 3-fach höheren Konzentrationen vor als Dibrommethan. Das Verhältnis von  $\text{CHBr}_3$  zu  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  im Meerwasser liegt für die Probenahmestellen 2 und 3 bei einem Faktor von 7,8 bzw. 7,2 und ist damit sehr ähnlich. In der Literatur wird von sehr unterschiedlichen  $\text{CHBr}_3 / \text{CH}_2\text{Br}_2$ -Verhältnissen in Küstengebieten berichtet. Carpenter et al. finden ein Verhältnis von 6 an der Irischen Atlantikküste, wo verschiedenste Makroalgen vorhanden sind [155]. Baker et al. finden hingegen an einer Stelle, die auch durch starkes Makroalgenvorkommen gekennzeichnet ist, eine Konzentration von Tribrommethan, die nur 1,6 mal höher ist als diejenige von Dibrommethan [271]. Die Konzentrationen von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und somit das Verhältnis zu  $\text{CHBr}_3$  scheinen stark von der jeweiligen Makroalgenart und deren Produktionsmuster am Probenahmeort abzuhängen. Dass die hohen  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ -Konzentrationen in Zusammenhang mit der an der Nordseeküste an Stelle 4 verstärkt angesiedelten Braunalge *Fucus vesiculosus* steht, konnte durch

Inkubationsexperimente anhand des charakteristischen Fingerprint der Alge gezeigt werden. Näheres hierzu ist in Kapitel 5.5.3 beschrieben.

In den Luftproben waren ebenso wie im Wasser die Substanzen Tribrommethan, Brommethan, Tribrommethan und Iodmethan in hohen Konzentrationen vorhanden. Jedoch wurde hier nicht immer Tribrommethan mit der höchsten Konzentration gemessen. An den Stellen 1, 5 und 6 hatte Brommethan die höchste Konzentration in der Atmosphäre, an den Stellen 2 und 3 hingegen Iodmethan. Nur an Stelle 4 mit vermehrtem Braunalgenvorkommen wurde  $\text{CHBr}_3$  am häufigsten mit mittleren Konzentration von 33 pptv gefunden. Die niedrigsten Konzentrationen für alle LHKW wurden generell an Stelle 5 im Landesinneren detektiert. Dies liegt hauptsächlich an dem Verdünnungseffekt durch Vermischung mit anderen Luftmassen.

Tab.42: Überblick der Wasserkonzentrationen von LHKW [in  $\text{ng L}^{-1}$ ] an 4 Probenahmestellen der Nordsee

	Stelle 1	Stelle 2	Stelle 3	Stelle 4
	MW (10)	MW (15)	MW (37)	MW (5)
$\text{CH}_3\text{I}$	5,43	8,42	10,96	12,86
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1,34	0,98	1,59	2,99
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	2,10	0,61	1,64	8,23
1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	2,04	0,45	1,18	1,41
$\text{CH}_2\text{ClI}$	0,63	0,38	1,15	1,21
$\text{CH}_2\text{BrI}$	0,65	0,34	0,60	4,40
$\text{CH}_2\text{I}_2$	7,95	0,94	3,41	3,71
2- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	nd	0,37	0,45	0,62
i- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	nd	0,68	1,21	1,98
1- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	nd	0,53	0,95	1,78
$\text{CH}_3\text{Br}$	6,84	2,94	11,84	8,57
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	0,93	0,65	2,03	3,45
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	nd	0,35	1,08	1,17
1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	nd	1,05	4,10	4,33
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	0,73	0,37	0,70	0,66
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	4,01	2,85	10,11	28,92
$\text{CHBrCl}_2$	0,67	0,57	1,47	1,28
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	1,73	1,48	3,54	3,74
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	nd	0,51	1,28	1,05
$\text{CHBr}_3$	19,03	22,52	71,24	93,91

Tab. 43: Überblick der Luftkonzentrationen [in pptv] an 6 Probenahmestellen der Nordsee

	Stelle 1 MW (13)	Stelle 2 MW (14)	Stelle 3 MW (50)	Stelle 4 MW (4)	Stelle 5 MW (2)	Stelle 6 MW (4)
CH <sub>3</sub> I	4,92	12,95	16,76	8,75	4,06	7,81
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,47	0,42	1,04	0,88	0,10	0,25
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1,52	0,19	0,39	0,47	0,01	0,06
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,20	0,15	0,49	0,71	0,02	0,07
CH <sub>2</sub> ClI	0,23	0,20	0,68	1,03	0,08	0,20
CH <sub>2</sub> BrI	0,09	0,17	0,37	0,55	0,03	0,07
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	0,18	1,03	2,75	5,70	0,11	0,50
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	nd	0,04	0,07	0,08	nd	nd
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	nd	0,14	0,57	1,18	nd	0,02
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	nd	0,44	0,66	1,11	0,12	0,10
CH <sub>3</sub> Br	13,39	10,76	13,75	10,51	6,93	15,18
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	1,65	0,94	1,87	2,21	0,48	0,75
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	nd	0,04	0,06	0,07	nd	nd
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	nd	0,23	0,31	0,50	nd	0,05
CH <sub>2</sub> BrCl	0,30	0,31	0,47	0,71	nd	0,06
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,76	1,01	1,98	7,43	0,64	0,82
CHBrCl <sub>2</sub>	0,74	0,42	0,64	0,84	0,17	0,30
CHBr <sub>2</sub> Cl	0,62	0,51	1,23	2,29	0,15	0,28
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	nd	0,21	0,35	1,21	0,09	0,09
CHBr <sub>3</sub>	5,90	4,63	11,01	32,68	2,49	4,59

Diiodmethan war während der Messkampagne sowohl in Wasser als auch in der Atmosphäre in wesentlich geringeren Konzentrationen vorhanden als Iodmethan. Häufig wird in der Literatur allerdings von höheren CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>- gegenüber CH<sub>3</sub>I-Werten berichtet [81], was aufgrund von Emissionen bestimmter Makroalgenpezies oder durch verstärktes Auftreten von Mikroalgen der Fall sein kann. Eine erhöhte CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-Konzentrationen durch Mikroalgenproduktion ist bei den Messungen auf dem offenen Meer (Stelle 6, 14.5.03 um 17 Uhr) im Vergleich zur Küstenregion (Stelle 2, 14.5.03 um 18 Uhr) erkennbar (s. Tab. 29). Die Atmosphärenkonzentration von CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> war mit 0,36 pptv für das offene Meer fast identisch zur Messung an der Küstenstelle 2 mit 0,32 pptv. Da Stelle 2 nicht direkt durch eine Makroalgenemission beeinflusst ist und im Landesinneren nur 0,1 pptv gemessen wurden, ist von einer Diiodmethan-Produktion durch Mikroalgen auszugehen. Dass Makroalgen dennoch zur CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>-Emission

beitragen steht durch die wesentlich höheren Werte von 1,45 vom 14.5.03 an Stelle 3 außer Frage.

Zum saisonalen Vergleich der Ergebnisse vom August 2001 (Stelle 1) eignen sich am besten die Werte von Stelle 3 (April/Mai 2002), da bei beiden Gebieten die vorhandenen Makroalgen die LHKW-Konzentrationen beeinflussen. Die Konzentrationen in Luft und Wasser waren fast immer im August gegenüber April/Mai geringer, weshalb im Frühjahr von einer erhöhten Bioaktivität ausgegangen werden kann. Im Frühjahr waren vor allem die Atmosphärenkonzentrationen von Iodmethan und Diiodmethan im Vergleich zum August weitaus höher.

#### **5.4.2 Vergleich der LHKW-Konzentrationen mit Literaturdaten**

In Tab. 44 und Tab. 45 sind die Konzentrationen der Luft- und Wasserproben dieser Arbeit für 2001 und 2002 sowie Literaturdaten von mit der Nordseeküste vergleichbaren Gebieten gezeigt. Dies sind die Irische und die Französische Atlantikküste sowie die Küste Schwedens. Diese Gebiete sind geprägt von Makroalgenvorkommen und einem gemäßigten Klima. Zum Vergleich mit anderen Klimaregionen sei auf Tab. 4 in Kap. 2.4.1 verwiesen.

Die in dieser Arbeit bestimmten Gehalte der LHKW im Meerwasser und der Atmosphäre an der Deutschen Nordseeküste liegen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich, wie die der anderen in Tab. 44 und Tab. 45 aufgelisteten Gebieten. Für einen direkten Vergleich der verschiedenen Küstengebiete sind für die Nordseeküste die Werte von Probenahmestelle 2 am repräsentativsten, da dort nur vereinzelt größere Ansiedlungen von Makroalgen vorhanden sind. Im Vergleich zu Irland und zur Bretagne, wo eine größere Makroalgendichte herrscht, sind die Konzentrationen an Stelle 2 verhältnismäßig hoch. Wenn Makroalgen die Hauptquelle von LHKW darstellen, so würde man für Gebiete wie Irland oder die Bretagne höhere Konzentrationen erwarten. Möglicherweise spielt die Bioproduktion halogener Kohlenwasserstoffe durch Mikroalgen eine größere Rolle.

Die Meerwasserkonzentrationen dieser Arbeit sind für die Substanzen  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_2\text{BrCl}$  verglichen mit den vorhandenen Literaturdaten sehr hoch. Auffällig ist, dass Iodmethan an allen drei Stellen der Nordseeküste in höheren Konzentrationen vorhanden war als in den Vergleichsgebieten. Bei Diiodmethan traten für alle Gebiete die größten Schwankungen auf. Die bromierten Substanzen wie  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{CHBr}_3$  wurden in anderen Studien über einen weiten Konzentrationsbereich von 2-160  $\text{ng L}^{-1}$  gefunden, welcher in derselben Größenordnung wie der der Nordsee liegt.

Tab. 44: Vergleich der LHKW-Meerwasserkonzentrationen an der Nordsee mit vergleichbaren Küstengebieten [in ng L<sup>-1</sup>]  
 ([271] Baker et al. 2001, [80] Pruvost et al. 2000, [77] Klick u. Abrahamsson 1992)

	Dagebüll 01	Dagebüll 2002		Irland	Bretagne	Schweden
	Stelle1	Stelle2	Stelle3	[271]	[80]	Frühjahr [77]
CH <sub>3</sub> I	2,1-11,2	5,1-13,0	4,0-18,5	1,1-4,5	1-3,8	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,2-2,9	0,3-1,9	0,6-2,9	0,3-0,4		
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,1-4,8	0,1-1,0	0,1-5,2			0,1-0,4
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,1-3,6	0,1-1,9	0,2-2,7			0,1-0,4
CH <sub>2</sub> ClI	0,1-2,3	0,1-0,9	0,2-2,3	2,2-8,3	1,0 - 4,1	2,1-13,0
CH <sub>2</sub> BrI	0,1-1,1	0,2-0,4	0,2-1,2			
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	0,2-2,0	0,1-0,8	0,2-2,0			2,0-10,1
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	0,2-0,9	0,1-0,7	0,2-1,1			nd-3,2
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	0,3-2,0	0,2-1,3	0,3-2,0			
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1,2-21,0	0,4-2,5	1,1-8,0		0,1-0,9	4,1-190
CH <sub>3</sub> Br	2,3-15,9	1,8-5,2	2,9-31,2	0,1-0,2		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	0,4-2,1	0,3-1,0	0,8-4,5			
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1,0-8,8	0,8-7,2	3,6-22,2	1,4-21,9	2,6-11,5	
CH <sub>2</sub> BrCl	0,1-1,2	0,1-0,8	0,2-1,6	nd-0,01		
CHBrCl <sub>2</sub>	0,1-2,2	0,2-1,7	0,4-3,3	0,9-12,6	0,4-1,0	
CHBr <sub>2</sub> Cl	0,3-3,7	0,2-3,0	1,0-6,9	0,2-3,5	0,8 - 3,9	
1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	0,2-2,3	0,1-1,3	0,3-2,5			
CHBr <sub>3</sub>	3,3-42,8	5,3-64,0	20,9-158	10,1-52,6	26-105	2,2-150

Die Luftkonzentrationen an der Nordseeküste stimmen gut mit denen aus Irland und der Bretagne überein. Lediglich die Werte von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br liegen mit bis zu 5 pptv an Stelle 3 um einen Faktor 10 höher als in Irland. Die Konzentrationen von Dibrommethan sind hingegen auch an den Stellen 1 und 2 mit Makroalgenvorkommen wesentlich geringer als am Atlantik oder der Bretagne. In der Bretagne wurden extrem hohe Konzentrationen von bis zu 386 pptv CH<sub>3</sub>I gefunden. Als Begründung hierfür wurden LHKW-haltige Luftmassen genannt, die während einer Algenblüte von der Irischen Küste nach Frankreich getrieben wurden [80].

Die auf der Fahrt nach Amrum genommenen Luftproben entsprechen den Werten von Quack und Suess, die ebenfalls auf der offenen Deutschen Nordsee genommen wurden. Quack und Suess ermittelten Konzentrationen für CHBrCl<sub>2</sub> von 0,2-0,5 pptv und für CHBr<sub>2</sub>Cl von 0,1-0,3 pptv [167]. Die in dieser Arbeit gemessenen Mittelwerte liegen für CHBrCl<sub>2</sub> bei

0,3 pptv und für  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  bei 0,28 pptv und somit in diesem Bereich. Lediglich der Gehalt an Tribrommethan liegt mit 4,59 pptv außerhalb des von Quack und Suess bestimmten Konzentrationsbereiches von 1,6-2,9 pptv.

Tab. 45: Vergleich der LHKW-Atmosphärenkonzentrationen an der Nordsee mit vergleichbaren Küstengebieten [in pptv]  
 ([28] Carpenter et al. 2000, [83] Class u. Ballschmiter 1988, [80] Pruvost et al. 2000)

	Dagebüll 01		Dagebüll 2002		Irland	Atlantik	Bretagne
	Stelle1	Stelle2	Stelle3		[28]	[83]	[80]
$\text{CH}_3\text{I}$	2,1-11,2	4,7-23,5	9,0-40,8		0,1-1,5		5,7-386
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	0,1-1,1	0,3-0,7	0,8-2,4		<0,02-0,2		
1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	0,1-0,7	0,1-0,3	0,5-0,9				
2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$	0,5-6,0	0,01-1,0	0,3-1,2				
$\text{CH}_2\text{ClI}$	0,1-0,4	0,1-0,3	0,7-2,2		<0,02-0,2		0,9-2,7
$\text{CH}_2\text{BrI}$	0,02-0,2	0,01-0,5	0,4-0,9		<0,02-0,3		
$\text{CH}_2\text{I}_2$	0,04-0,6	0,3-3,1	1,6-8,9		<0,02-0,4		0-57
$\text{CH}_3\text{Br}$	4,3-30,1	3,1-23,2	15,2-47,3		9-26		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	0,4-3,1	0,3-1,8	1,5-5,0		0,1-0,5		
$\text{CH}_2\text{Br}_2$	0,1-1,5	0,4-2,0	2,4-3,1			3-25	1,0-12,1
$\text{CH}_2\text{BrCl}$	0,2-0,5	0,1-0,5	0,6-0,7			0,3	
$\text{CHBrCl}_2$	0,1-1,7	0,1-1,2	0,7-1,0			0,1-0,5	0,3-1,8
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	0,1-1,2	0,2-1,2	1,5-2,1		0,3-1,8	0,5-5	0,3-1,9
1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	0,1-0,9	0,1-0,5	0,4-0,6			0,1-0,5	
$\text{CHBr}_3$	1,8-14,2	1,1-11,2	14,1-64,8		2-16	10->200	3,8-58

## 5.5 Bildung und Emission von LHKW durch Makroalgen

### 5.5.1 LHKW-Fingerprints in Abhängigkeit von der jeweiligen Algensorte

Mittels Inkubationsexperimenten (Kap. 4.6.1) wurde die Produktion von LHKW verschiedener Makroalgen untersucht. Abb. 48 zeigt die experimentell bestimmten Produktionsraten der Braunalge *Fucus vesiculosus* sowie der Grünalgen *Ulva lactuca* und *Enteromorpha compressa*. Die Substanzen, die von den untersuchten Algen hauptsächlich abgegeben wurden, sind Tribrommethan, Dibrommethan, Dibromchlormethan und Diiodmethan. Die  $\text{CH}_2\text{I}_2$ -Produktionsraten waren für alle drei Algen mit ca. 2,5-3  $\text{ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{d}^{-1}$  auffallend ähnlich. Die Hauptkomponente der Emissionen, die bei den Messungen gefunden wurde, war Tribrommethan. Höchste Produktionsraten von 275  $\text{ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{d}^{-1}$  für Tribrommethan, gefolgt von 148  $\text{ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{d}^{-1}$  für Dibrommethan wurden für die Braunalge *Fucus vesiculosus* ermittelt. Besonders auffällig ist, dass die Konzentrationen der Messungen von 2001 (Werte sind in Abb. 48a um den Faktor 10 kleiner dargestellt) um etwa den Faktor 10 höher liegen als die von 2002. Das Produktionsmuster ist jedoch dasselbe. Es handelt sich also um einen typischen Fingerprint von *Fucus vesiculosus*. Aufgrund der biologischen Varianz schwankten auch bei Parallelinkubationen die Werte bis zu 35 %.

Die Messungen von 2002 im Labor und an der Nordsee zeigen für alle drei Algen innerhalb des relativ großen Fehlers eine Übereinstimmung. Es ist für alle Makroalgen ein typisches Bildungsmuster erkennbar. Im Falle der Grünalge *Ulva lacuca* wurden die Substanzen 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  nicht detektiert. Unerklärlich sind die stark abweichenden Produktionsmuster, die für die Experimente von 2001 und 2002 erhalten wurden. Die Produktionsraten von  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClI}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  und  $\text{CHBr}_3$  liegen für alle Inkubationsversuche in derselben Größenordnung. Für die drei Substanzen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  wurden jedoch für die Messungen von 2001 wesentlich höhere Produktionsraten ermittelt. Dies ist schwierig zu erklären, da bei den Experimenten mit der Braunalge die Produktionsraten von 2001 zwar um ein Vielfaches höher lagen, jedoch das Substanzmuster dasselbe war. Eine verstärkte Bildung durch Mikroorganismen kann ausgeschlossen werden, weil das Meerwasser gefiltert wurde.

Während der Nordseekampagne 2002 und anschließend im Labor wurde noch eine weitere Grünalge inkubiert, der an Probenahmestelle 3 gehäuft vorkommende Darmtang *Enteromorpha compressa*. Hier wurde ein charakteristischer Fingerprintbereich erhalten, mit  $\text{CHBr}_3$  als Hauptkomponente, gefolgt von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CHBr}_3$  sowie  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ . Die Produktionsraten zwischen den einzelnen Experimenten variieren selbst bei den Parallelversuchen stark. Dies

---

kann durch die Verwendung nicht identischer Pflanzenteile der Makroalge zur Inkubation erklärt werden. Die Pflanzenteile wurden zwar für die Parallelinkubationen aus einer Alge und an vergleichbarer Stelle (Algenmitte) entnommen, trotzdem kann es prinzipiell vorkommen, dass die Pflanzenteile eine unterschiedliche biologische Aktivität besitzen [259]. Für die extremen Unterschiede in der Abgaberate für die Messungen 2001 und 2002 gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Diese reichen von unterschiedlichen Standorten der verwendeten Makroalgen über ihr Lebensalter bis hin zu Gezeiten- oder auch Lichtstress. Dennoch hätte man ein einheitliches Produktionsmuster für die jeweilige Algensorte erwartet.

Im Zusammenhang mit Inkubationsexperimenten oder anderen Untersuchungen von Makroalgen ist in der Literatur stets von Stressfaktoren die Rede, die zu einer verstärkten Abgabe von LHKW führen können. Algen können laut Lüning durch Hitze oder Kälte, Trockenheit oder Überflutung sowie durch mechanische Einwirkungen oder Sturm gestresst werden [105]. Um den Einfluss des Stresses auf die Alge zu testen, wurde ein Inkubationsversuch mit *Fucus vesiculosus* gemacht, bei dem das ausgeschnittene Algenstück sofort nach der Präparation in LHKW-freies Meerwasser gegeben wurde, ohne ihm zuvor die Gelegenheit zu geben, sich von dem Stress des Schnittes zu erholen. Die nach 24 h ermittelten Abgaberraten waren für alle LHKW um etwa einen Faktor 20 höher, als bei den Versuchen inklusive vorheriger Akklimatisierung.

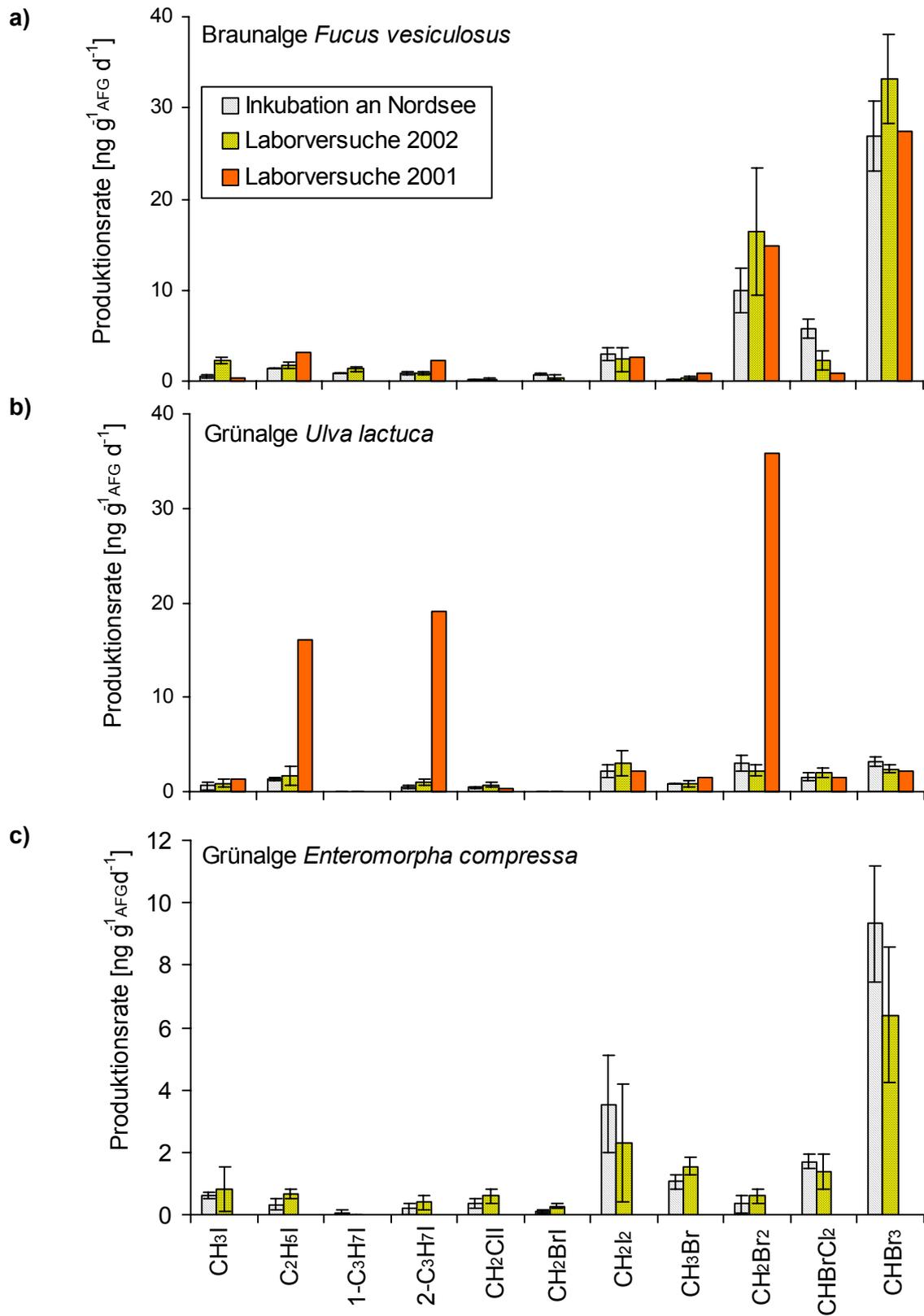


Abb. 48: Inkubationsexperimente mit verschiedenen Makroalgen

a) Braunalge *Fucus vesiculosus* (Werte der Laborversuche 2001 sind um den Faktor 10 höher gegenüber Skalierung auf y-Achse)

b) Grünalge *Ulva lactuca*

c) Grünalge *Enteromorpha compressa*

### 5.5.2 Vergleich der Produktionsraten mit Literaturwerten

Tab. 46 zeigt die Mittelwerte der Inkubationsversuche dieser Arbeit von 2002 im Vergleich mit Literaturdaten. Es gibt zwar einige Publikationen zu Inkubationsexperimenten von Makroalgen, häufig wurden jedoch andere Algensorten, meist aus polaren Gebieten, untersucht. Besonderen Wert muss beim Vergleich darauf gelegt werden, ob die Produktionsraten mit einem feuchten oder trockenen Algengewicht berechnet wurden. Alle hier aufgelisteten Werte sind auf ein Algenfeuchtgewicht bezogen.

Wie man anhand von Tab. 46 sehen kann, schwanken die ermittelten Produktionsraten der jeweiligen Alge zum Teil extrem. Gemeinsame Tendenzen sind jedoch erkennbar, so zum Beispiel wird von *Fucus vesiculosus*  $\text{CHBr}_3$  am häufigsten produziert, gefolgt von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ . Das Verhältnis von  $\text{CHBr}_3$  zu  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  liegt in dieser Arbeit bei 2,3 : 1 und stimmt exakt mit dem von Gschwend et al. überein [68]. Auch die Größenordnung der Produktionsraten ist für diese beiden Verbindungen dieselbe. Allerdings finden Carpenter et al. deutlich höhere  $\text{CHBr}_3$ -Konzentrationen und auch das Verhältnis von 29 : 1 ist grundlegend verschieden [82]. Die Verhältnisse von  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  zu  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  sind jedoch bei Carpenter et al. und Gschwend et al. identisch mit 1,3 : 1. In dieser Arbeit liegt ein Verhältnis von 3,3 : 1 vor. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für die LHKW-Produktion durch die Braunalge liegen im mittleren Bereich der Vergleichsdaten. Die Produktionsraten der Grünalge *Enteromorpha compressa* dieser Arbeit sind für alle LHKW ähnlich groß wie die von Giese et al. bestimmten Werte [89]. Auch das Verhältnis von  $\text{CHBr}_3$  zu  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  stimmt gut überein. Die Werte von Nightingale et al. sind für  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{CHBr}_3$  allerdings wesentlich höher [94]. Baker et al. finden extrem hohe  $\text{CH}_2\text{ClI}$ -Werte von  $36 \text{ ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{ d}^{-1}$  im Vergleich zu sehr niedrigen Werten von 0,47 bzw. 0,26 dieser Arbeit und derjenigen von Giese et al. [271].

In der Literatur werden anhand der Produktionsraten globale Hochrechnungen der LHKW-Konzentrationen gemacht. Das Hauptproblem hierbei ist, dass sie alle auf einem von de Vooy 1979 veröffentlichten globalen Algenvorkommen beruhen. De Vooy schätzt die globale Biomasse von Makroalgen auf  $5,8 \cdot 10^{13} \text{ g AFG}$  [272]. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, haben die verschiedenen Algenarten eine unterschiedliche Produktivität, was in den Berechnungen berücksichtigt werden müsste. Außerdem wird bei der Kalkulation nicht zwischen Algen verschiedener Klimazonen unterschieden. Die Produktivität von Makroalgen in den Tropen ist wesentlich höher als in temperierten Gebieten, diese wiederum haben höhere Abgaberaten als polare Makroalgen [105]. Aufgrund der vielen Unsicherheiten bei der globalen Hochrechnung, vor allem bezüglich der Biomasse von Makroalgen, erscheinen globale Abschätzungen mittels der in dieser Arbeit erhaltenen Abgaberaten nicht sinnvoll.

Tab. 46: Literaturvergleich der Produktionsraten [ $\text{ng g}^{-1}_{\text{AFG}} \text{d}^{-1}$ ]  
 ([271] Baker et al. 2001, [82] Carpenter et al. 2000, [68] Gschwend et al. 1985,  
 [89] Giese et al. 1999, [94] Nightingale 1995)

	<i>Fucus vesiculosus</i>				<i>Enteromorpha compressa</i>				<i>Ulva lactuca</i>	
	diese Arbeit	[271]	[82]	[68]	diese Arbeit	[89]	[271]	[94]	diese Arbeit	[271]
CH <sub>3</sub> I	1,40	1,89	0,77	3,0	0,71	0,01	2,11	4,40	0,75	1,56
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	1,51	0,48	0,04	8,0	0,49	0,32	0,65		1,50	2,37
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	1,16			6,0	0,04	0,07			0,03	
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,92				0,29	0,25			0,77	
CH <sub>2</sub> ClI	0,20	0,61	0,04		0,47	0,26	36,00		0,62	2,88
CH <sub>2</sub> BrI	0,57		0,26		0,19				0,03	
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2,66		0,90		2,93	4,00			2,57	
CH <sub>3</sub> Br	0,24	0,05		4,0	1,31		3,12		0,85	0,46
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	13,18		3,96	18,0	0,47	0,86		0,16	2,63	
CH <sub>2</sub> BrCl	0,16				0,03				1,45	
CHBrCl <sub>2</sub>	0,02			7,0	0,03				0,45	
CHBr <sub>2</sub> Cl	4,03		3,00	14,0	1,54			3,87	1,78	
CHBr <sub>3</sub>	30,07		115,2	41,0	7,86	15,16		100,0	2,79	

### 5.5.3 Eintrag von LHKW in das Meerwasser in Abhängigkeit vom Algenvorkommen

Wie die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, geben Makroalgen große Mengen an LHKW in das sie umgebende Meerwasser ab. Im Meerwasser sollten im Idealfall die gleichen Produktionsmuster wie bei den Inkubationsexperimenten zu finden sein, vorausgesetzt es ist nur eine Algensorte in größerem Maß vorhanden. Diese idealen Bedingungen herrschten an der Probenahmestellen 4 vor, wo fast ausschließlich *Fucus vesiculosus* angesiedelt war. Abb. 49a zeigt die charakteristischen Fingerprints der drei Algen. Diese wurden aus den Mittelwerten der Inkubationsexperimente an der Nordsee und im Labor 2002 ermittelt. Die Werte der Messungen von 2001 wurden hierbei nicht berücksichtigt, da sie im Vergleich zu den vier sehr ähnlichen Produktionsraten von 2002 aus der Reihe fallen. In Abb. 49b sind zum Vergleich mit den Fingerprints die Wasserkonzentrationen einiger LHKW an verschiedenen Probenahmestellen vom 13.5.02 dargestellt. Dies war der einzige Tag, an dem an allen drei Orten zur gleichen Tageszeit (17 bzw. 18 Uhr) Proben genommen wurden. Die meteorologischen Bedingungen sind also dieselben. Sofort erkennbar ist die vergleichsweise hohe CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-Konzentration an der Stelle mit Braunalgenvorkommen. Dass die hohen Werte von der Braunalge stammen, zeigt das Muster der Produktionsraten eindeutig.

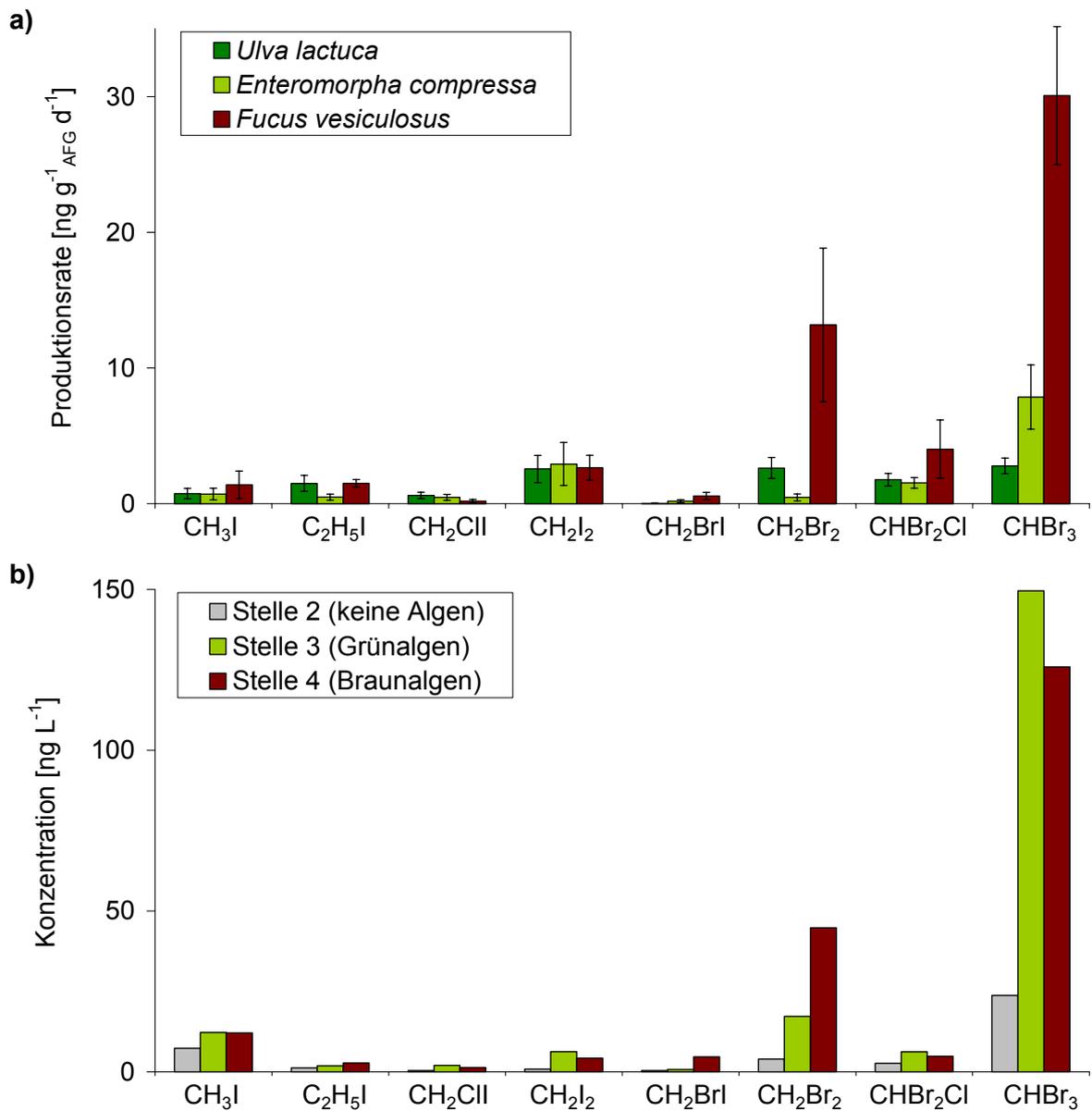


Abb. 49: a) Charakteristische Fingerprints verschiedener Algen aus Inkubationsversuchen  
 b) LHKW-Meerwasserkonzentrationen an verschiedenen Stellen der Nordsee vom 13. Mai 2002

### 5.5.4 Genetischer Zusammenhang zwischen verschiedenen LHKW

Eine positive Korrelation der Substanzen im Meerwasser ist ein Hinweis auf einen zusammengehörigen Bildungsmechanismus der LHKW. Um entsprechende Korrelationen sichtbar zu machen, wurden die Konzentrationen der einzelnen Substanzen gegeneinander aufgetragen (Abb. 50 u. 51).

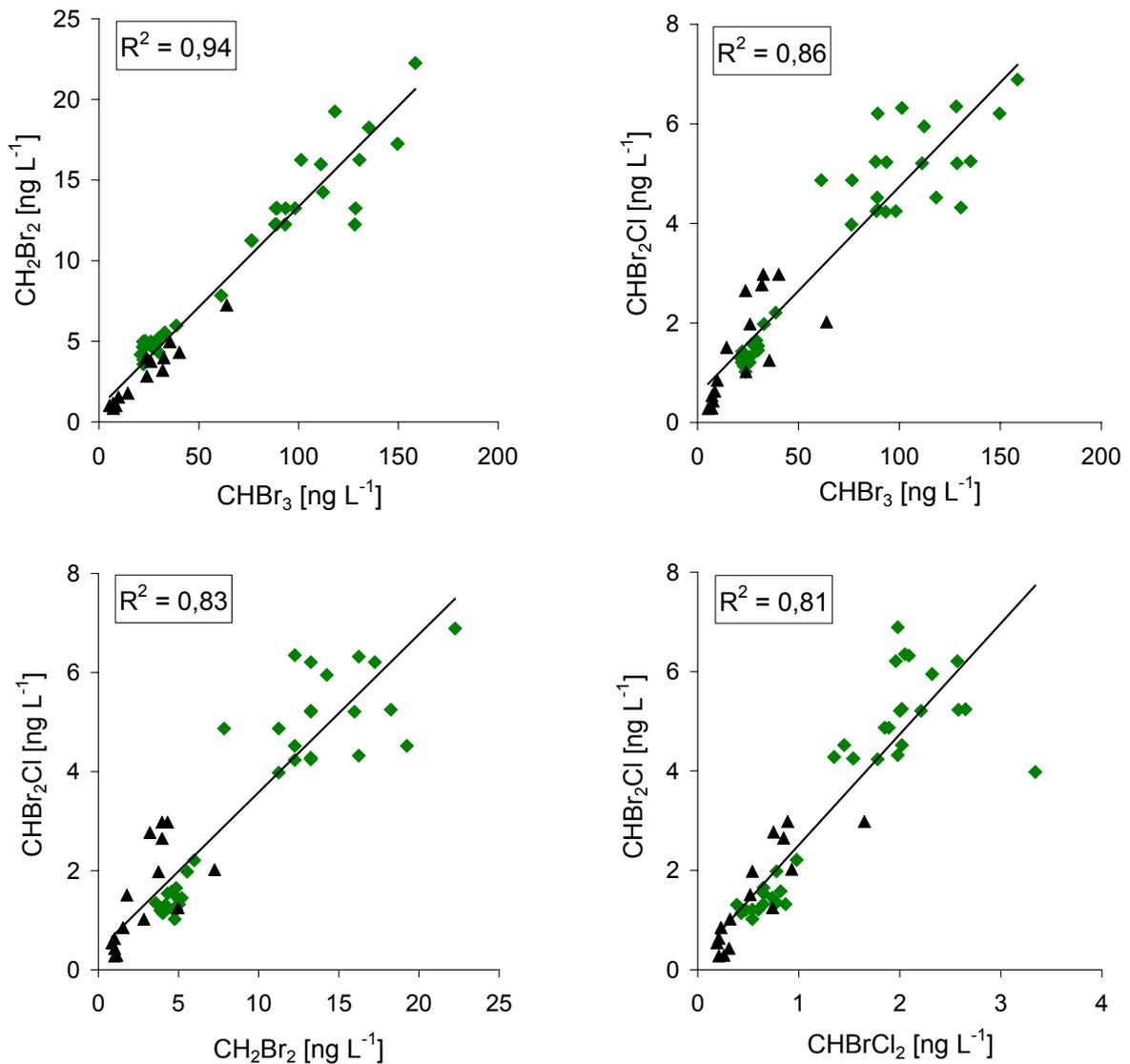


Abb. 50: Korrelationen bromierter Substanzen im Meerwasser der Nordsee (Stelle 2 ohne Algen  $\blacktriangle$ , Stelle 3 mit Grünalgen  $\blacklozenge$ )

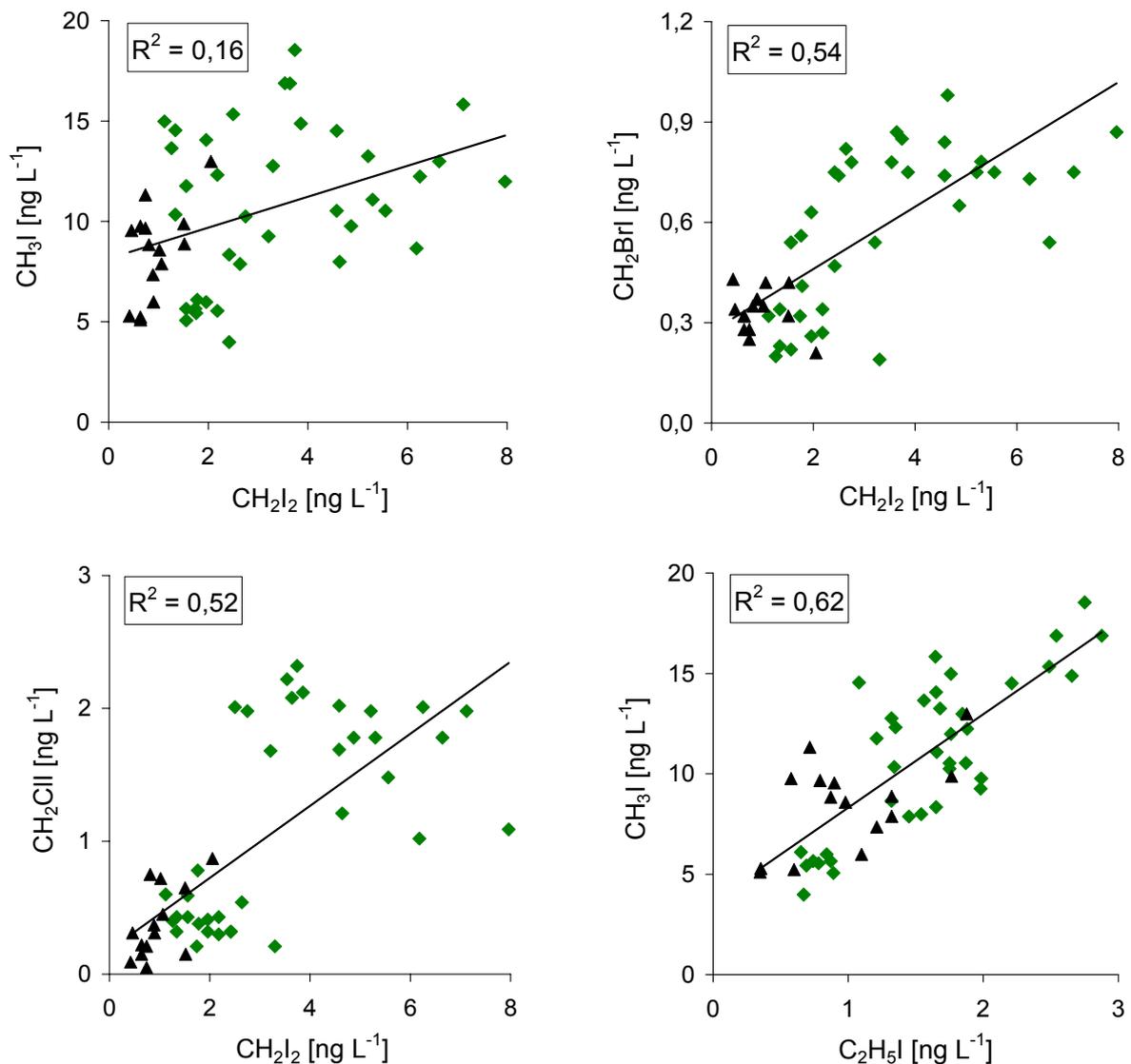


Abb. 51: Korrelationen iodierter Substanzen im Meerwasser der Nordsee  
(Stelle 2 ohne Algen ▲, Stelle 3 mit Grünalgen ◆)

Die ermittelten Korrelationskoeffizienten einiger LHKW in Meerwasser und Luft sind in Tab. 47 zusammengefasst. Die hervorgehobenen Werte verweisen auf eine gute bis sehr gute Korrelation. Vor allem die bromierten Substanzen korrelierten untereinander. Ein  $R^2$ -Wert von 0,94 für  $\text{CHBr}_3$  mit  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  ist für eine solch große Anzahl von Realproben eine hervorragende Übereinstimmung. Man kann also eindeutig von einem im Zusammenhang stehenden Bildungsmechanismus für diese beiden Substanzen ausgehen. Dieses Ergebnis bestätigt den in Abb. 5 gezeigten Mechanismus der Haloperoxidase-katalysierten Halogenierung von Ketonen. Wie bereits in Kap. 2.2.5 erwähnt, konnte auch in anderen Studien eine eindeutige positive Korrelation zwischen den Meerwasserkonzentrationen von

CHBr<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> einerseits als auch zwischen CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und CHBrCl<sub>2</sub> andererseits aufgezeigt werden [115]. Die sehr gute Korrelation der gemischthalogениerten Substanzen CHBr<sub>2</sub>Cl und CHBrCl<sub>2</sub> mit CHBr<sub>3</sub> wird meist nicht über die direkte Produktion von Makroalgen erklärt, sondern über eine nukleophile Substitution dieser Verbindungen (Kap. 2.2.6).

Für Luftproben waren die Korrelationen in der Literatur meist schlechter [226]. In dieser Arbeit wurden jedoch auch in den Atmosphärenproben für dieselben Substanzpaare wie in den Wasserproben sehr gute Korrelationen gefunden. Dies liegt daran, dass die Proben mit einem geringen Abstand von nur bis zu 1 m von der Algenquelle entfernt genommen wurden.

Tab. 47: Korrelationskoeffizienten verschiedener LHKW in Wasser und Luft

	R <sup>2</sup> (Wasser)	R <sup>2</sup> (Luft)
CHBr <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	<b>0,94</b>	<b>0,86</b>
CHBr <sub>3</sub> - CHBr <sub>2</sub> Cl	<b>0,86</b>	<b>0,81</b>
CHBr <sub>3</sub> - CHBrCl <sub>2</sub>	0,72	0,75
CHBr <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> BrI	0,69	0,27
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> - CHBr <sub>2</sub> Cl	<b>0,83</b>	<b>0,83</b>
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> BrI	0,61	0,41
CHBr <sub>2</sub> Cl - CHBrCl <sub>2</sub>	<b>0,81</b>	<b>0,88</b>
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CI	0,52	0,69
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> BrI	0,54	0,68
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> I	0,16	0,43
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	<b>0,79</b>	0,24
CH <sub>3</sub> I - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	0,62	0,34
CH <sub>3</sub> I - CH <sub>3</sub> Br	0,04	0,26
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	0,17	0,43
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I - 1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	0,04	0,16
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I - 2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	0,69	0,28

Keine Abhängigkeit wurde zwischen den verschiedenen iodierten Substanzen und zwischen den bromierten und iodierten Substanzen ermittelt, mit Ausnahme von CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (R<sup>2</sup>=0,79). Dies deckt sich mit Literaturdaten und man geht deshalb von unterschiedlichen Bildungsmechanismen für diese Verbindungen aus [76]. Es gibt Makroalgen, die nur die Haloperoxidase Iodperoxidase enthalten, und diese katalysieren lediglich die Oxidation von

Iod (Kap. 2.2.2), während die Bromperoxidase sowohl die Oxidation von Iod als auch von Brom beschleunigt. Wie in der hier vorliegenden Arbeit festgestellt wurde, bildeten alle drei an den Probenahmeorten vorkommenden Algen sowohl bromierte als auch iodierte Verbindungen. Sie müssen demnach eine Bromperoxidase enthalten. Ob tatsächlich ein unterschiedlicher Bildungsmechanismus für iodierte und bromierte Spezies existiert, ist fraglich. Die Korrelation von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  in Wasser spricht zumindest dagegen.

## 5.6 Transfer der LHKW vom Meer in die Atmosphäre

Der Gasaustausch der LHKW zwischen Meerwasser und Atmosphäre wurde auf der Grundlage des zwei-Phasen-Modells von Liss und Slater berechnet (Kap. 2.4). Hierbei ist neben der genauen Kenntnis der Wasser- und Luftkonzentrationen die Henry-Konstante die entscheidende Größe. Ein großes  $H$  führt zu einem verstärkten Transfer von der wässrigen Phase in die Gasphase, ein niedriger Wert hingegen zur Akkumulation der Substanz im Wasser. Die Henry-Konstante wurde nach Moore et al. für die am Messtag vorherrschende Wassertemperatur (10-20 °C) berechnet [159]. Hierbei wurde von einem mittleren Salzgehalt von 25 psu ausgegangen. In Tab. 48 sind die für 10 °C kalkulierten Henry-Konstanten aufgeführt. Daneben enthält Tab. 48 den Mittelwert der für die LHKW im Meerwasser nach Gl. (14) berechnete prozentuale Sättigung  $S$  an den Probenahmestellen 2 und 3. Die Geschwindigkeitskonstante  $K$  wurde nach Moore et al. unter Einbeziehung der Schmidtzahl (Kap. 2.3) und der Windgeschwindigkeit  $u$  berechnet [159]. Hieraus wurde nach Gl. (15) der Gasfluss  $F$  zwischen der wässrigen Phase und der Gasphase bestimmt.

Für alle LHKW konnte eine deutliche Übersättigung im Meerwasser sowohl an Stelle 3 mit Makroalgenvorkommen als auch an Stelle 2 ohne Makroalgen beobachtet werden. Die Übersättigung war für alle Substanzen mit Ausnahme von  $\text{CH}_3\text{I}$  an der Stelle 3 höher als an Stelle 2, was die Produktion dieser LHKW durch Makroalgen bestätigt. Auffällig ist, dass die höchste Übersättigung an Stelle 2 für  $\text{CH}_3\text{I}$  mit einem Mittelwert von 2400 % gefunden wurde. Hier scheint der Einfluss von Mikroalgen eine große Rolle zu spielen. Chuck fand im Oberflächenwasser des offenen Ozeans sogar eine Übersättigung von 6000 % im Gegensatz zu den anderen Substanzen, wie z. B.  $\text{CHBrCl}_2$  oder  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , bei denen Werte von 10-300 % gefunden wurden [267]. Auf weitere Indizien, die für die Produktion von Iodmethan durch Mikroalgen sprechen, wird in Kap. 5.7.5 eingegangen.

Tab. 48: Berechnete dimensionslose Henry-Konstante H, Sättigung S, Austauschgeschwindigkeit K und der daraus berechnete Gasfluss F

Substanz	H bei 10 °C	MW von S [%] Stelle 2 (n=9) Stelle 3 (n=29)	K [cm h <sup>-1</sup> ] (für H bei 10 °C und u = 9 m s <sup>-1</sup> )	F [10 <sup>-11</sup> g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
CH <sub>3</sub> I	0,13	S2: 2412 S3: 2263	10,6	S2: 8,2 S3: 11,4
CH <sub>2</sub> ClI	0,02	S2: 540 S3: 720	7,8	S2: 0,2 S3: 0,7
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	0,01	S2: 120 S3: 245	4,6	S2: 0,1 S3: 0,7
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	0,02	S2: 760 S3: 1660	7,8	S2: 1,4 S3: 7,6
CHBrCl <sub>2</sub>	0,04	S2: 923 S3: 1598	9,2	S2: 0,3 S3: 1,3
CHBr <sub>2</sub> Cl	0,02	S2: 715 S3: 924	7,4	S2: 0,6 S3: 2,4
CHBr <sub>3</sub>	0,01	S2: 1102 S3: 1669	5,6	S2: 7,9 S3: 38,8

Die berechneten mittleren Flüsse (Tab. 48) sind für die Substanzen CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>I am größten. In der Literatur sind nur für wenige LHKW die jährlichen Flussraten berechnet worden. Die in Tab. 49 aufgeführten Literaturdaten für CH<sub>3</sub>I, CHBr<sub>2</sub>Cl und CHBr<sub>3</sub> wurden für eine Emission über dem offenen Ozean berechnet und sind im Vergleich zu den in dieser Arbeit erhaltenen Flüsse an der Küste wesentlich geringer. Dies ist auf das Vorhandensein von Makroalgen an der Küste zurückzuführen. Vor allem der jährliche Gasfluss von CHBr<sub>3</sub> mit 34 g cm<sup>-2</sup> ist an der Stelle mit Makroalgen verglichen mit Flüssen des offenen Ozeans (< 1 g cm<sup>-2</sup>) auffallend groß.

Globale Hochrechnungen wurden in der Literatur für LHKW-Emissionen über dem offenen Ozean gemacht, wobei hier von einer Meeresoberfläche von 3,6·10<sup>18</sup> cm<sup>2</sup> ausgegangen wurde [73, 267]. Die gemessenen Konzentrationen der LHKW in der Atmosphäre waren an der Küste im Vergleich zu den Werten für den offenen Ozean (Tab. 43) stark erhöht. Eine globale Kalkulation, die nur auf den Emissionsdaten der Küstenregion basiert, wäre daher mit einem erheblichen Fehler belastet. Hochrechnungen für Küstenregionen unter Einbeziehung lediglich der küstennahen Wasseroberfläche sind nicht bekannt und können

aufgrund dieser fehlenden Flächenangabe auch in dieser Arbeit nicht gemacht werden. Zudem wäre eine solche globale Berechnung der Emissionsraten aus den vorliegenden Daten mit großem Fehler behaftet, da im Rahmen dieser Arbeit nur punktuelle Probenahmen erfolgten. Weitere Probleme stellen jahreszeitliche Emissionsschwankungen dar, zumal die im Frühjahr erhaltenen Werte aufgrund der erhöhten Bioaktivität sicherlich gegenüber dem Winter wesentlich erhöht sind.

Tab. 49: Berechnete jährliche Emission von  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  und  $\text{CHBr}_3$  im Vergleich mit Literaturdaten

Substanz	F [ $10^{-7} \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ ]	
$\text{CH}_3\text{I}$	7,2	diese Arbeit Stelle 2
	9,9	diese Arbeit Stelle 3
	2,2	offener Ozean, Rasmussen et al., 1982 [74]
	0,4	offener Ozean, Nightingale et al., 1995 [94]
	1,4	offener Ozean, Chuck, 2002 [267]
	2,2	offener Ozean, Reifenhäuser u. Heumann, 1992 [73]
$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	0,5	diese Arbeit Stelle 2
	2,1	diese Arbeit Stelle 3
	0,1	offener Ozean, Chuck, 2002 [267]
	1,1	offener Ozean, Quack, 1994 [226]
$\text{CHBr}_3$	6,9	diese Arbeit Stelle 2
	34,0	diese Arbeit Stelle 3
	0,5	offener Ozean, Liss, 1999 [155]
	0,8	offener Ozean, Quack, 1994 [226]

## 5.7 Meteorologische, biologische und chemische Einflüsse auf die LHKW-Konzentration im Meerwasser und der zugehörigen Atmosphäre

### 5.7.1 Einfluss der Temperatur auf die LHKW-Konzentration

In Abb. 52 ist der Zusammenhang einiger LHKW-Konzentrationen mit der Lufttemperatur während der Kampagne 2002 an der Probenahmestelle 3 aufgezeigt. Die Luftproben sind mit  $\blacksquare$ , die Wasserproben mit  $\blacktriangle$  gekennzeichnet. Die einzelnen Datenpunkte wurden miteinander verbunden, um den Verlauf während des Probenahmezeitraums besser erkennen zu lassen. Bei einer geringen Probenanzahl oder bei nicht nachgewiesenen Substanzen in einer Probe wurden die Linien unterbrochen. Im Anhang befindet sich die Auftragung aller Substanzen während der Probenahmen 2001 und 2002 an den Stellen 1, 2 und 3. Hier sind die wesentlichen Auswirkungen der Parameter Wind, Temperatur, sowie Messungen bei Nacht mit entsprechenden Symbolen gekennzeichnet und farbig hinterlegt.

Auffällig ist bei der Betrachtung des zeitlichen Verlaufs von Abb. 52 (und der Abbildungen im Anhang), dass die Konzentrationen der LHKW in den Wasser- und Luftproben während des vierwöchigen Kampagnenzeitraums zugenommen haben (mit Ausnahme von  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ). Es ist ein nahezu paralleler Anstieg im Meerwasser und der Atmosphäre von Anfang Mai bis zum 13. Mai erkennbar. Die höchste Konzentrationserhöhung war im Zeitraum vom 9.5. bis zum 13.5., der mit zunehmender Atmosphärentemperatur, sowie hoher Sonneneinstrahlung korreliert war. Im Messzeitraum fand auch eine Frühjahrserwärmung des Meerwassers von ca.  $10\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $18\text{ }^\circ\text{C}$  mit Spitzen bis zu  $22\text{ }^\circ\text{C}$  (13.Mai) statt. Es liegt daher nahe, die angestiegenen Konzentrationen auf eine erhöhte Bioaktivität der Makroalgen und oder auch der von Mikroalgen und Bakterien zurückzuführen.

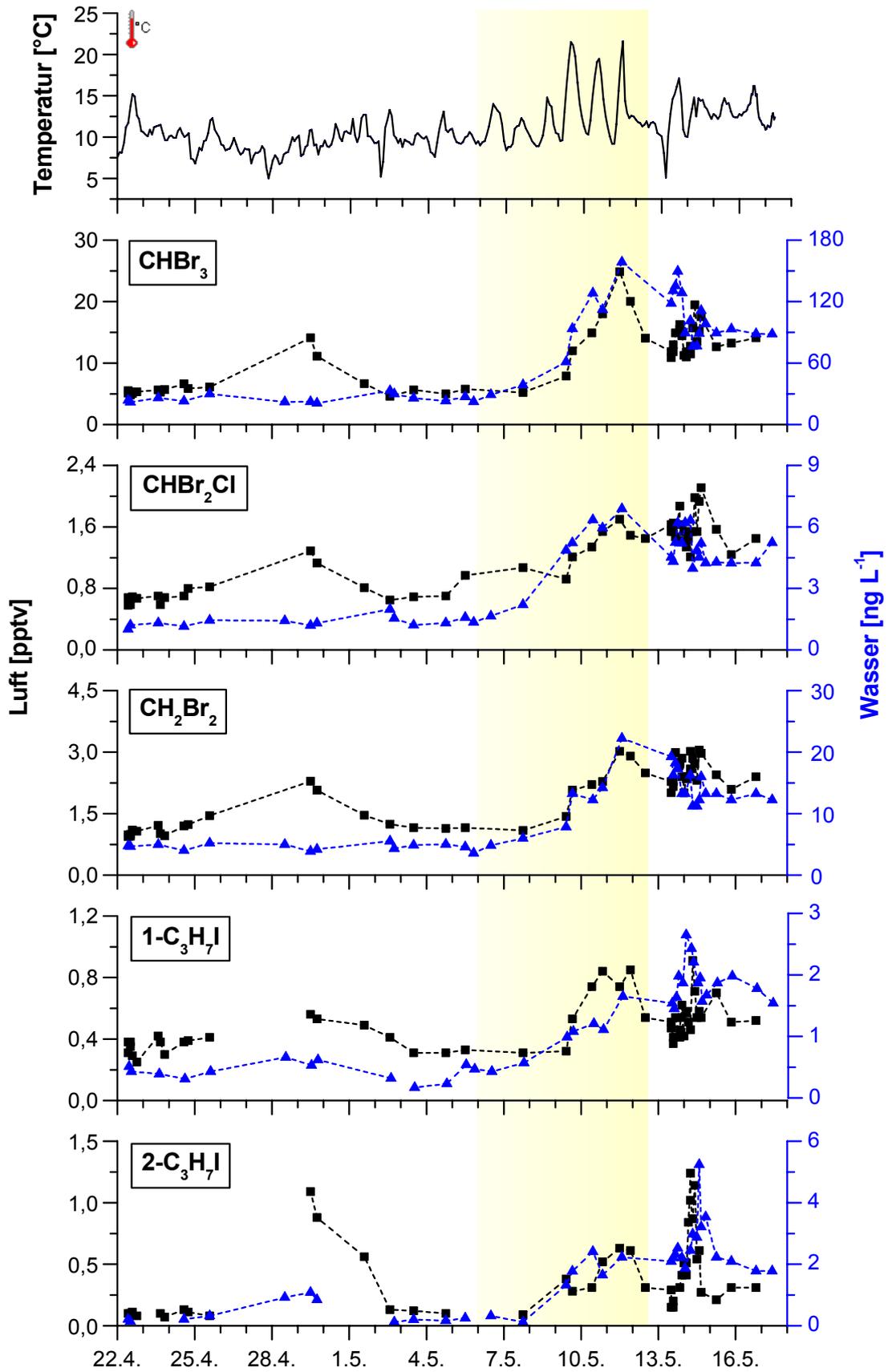


Abb. 52: Abhängigkeit der LHKW-Konzentrationen in Meerwasser- und Luftproben von der Lufttemperatur (Stelle 3, 2002)

### 5.7.2 Einfluss der Sonneneinstrahlung auf die LHKW-Konzentration

Eindeutig zu erkennen ist die Abhängigkeit der Substanzen  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  von der Sonneneinstrahlung. Die bei Nacht genommenen Luftproben weisen die höchsten Konzentrationen dieser Verbindungen auf (Abb. 53 u. Abb. 54). Dies spricht für eine schnelle Zersetzung bei Tageslicht, da die photolytische Lebensdauer von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  bei nur 5 min und für  $\text{CH}_2\text{BrI}$  bei ca. 45 min liegt [171].

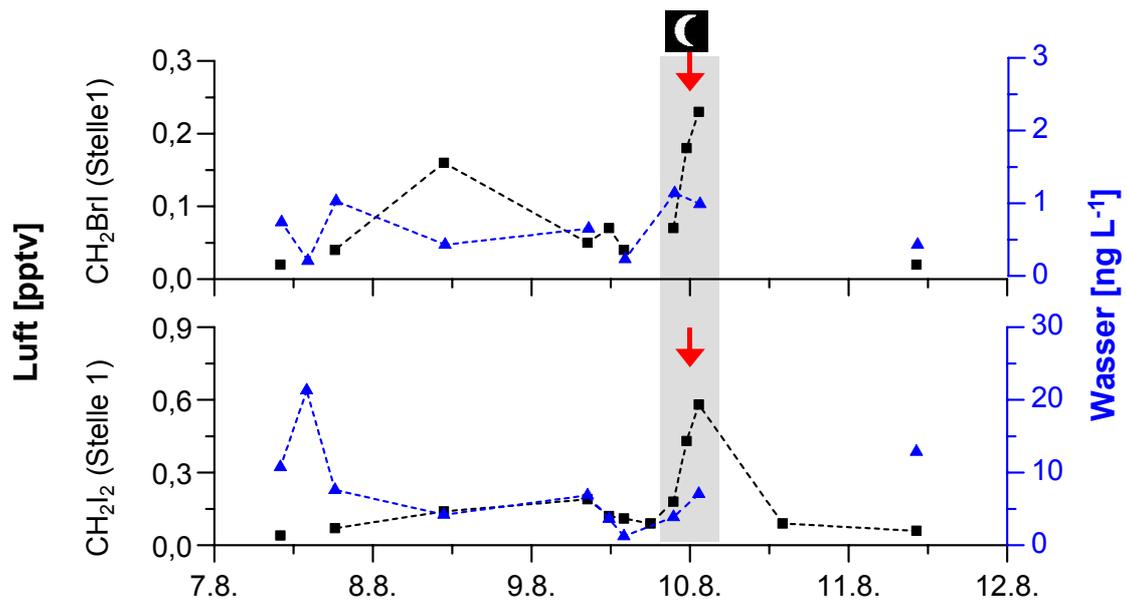


Abb. 53: Einfluss der Sonneneinstrahlung auf die  $\text{CH}_2\text{I}_2$ - und  $\text{CH}_2\text{BrI}$ -Konzentration (Messungen von 2001 an der Stelle 1)

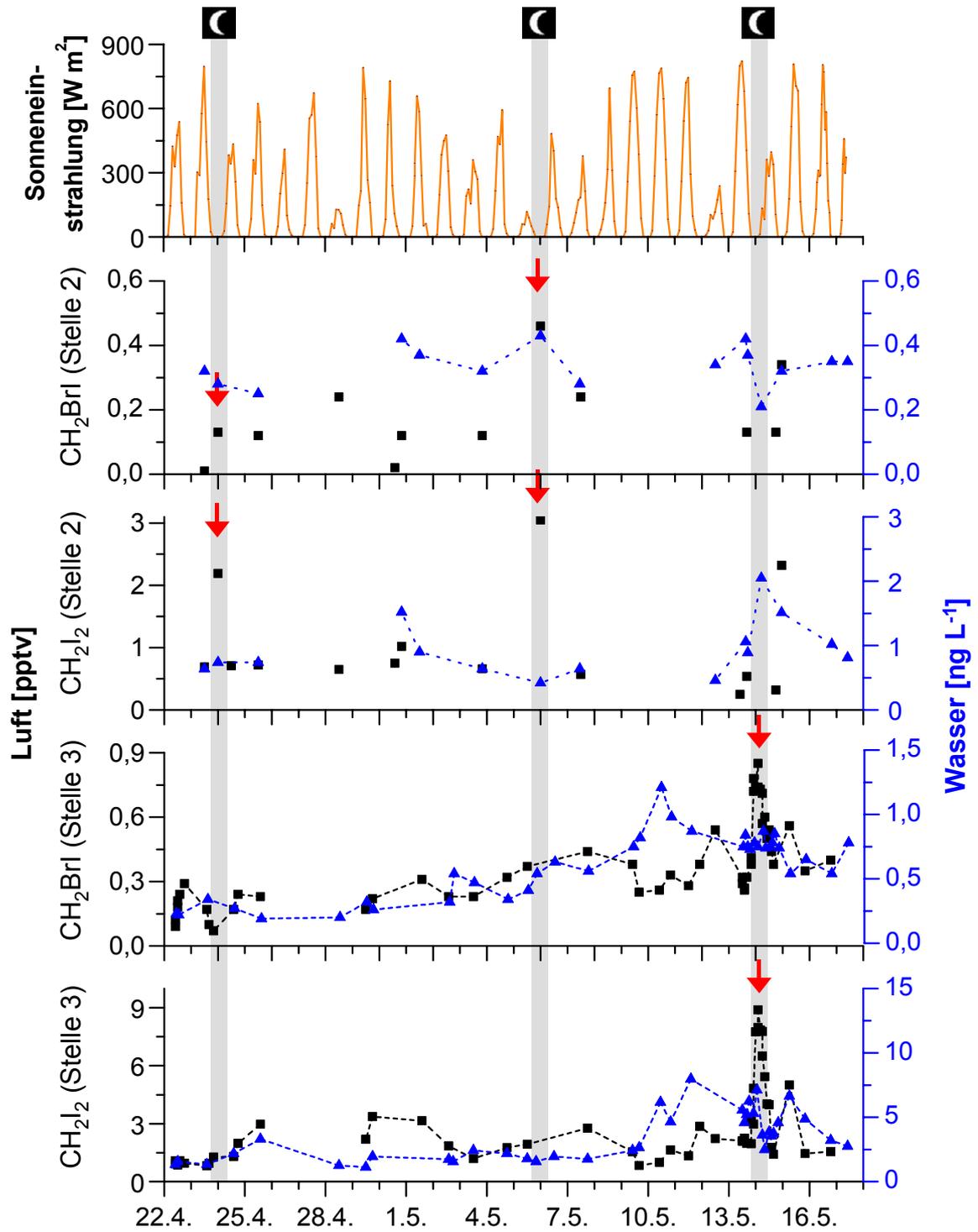


Abb. 54: Einfluss der Sonneneinstrahlung auf die  $\text{CH}_2\text{I}_2$ - und  $\text{CH}_2\text{BrI}$ -Konzentration (Messungen von 2002 an den Stellen 2 und 3)

### 5.7.3 Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die LHKW-Konzentration

Einen deutlichen Einfluss auf die LHKW-Konzentration hat, wie in den Abb. 55 u. 56 zu sehen ist, die Windstärke. Da für den August 2001 keine kontinuierlichen Winddaten verfügbar sind, sind in Abb. 55 die beiden stürmischen Tage (8.8. und 9.8.), an denen Windstärken von  $14\text{-}19\text{ m s}^{-1}$  herrschten, rot markiert. In der Luftprobe vom 8.8.2001 (Abb. 55) und den Proben vom 29.4.2002 und 14.5.2002 (Abb. 56) ist bei allen bromierten und iodierten Substanzen ein Konzentrationsanstieg zu beobachten. Dies geht auf den durch den Sturm verstärkten Austausch der LHKW vom Meerwasser in die Atmosphäre zurück.

Die Wasserkonzentrationen der LHKW sollten nach einer gesteigerten Emission in die Atmosphäre deutlich zurückgehen. Dies ist bei den Messungen für die Substanzen am Tag nach dem Sturm (9.8.2001 bzw. 15.5.2002) zu beobachten. Kurzzeitig erhöhte Wasserkonzentrationen können durch eine verstärkte Abgabe von LHKW durch gestresste Makroalgen oder einer Vermischung der Wasserschichten bedingt sein. Stark erhöhte Konzentrationen im Meerwasser wurden während des Sturms für die Substanzen  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  im Frühjahr 2002 gemessen. Konzentrationserhöhungen durch vom offenen Ozean angeschwemmte  $\text{CH}_3\text{I}$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ -reiche Wassermassen können hierfür die Ursache sein. Dies spricht deshalb für eine Bildung dieser beiden Substanzen durch Mikroalgen (Kap. 5.7.5).

Der Konzentrationsanstieg vom 11.8.2001 in den Luftproben ist nicht durch einen verstärkten Austausch durch starke Winde, sondern durch eine erhöhte Bioaktivität bedingt. Vor allem die Wasserkonzentrationen stiegen zu diesem Zeitpunkt stark an, was für eine stärkere LHKW-Bildung bei sonnigem Wetter spricht.

Eine Abhängigkeit der LHKW-Konzentrationen von der Windrichtung konnte während des Messzeitraums nicht beobachtet werden. Dies liegt möglicherweise daran, dass die Luftproben in relativ geringem Abstand über der Wasseroberfläche gemessen wurden, so dass der Einfluss durch Luftmassen aus verschiedenen Windrichtungen für die Ergebnisse eine untergeordnete Rolle spielte. Der Austausch von Wassermassen, die aufgrund wechselnder Winde hin- und hertransportiert wurden, sind zu vernachlässigen, da die Durchmischung des Wassers an den Küstengebieten aufgrund der Gezeiten ohnehin sehr ausgeprägt ist.

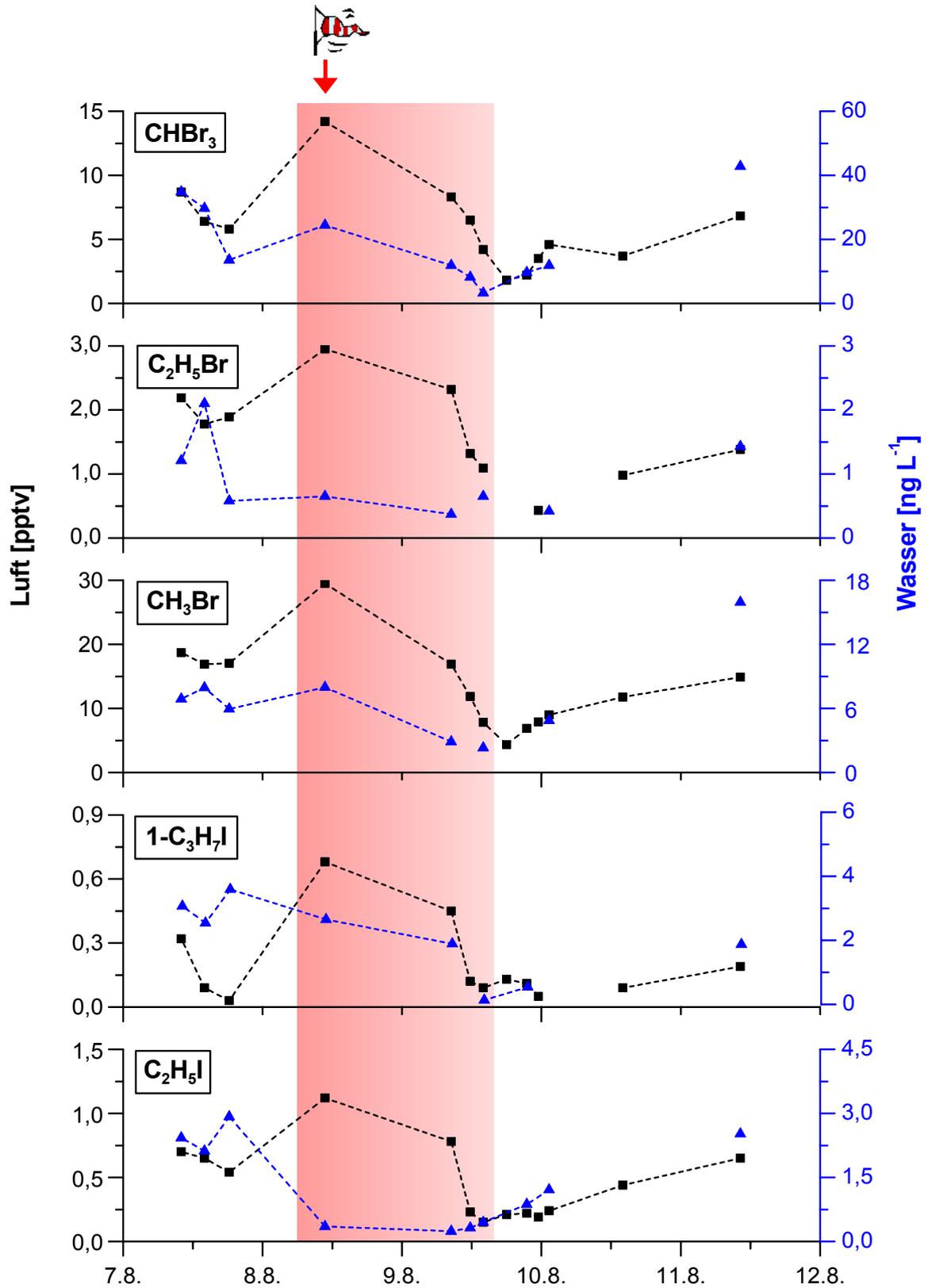


Abb. 55: Einfluss der Windstärke auf die LHKW-Konzentrationen in Meerwasser und Luft (Messungen von 2001 an der Stelle 1)

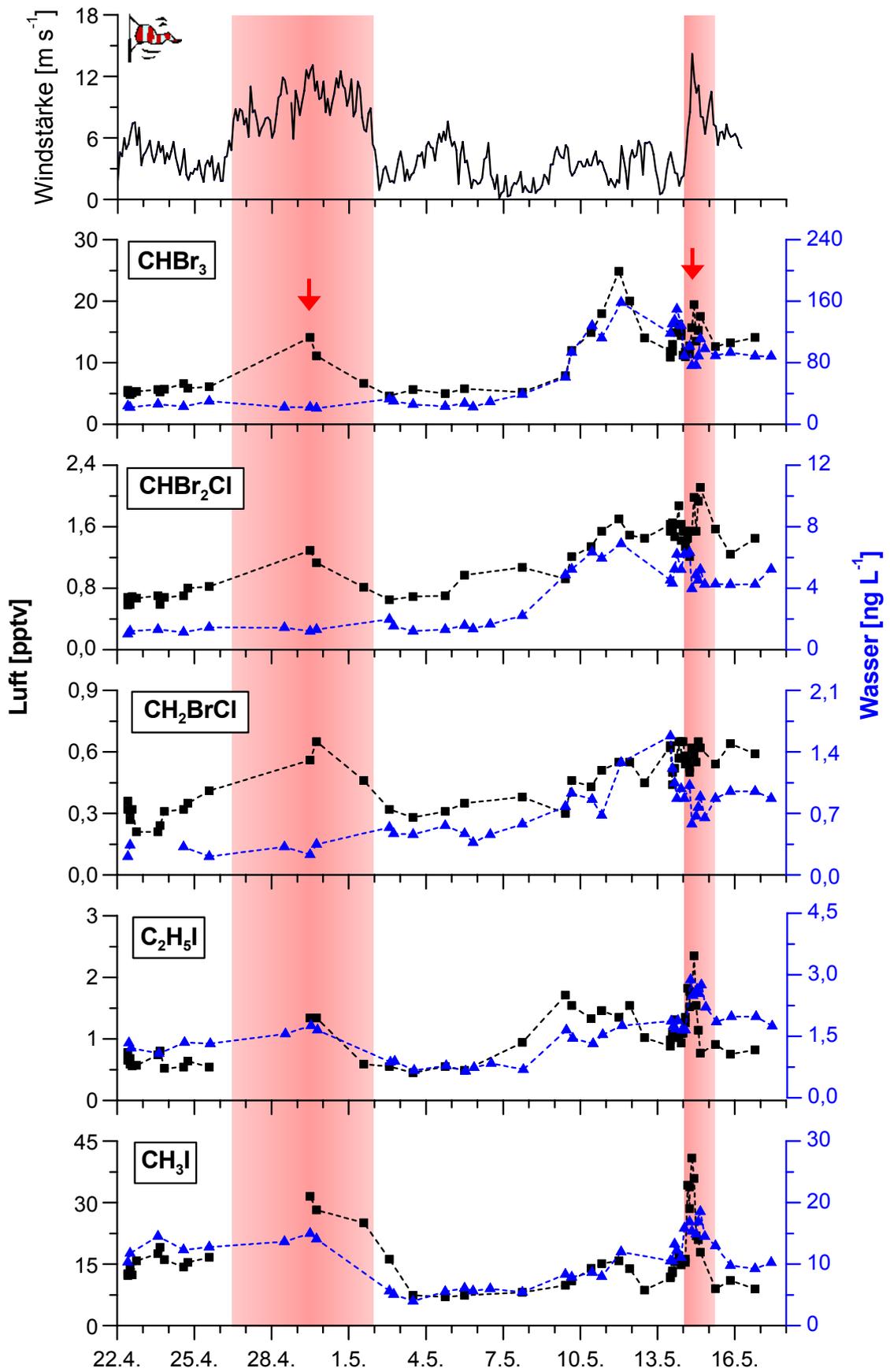


Abb. 56: Einfluss der Windstärke auf die LHKW-Konzentrationen in Meerwasser und Luft (Messungen von 2002 an der Stelle 3)

#### 5.7.4 Einfluss der Gezeiten auf die LHKW-Konzentration

Die Gezeiten sollten einen indirekten Einfluss auf die LHKW-Konzentrationen ausüben, da die bei Ebbe freiliegenden Makroalgen die produzierten halogenierten Kohlenwasserstoffe direkt an die Atmosphäre abgeben können. Bei Niedrigwasser müssten aufgrund des geringeren Wasservolumens bei gleicher LHKW-Produktionsrate ebenso höhere Werte gemessen werden. Dieser Einfluss der Gezeiten konnte trotz der hohen Probenanzahl nicht beobachtet werden. Dies liegt sicherlich an der Lokalität der Probenahmeorte. An Stelle 2, wo die Gezeitenzone stark ausgeprägt ist, sind keine Makroalgen vorhanden, weshalb dort die Auswirkungen zu gering waren. Am Lorendamm (Stelle 3) waren die Grünalgen so gut wie immer von Wasser bedeckt und nur zu extrem niedrigem Wasserstand lagen diese frei. Genau umgekehrt war es an Stelle 4 in Schlüttsiel, wo die auf Felsen angesiedelten Braunalgen nur für eine kurze Zeit des Tages vom Wasser überspült wurden.

#### 5.7.5 Zusammenhang der LHKW-Konzentration mit Mikroalgen

Wie zuvor in Kap. 5.7.1 erwähnt, konnte bei den Substanzen  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  im Gegensatz zu den anderen LHKW kein merklicher Konzentrationsanstieg während des Kampagnenzeitraums beobachtet werden. Für Iodmethan und Iodethan wurden Mitte April die höchsten Konzentrationen im Meerwasser und der Atmosphäre, mit Ausnahme der Werte bei Sturm, gemessen. Abb. 57 zeigt den zeitlichen Verlauf der Substanzen für die Probenahmestellen 2 und 3. An Stelle 2 ohne Makroalgenvorkommen ist dies besonders ausgeprägt, vor allem liegen die Konzentrationen hier für  $\text{CH}_3\text{I}$  im selben Bereich wie an Stelle 3 mit Makroalgeneinfluss. Dies legt nahe, Mikroalgen hierfür verantwortlich zu machen. Auch wenn in dieser Arbeit keine Inkubationsexperimente mit Mikroalgen gemacht wurden und somit ein direkter Vergleich mit diesen Phytoplanktonspezies nicht möglich ist, soll die Vermutung für den Konzentrationsanstieg mit einigen Hinweisen belegt werden.

Vom Landesamt für Natur und Umwelt Schleswig-Holstein (LANU) wurden während des Kampagnenzeitraums Untersuchungen zur Phytoplanktonsituation durchgeführt [104]. Die zur Verfügung gestellten Daten stammen von Wyk (Insel Föhr) und wurden somit ca. 8 km vom Containerstandort (Stelle 2) entfernt genommen. Anfang April stieg der Gehalt an Kieselalgen (u.a. *Odontella aurita*, *Skeletonema costatum*, *Pseudo-nitzschia seriata*) in Küstennähe stark an und erreichte mit der Frühjahrsblüte am 23. April den Höhepunkt mit  $27 \mu\text{g L}^{-1}$  Chlorophyll-a. Bis zum 7. Mai war der Phytoplanktonbestand erheblich zurückgegangen (Chlorophyll-a  $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Diese Angaben stimmen hervorragend mit den Konzentra-

tionsprofilen von  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  aus Abb. 57 überein und sind somit wichtiges Indiz für einen Einfluss durch Mikroalgen.

Aus der Literatur ist auch bekannt, dass die in der Nähe des Probenahmeortes gefundenen *Nitzschia*-Spezies LHKW produzieren [94]. Wie in dieser Arbeit traten sie häufig mit hohen  $\text{CH}_3\text{I}$ -Konzentrationen auf [97]. Extrem hohe  $\text{CH}_3\text{I}$ -Konzentrationen bis zu 386 pptv fanden Pruvost et al. in der Bucht von Brest während einer Blüte von *Ceratulina* und *Nitzschia seriata* [80].

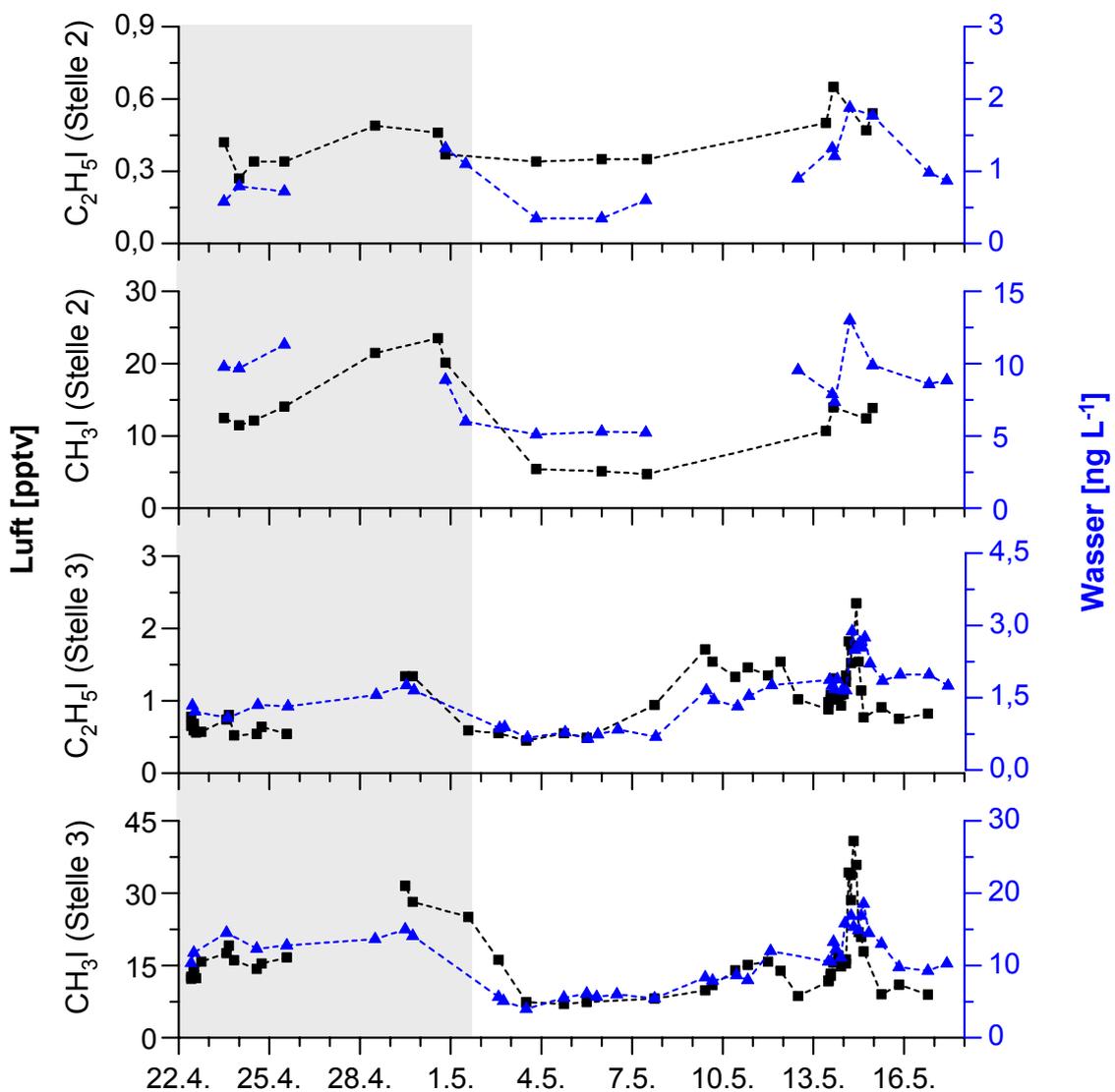


Abb. 57: Zusammenhang der Konzentrationen von  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  mit Mikroalgen-vorkommen (Messungen von 2002 an den Stellen 2 und 3)

### 5.7.6 Zusammenhang zwischen LHKW und Halogenoxiden in der Atmosphäre

Die Arbeitsgruppe Platt vom Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg hat während der Nordseekampagne in Dagebüll Messungen der Halogenoxide BrO und IO sowie NO<sub>2</sub> mittels Differentieller Optischer Absorptions-Spektroskopie (DOAS) [21] durchgeführt. Von Stelle 2 aus wurde mit einem passiven Langpfand-DOAS-Meßgerät über dem Wattenmeer entlang eines Lichtweges von 9,1 km bzw. 5,7 km gemessen. Abb. 58 zeigt die Messungen von IO und NO<sub>2</sub> während des Kampagnenzeitraums. Die gemessenen Iodoxid-Konzentrationen liegen nahe bei oder unterhalb der Nachweisgrenze von 0,53 pptv, welche als rote Linie gekennzeichnet ist. Ein Zusammenhang der IO-Konzentration mit den in dieser Arbeit gemessenen leichtflüchtigen iodierten Kohlenwasserstoffen konnte deshalb nicht festgestellt werden. Lediglich einige IO-Datenpunkte überschritten die Nachweisgrenze, diese scheinen mit niedrigen NO<sub>2</sub>-Werten korreliert. Am 16.5.02 wurden die höchsten Werte von IO mit einer Konzentration von 1,8 pptv gemessen. Zu diesem Zeitpunkt waren allerdings auch die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit über 6 pptv sehr hoch. Kein signifikanter Konzentrationsanstieg der iodierten Kohlenwasserstoffe in Wasser und Luft konnte für den 16.5.02 festgestellt werden. Eine erhöhte Emission von iodierten Substanzen in die Atmosphäre und daraus resultierende hohe IO-Konzentrationen können deshalb nicht die Ursache für das IO-Maximum sein. Vielmehr wurde IO zu diesem Zeitpunkt auf dem kurzen Lichtweg (durch rote Punkte gekennzeichnet) gemessen. Hier ist der Fehler der zwei Einzelmessungen im Vergleich zum langen Lichtweg wesentlich höher, wie man anhand der eingezeichneten Fehlerbalken erkennen kann. Das Maximum kann daher aufgrund von Ungenauigkeiten entstanden sein.

Eine generelle Erklärungsmöglichkeit für die sehr niedrigen IO-Konzentrationen ist zum einen das geringe Vorhandensein von Makroalgen und damit von niedrigen Konzentrationen iodierter Kohlenwasserstoffe sowohl am Containerstandort als auch in der gemessenen Lichtstrecke. Dass Makroalgen auf die Konzentrationen iodierter Substanzen in der Atmosphäre einen großen Einfluss haben, konnte in dieser Arbeit erfolgreich anhand der Probenahme an Stellen mit verschiedenem Makroalgenvorkommen gezeigt werden. Die Konzentrationen der iodierten und auch bromierten Substanzen waren am Containerstandort (Stelle 2) immer deutlich niedriger als an Küstenstellen mit Makroalgenvorkommen.

Eine weitere Begründung für die geringen IO-Werte ist die Bildung von Aerosolen über der Meeresoberfläche (Kap. 2.4.5). Meist war eine Dunstschicht über dem Meer vorhanden, was auf Aerosole, die Iod enthalten können, hinweist. Somit könnte das entstandene Iodoxid sofort zu höheren Iodoxid-Polymeren und weiter zu Aerosolen reagiert haben [208]. Diese

Dunstschicht beeinträchtigte auch die Messungen zum Teil stark, da aufgrund der hohen Partikelzahl der Lichtstrahl diese Schicht nicht mehr ausreichend durchdringen konnte.

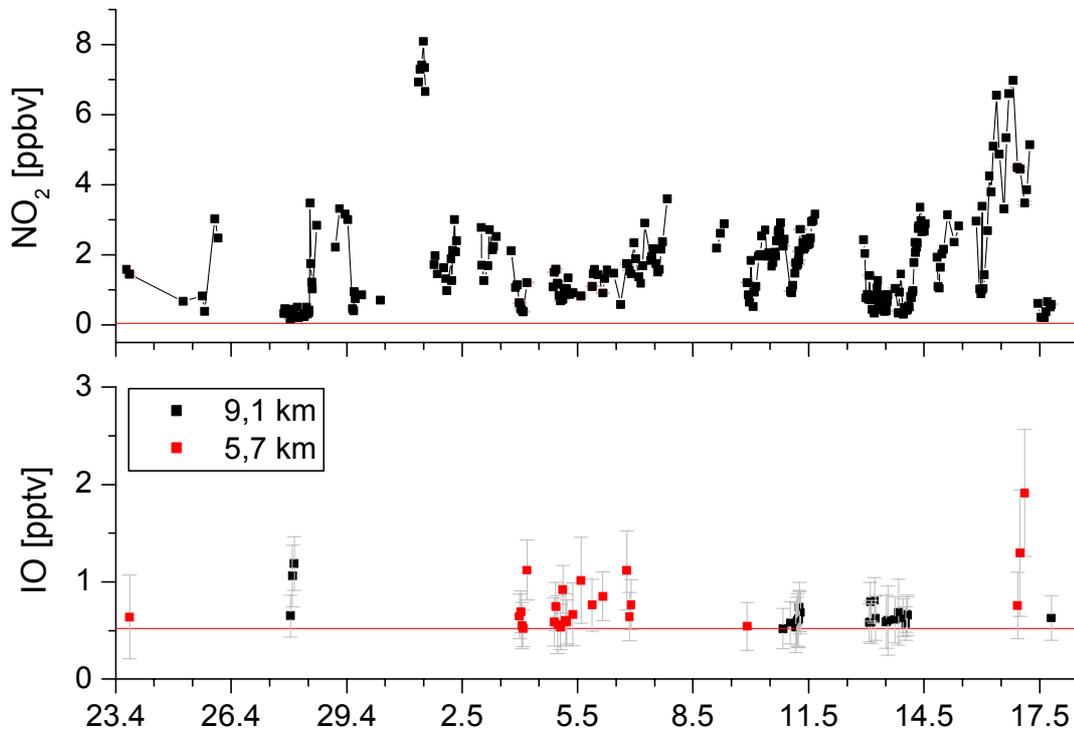


Abb. 58: Messungen der IO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen während der Kampagne 2002 (die roten Linien kennzeichnen die Nachweisgrenze, für IO 0,53 ppt)

Wie in Abb. 58 gezeigt, wurden die höchsten IO-Werte bei niedrigen NO<sub>2</sub>-Konzentrationen gemessen. Die NO<sub>2</sub>-Konzentrationen lagen im Bereich von 0,5 bis zu 8 ppb, womit man die Deutsche Nordseeküste als bereits mäßig verschmutztes Gebiet bezeichnen kann. Im Gegensatz zu weniger NO<sub>2</sub>-belasteten Küstengebieten, wo bisher IO im Bereich von einigen pptv detektiert werden konnte [165], ist in Dagebüll die Belastung durch NO<sub>2</sub> nicht außer Acht zu lassen. Carpenter et al. fanden beispielsweise im Herbst 1998 in Mace Head, Irland, IO bis zu 8 pptv [28], wobei das Maximum der IO-Konzentration mit extrem niedrigen NO<sub>2</sub>-Werten von 0,2 ppbv korreliert war.

Zusätzliche Messungen von BrO wurden während der Nordseekampagne 2002 durchgeführt, jedoch konnte kein BrO oberhalb der Nachweisgrenze von 1,5 ppt detektiert werden. Dies war auch bei anderen Messkampagnen in Küstengebieten, zum Beispiel in Mace Head (1998), der Fall [28].

Im Mai/Juni 2003 wurde im Rahmen des ReHaTrop/AFOHAL-Projektes an der französischen Atlantikküste der Bretagne eine weitere Messkampagne durchgeführt. Hier konnte, wie erste Ergebnisse zeigen, Iodoxid oberhalb der Nachweisgrenze detektiert werden. Abb. 59 zeigt die im Zeitraum vom 2.6.03 bis zum 5.6.03 gemessenen IO- und  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen sowie die Luftwerte für die Substanzen  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  in Abhängigkeit von den Gezeiten. Dass ein Zusammenhang der iodierten Kohlenwasserstoffe mit Iodoxid besteht, ist anhand des Verlaufs von  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  und IO erkennbar. Aufgrund des im Vergleich zur Nordseeküste wesentlich größeren Makroalgenvorkommens konnten in der Bretagne höhere IO-Konzentrationen mit bis zu 7 pptv detektiert werden. Diese verlaufen, ebenso wie bei den zuvor erwähnten Messungen in Mace Head, antiparallel zu den  $\text{NO}_2$ -Werten. Die höchsten Konzentrationen wurden jeweils bei Ebbe gemessen. Im Gegensatz zu den Messungen an der Nordseeküste ist an der Atlantikküste für  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  eine deutliche Abhängigkeit von der Tidenhöhe erkennbar (durch blaue Pfeile in Abb. 59 gekennzeichnet). Dies liegt an den riesigen Mengen an Makroalgen, die über eine weite Gezeitenzone vorhanden sind und dementsprechend bei Ebbe freiliegen. Bei IO spielt neben der Tidenhöhe vor allem die Sonneneinstrahlung eine große Rolle. Die IO-Konzentration verläuft parallel zur Sonneneinstrahlung, wobei die IO-Maxima bei höchster Lichteinstrahlung um die Mittagszeit, die auf die Ebbe fällt, gemessen wurden. Eine Abhängigkeit der IO-Konzentration von iodierten Kohlenwasserstoffen sollte vor allem für die besonders kurzlebigen Substanzen  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und  $\text{CH}_2\text{BrI}$  feststellbar sein, da diese nach der Freisetzung durch direkte photolytische Spaltung schnell zu IO reagieren. Im Gegensatz zu den Konzentrationen des längerlebigen  $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$  sind die  $\text{CH}_2\text{I}_2$ -Werte bei den IO-Maxima immer klein. Höchste Konzentrationen wurden wie auch bei den Messungen an der Nordseeküste nachts detektiert.

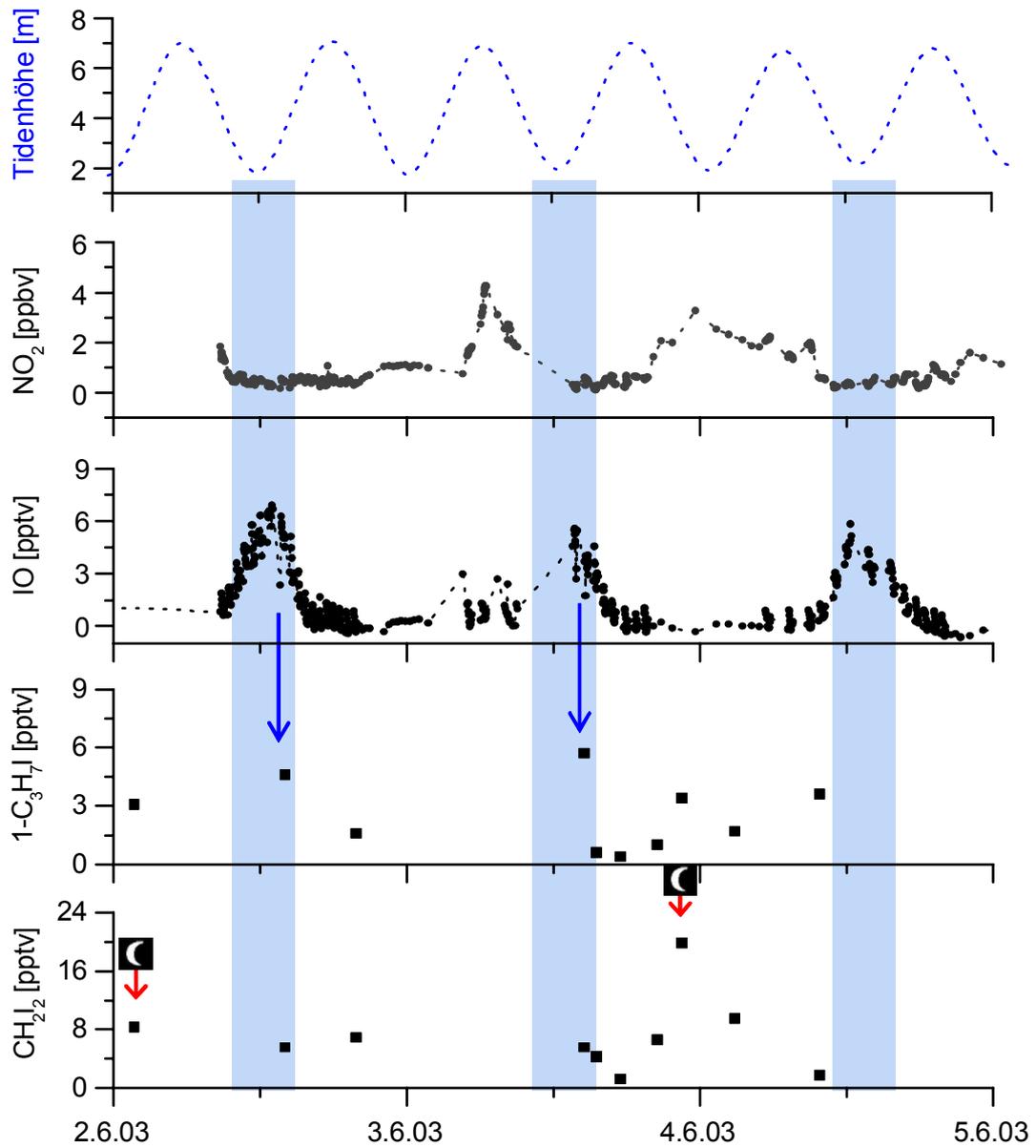


Abb. 59: Erste Ergebnisse der Messkampagne an der französischen Atlantikküste im Mai/Juni 2003: Abhängigkeit von IO und 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I bzw CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sowie Gezeiten und NO<sub>2</sub>

## 6 Ausblick

Die Ergebnisse des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten GC-ECD-ICPMS-Verfahrens für die Bestimmung von LHKW in Luft- und Wasserproben haben eine neue Perspektive eröffnet. Sie zeigen nicht nur die extreme Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens und die Vorteile der elementselektiven ICPMS-Detektion, sondern auch die Möglichkeiten, die sich daraus im Hinblick auf die Detektion anderer Spurenstoffe ergeben. Eine Herausforderung stellt sicherlich die simultane Analyse weiterer flüchtiger Elementspezies (z. B. Metallspezies), die gaschromatographisch analysiert werden können, Mittels ECD könnten zusätzlich noch Alkylnitrate und Ketone identifiziert und quantifiziert werden. Prinzipiell besteht sogar die Möglichkeit, den Atomemissionsdetektor zur Vergleichsdetektion von z. B. Metallspezies oder zur Detektion von Phosphor-, Schwefel- oder Stickstoff-Verbindungen mitzubeneutzen, da dieser über einen Kapillarsplitter verbunden werden kann. Mit der entwickelten Kopplungsmethode ist somit eine umfassende Umweltanalytik von Spurenstoffen mit einer einzigen Probenaufarbeitung möglich.

Für die Bestimmung der biogenen LHKW würden Inkubationsexperimente mit Mikroalgen weitere Auskunft über die genauen Quellen und Quellstärken geben. Interessant ist sicherlich auch die Probenahme während eines Jahres, um saisonale Variationen besser kennen zu lernen. Sobald aktuellere Daten der globalen Biomasse von Algen aller Art vorhanden sind, sollten auch genauere Berechnungen des globalen Transfers von LHKW aus dem Meer in die Atmosphäre möglich sein.

Zur Klärung des Einflusses von LHKW auf die Zusammenhänge des troposphärischen Halogenkreislaufes in Bezug auf die Halogenoxide sind weitere Kampagnen notwendig, um das bereits gesammelte Datenmaterial zu ergänzen und Zusammenhänge zu sichern.

Die Übernahme der Daten der Feldmessungen in große Chemie-Transportmodelle soll zu einer realistischen Abschätzung der Signifikanz der Einflüsse von LHKW und Halogenoxiden auf die Ozonbildung und Oxidationskapazität der Atmosphäre beitragen.

## 7 Anhang

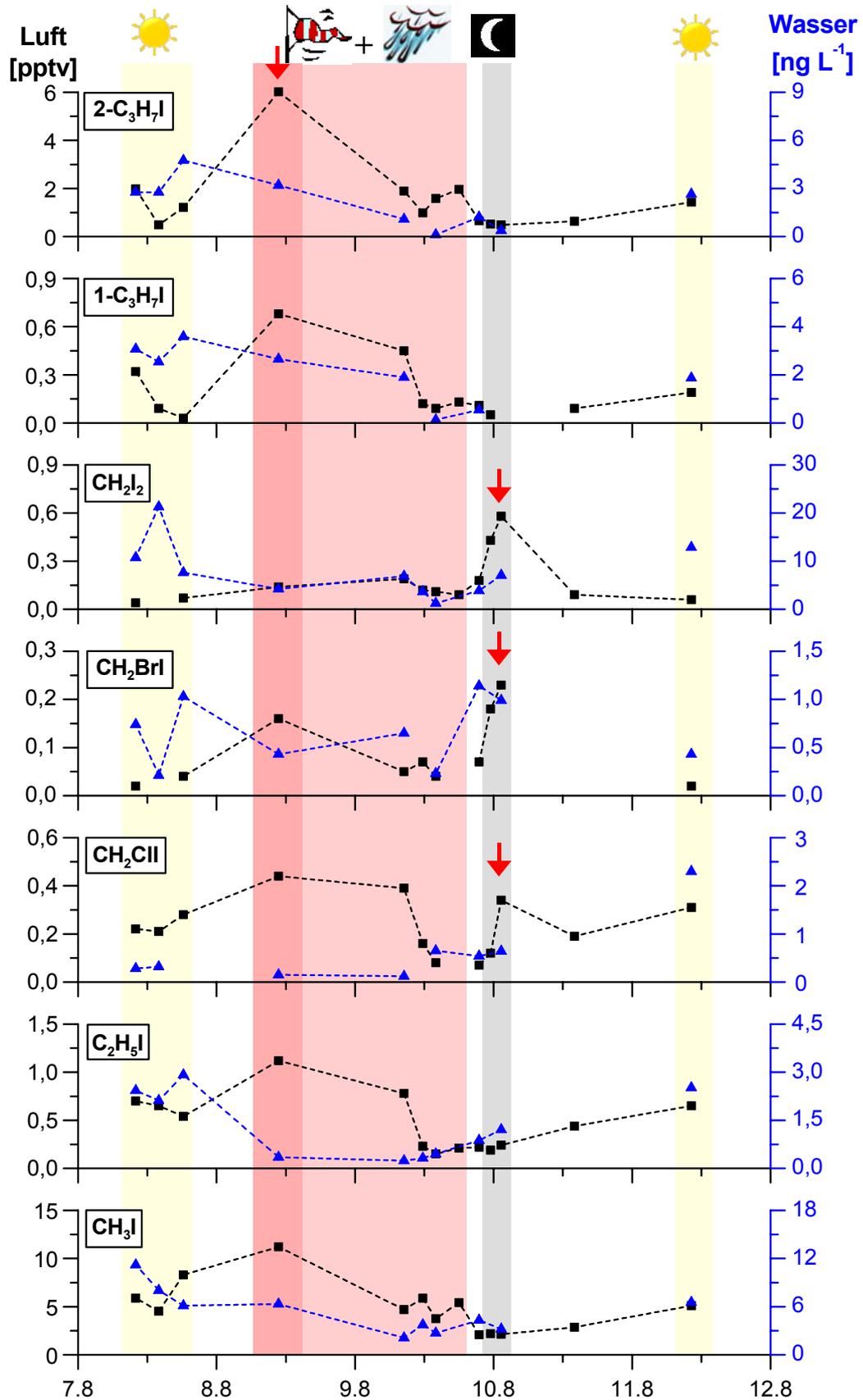


Abb. 60: Konzentrationen iodierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 1, 2001)

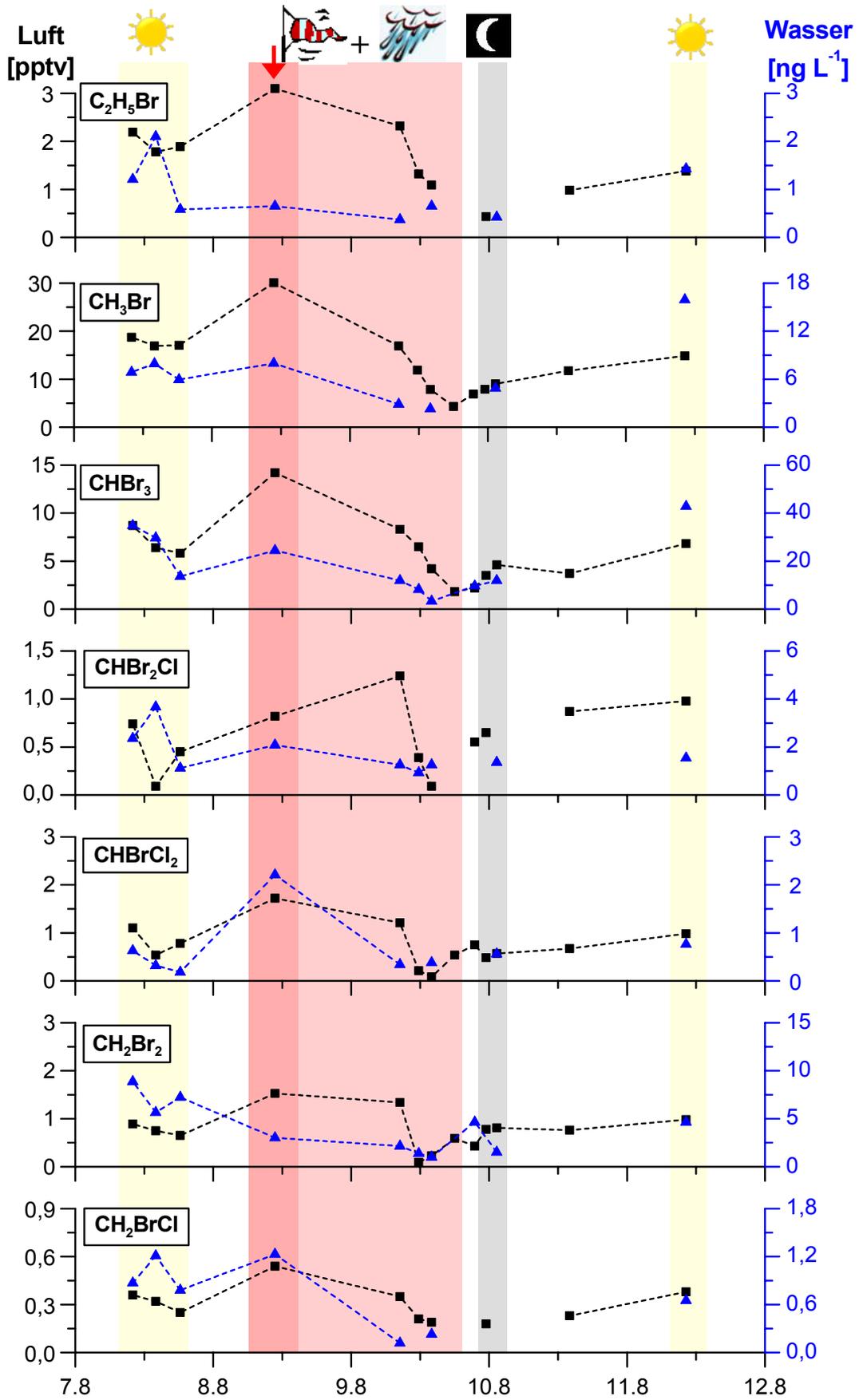


Abb. 61: Konzentrationen bromierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 1, 2001)

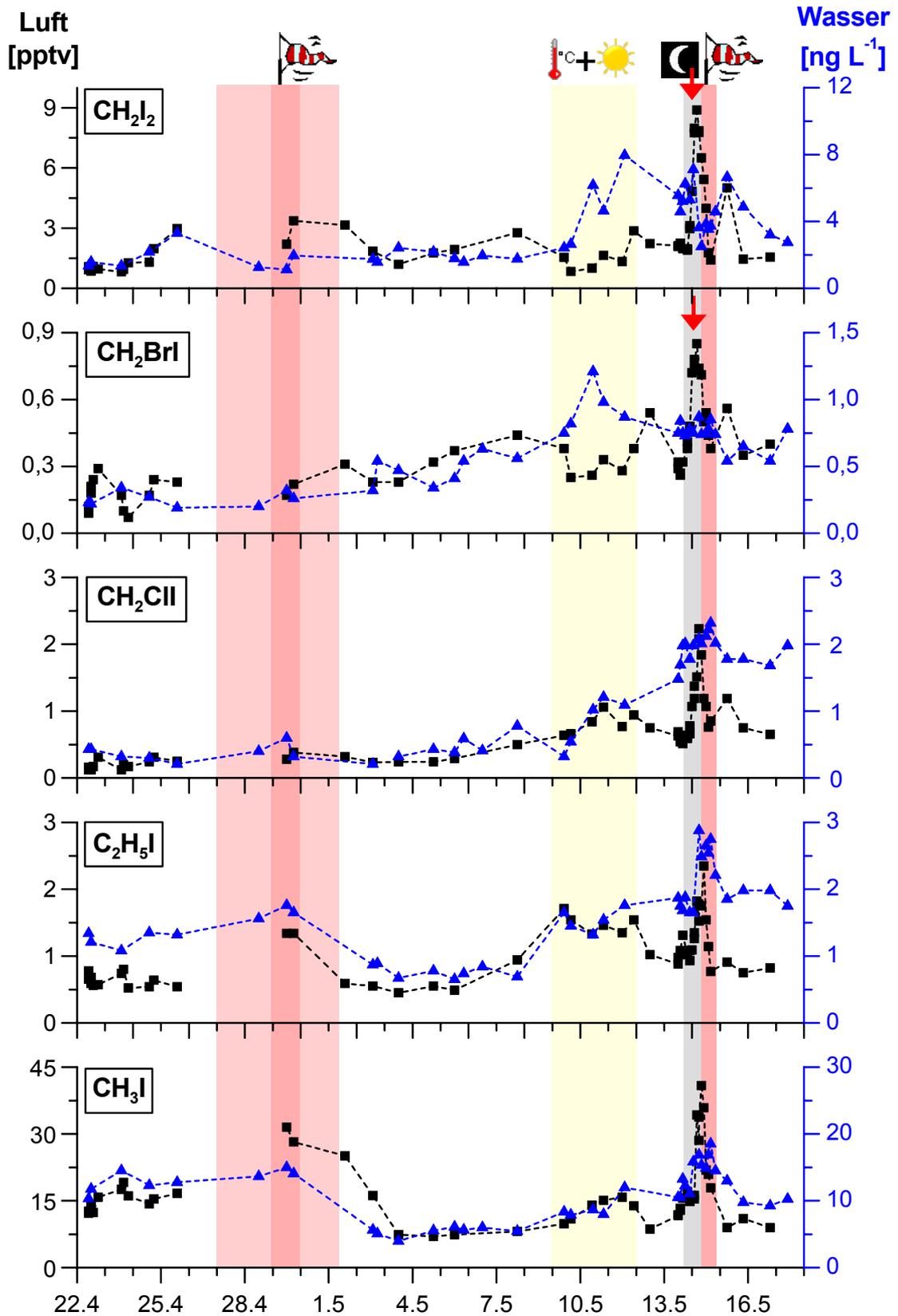


Abb. 62: Konzentrationen iodierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 3, 2002)

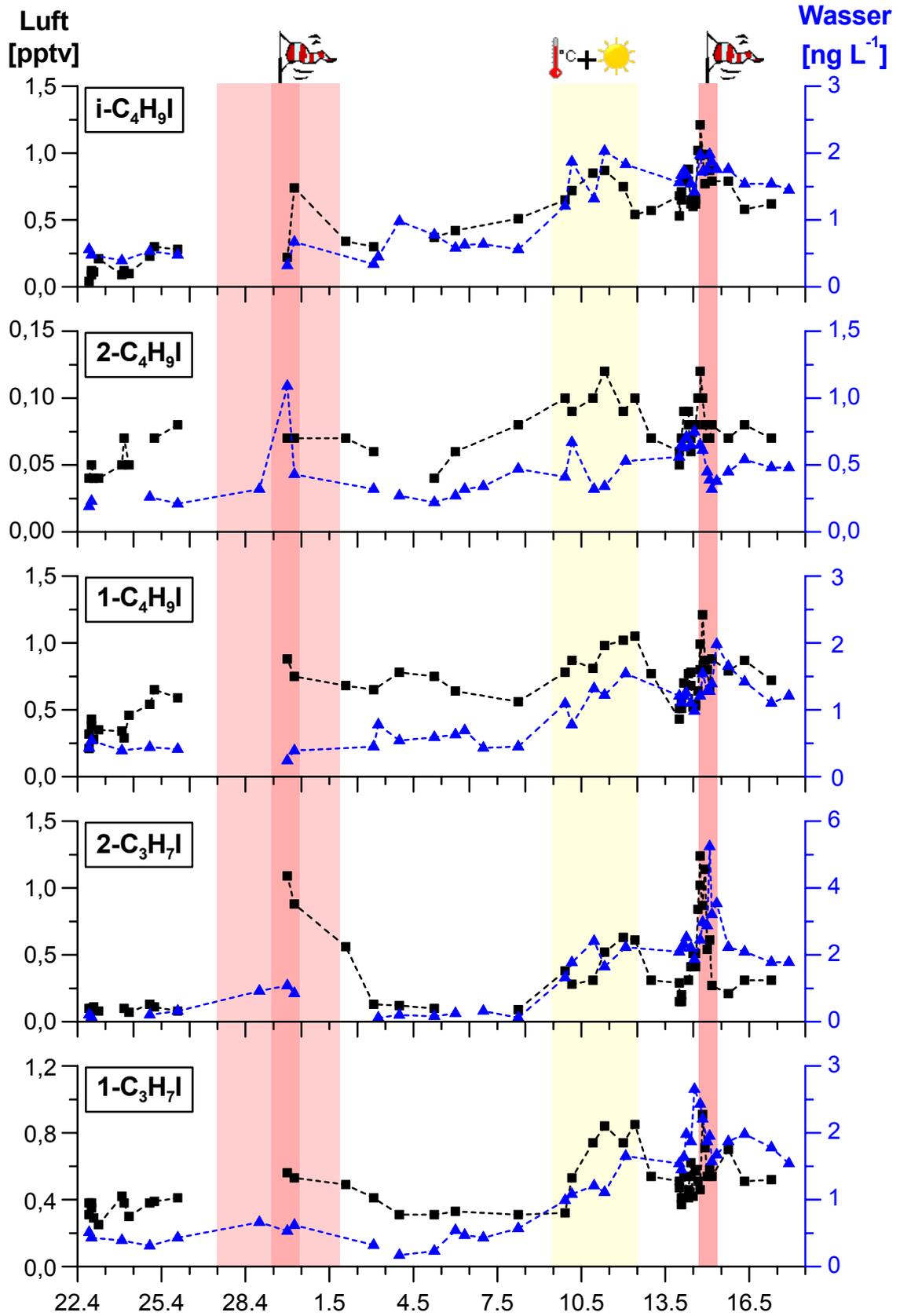


Abb. 63: Konzentrationen iodierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 3, 2002)

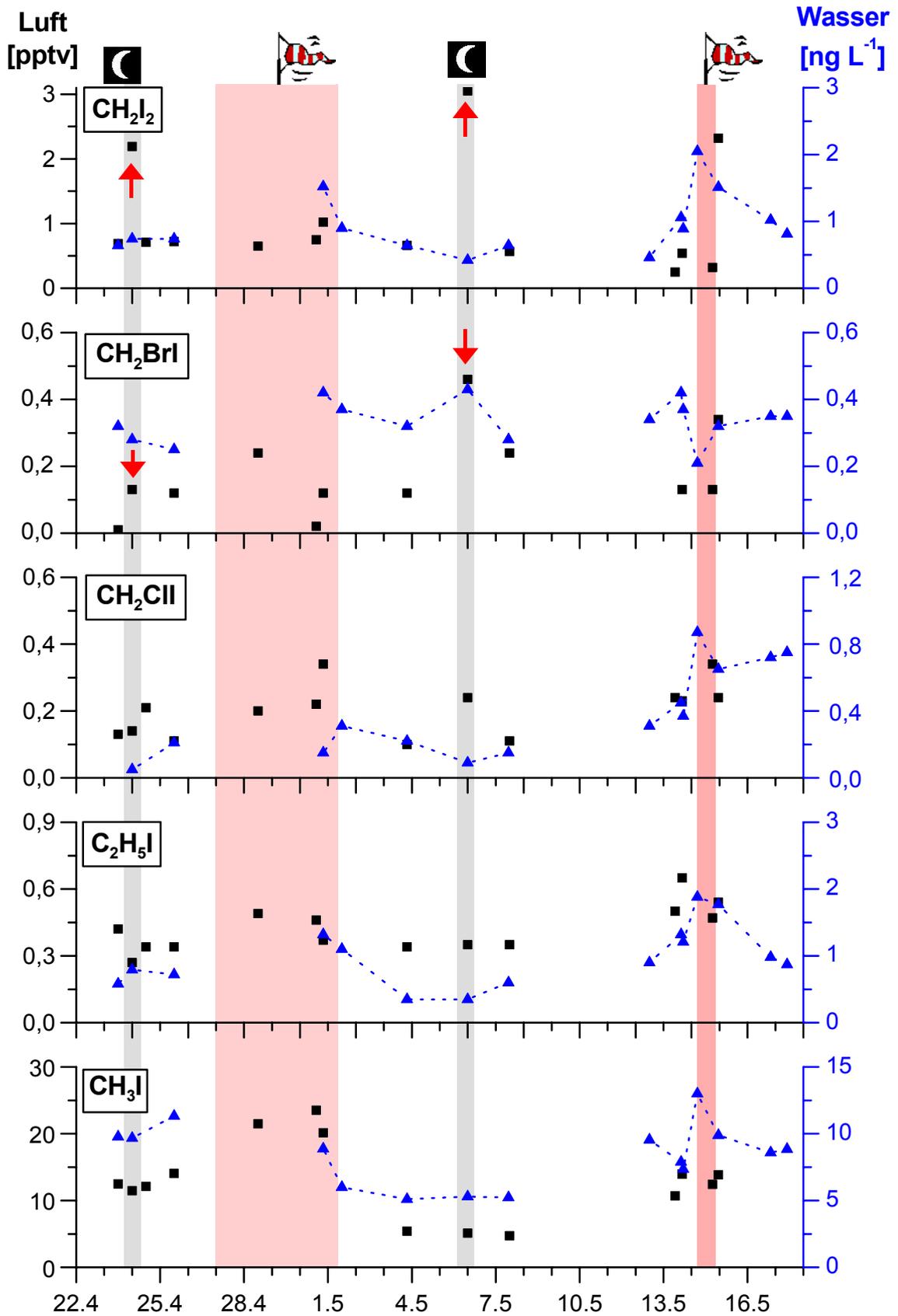


Abb. 64: Konzentrationen iodierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 2, 2002)

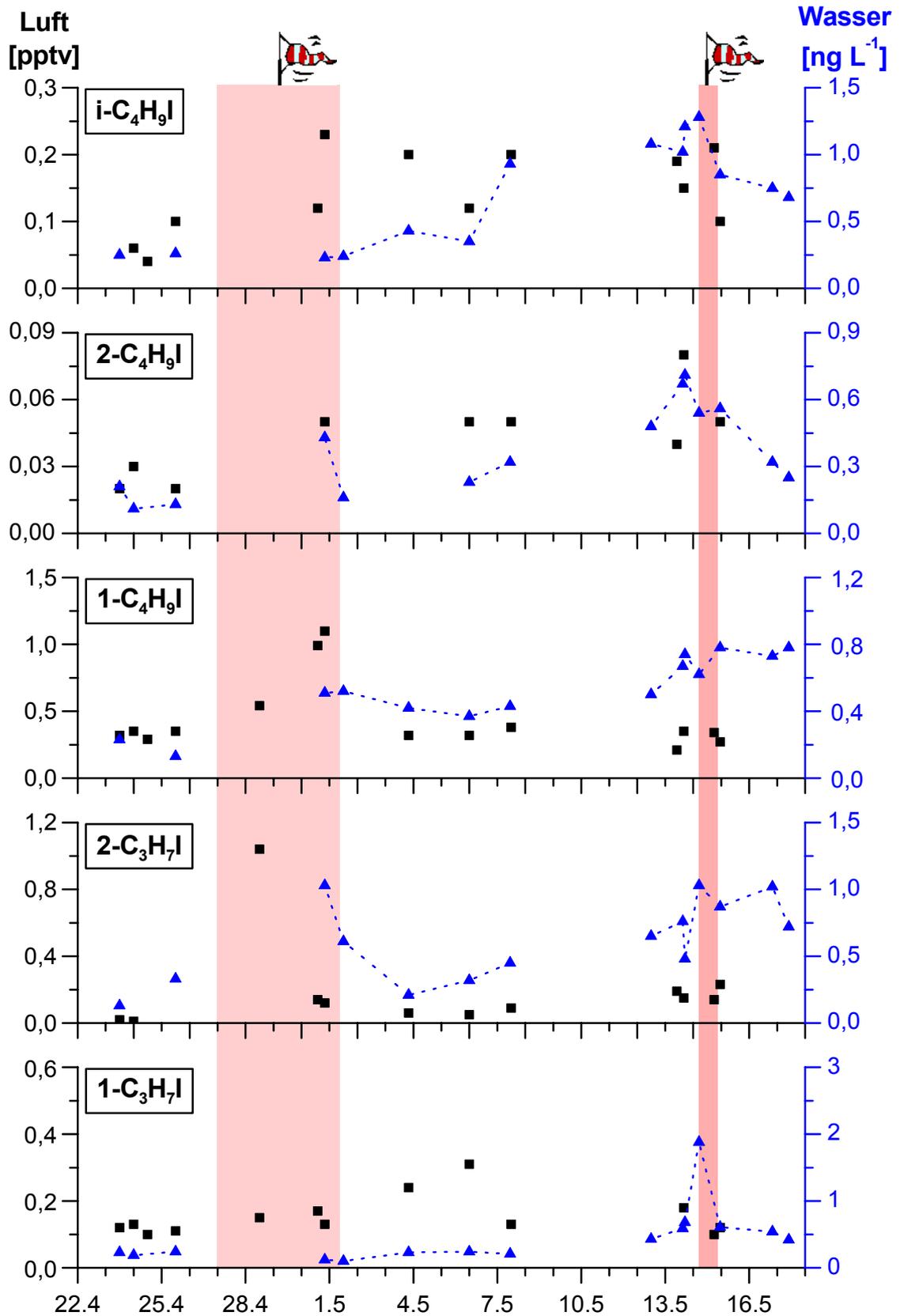


Abb. 65: Konzentrationen iodierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 2, 2002)

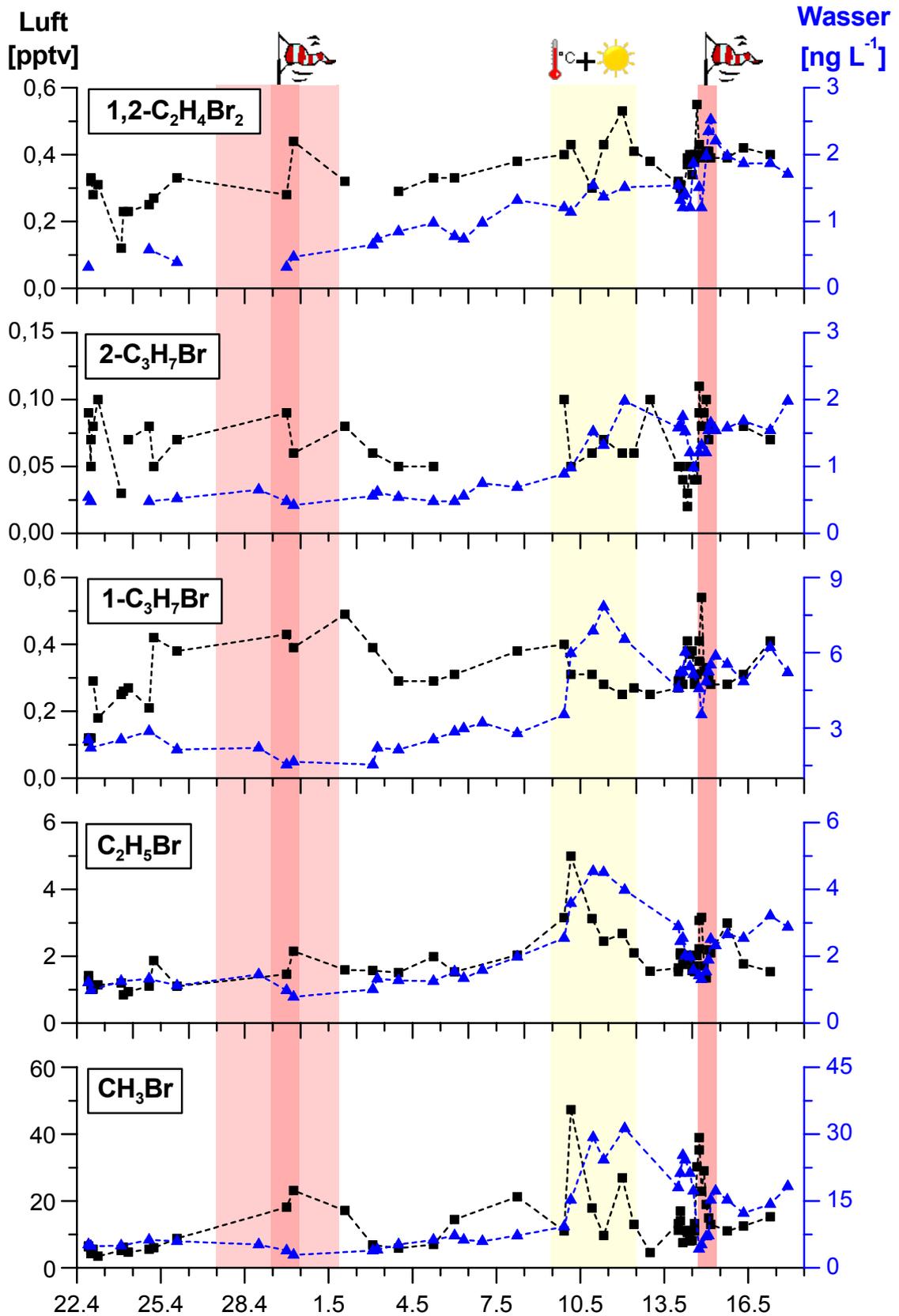


Abb. 66: Konzentrationen bromierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 3, 2002)

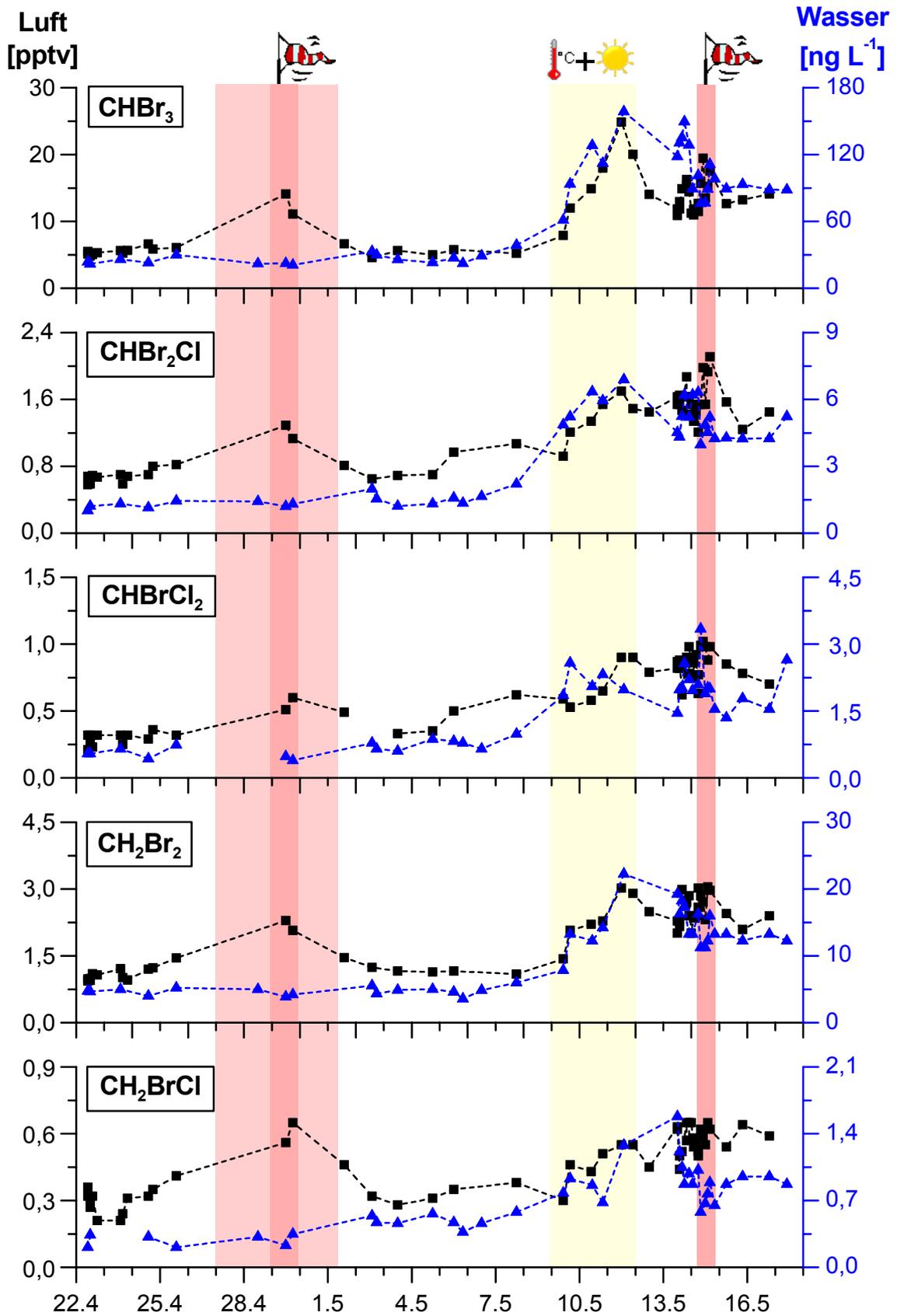


Abb.67: Konzentrationen bromierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 3, 2002)

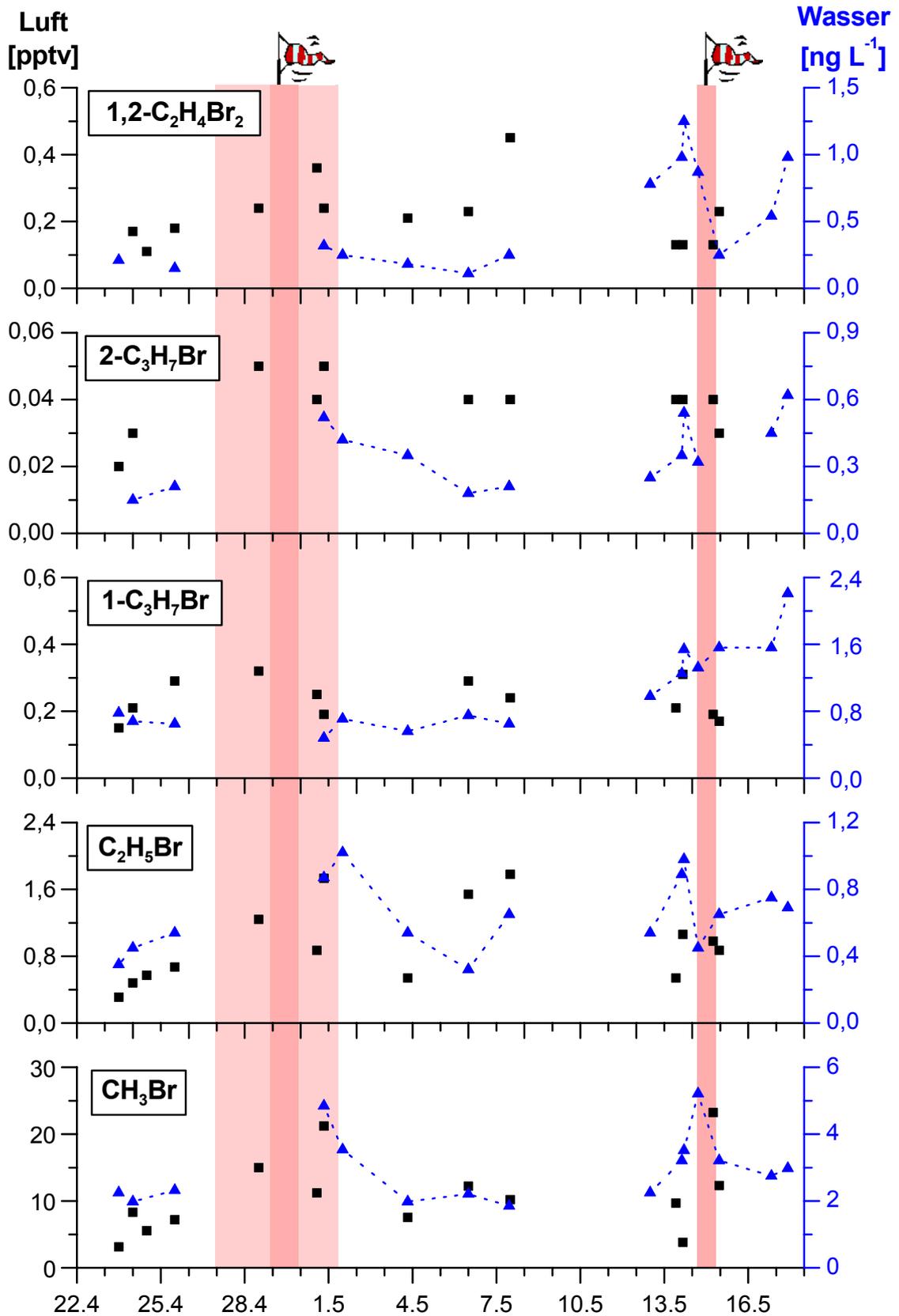


Abb. 68: Konzentrationen bromierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 2, 2002)

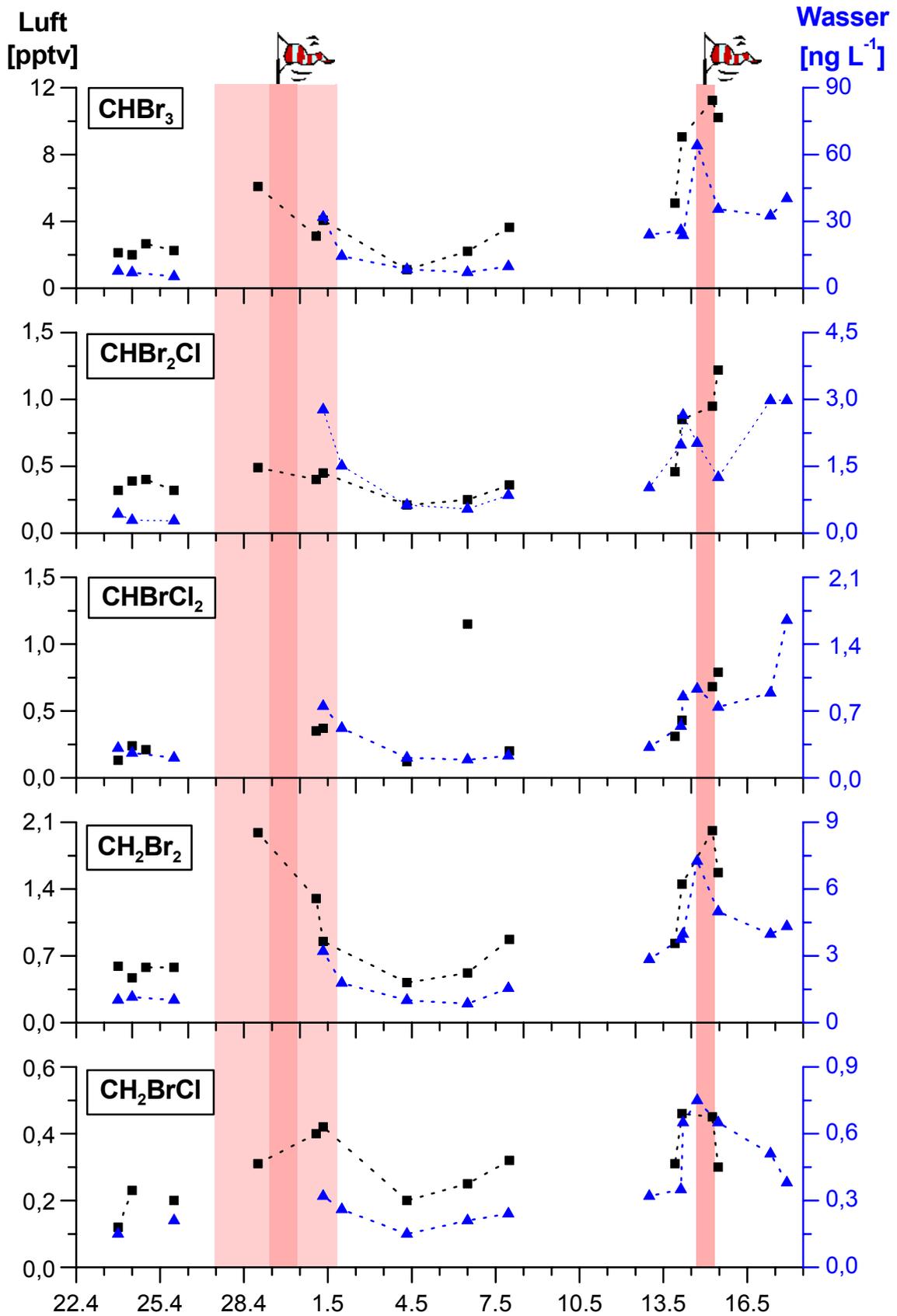


Abb. 69: Konzentrationen bromierter Substanzen in Luft- und Wasserproben (Stelle 2, 2002)

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] M. J. Molina, F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom catalysed destruction of ozone, *Nature* **249** (1974) 810-812
- [2] T. L. Shen, *Composition, Chemistry and climate of the atmosphere*, VNR-Verlag, New York, Chapt. **11** (1995)
- [3] J. C. Farman, B. G. Gardener, J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature* **315** (1985) 207-210
- [4] M. B. McElroy, R. J. Salawitch, Changing composition of the global stratosphere, *Science* **243** (1989) 763-770
- [5] L. E. Manzer, The CFC-ozone issue: progress on the development of alternatives to CFCs, *Science* **249** (1990) 31-35
- [6] Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, United Nations Environment Programme, Final Act (1987)
- [7] Scientific Assessment Panel of the Montreal Protocol, Executive summary of UNEP/WMO scientific assessment of ozone depletion (2002)
- [8] J. W. Kirchner, The Gaia hypothesis: can it be tested?, *Rev. Geophys.* **27** (1989) 223-235
- [9] J. E. Lovelock, L. Margulis, Atmospheric homeostasis by and for the biosphere: the gaia hypothesis, *Tellus* **26** (1974) 2-9
- [10] J. E. Lovelock, Natural halocarbons in the air and in the sea, *Nature* **256** (1975) 193-194
- [11] J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. J. Wade, Halogenated halocarbons in and over the Atlantic, *Nature* **241** (1973) 194-196
- [12] J. H. Butler, J. M. Rodriguez, *Methyl bromide in the atmosphere, The methyl bromide Issue*, London, John Wiley & Sons Ltd. (1996)
- [13] P. J. Crutzen, Auswirkungen menschlicher Aktivitäten auf die Erdatmosphäre. Was zu forschen, was zu tun? *DLR-Nachr.* **59** (1990) 5-13
- [14] S. A. Penkett, J. H. Butler, M. J. Kurylo, J. M. Rodriguez, C. E. Reeves, H. Singh, D. Toohey, R. Weiss, Methyl bromide, Chapter 10 in *Scientific assessment of ozone*

- depletion: 1994, WMO global ozone research and monitoring project - Report No. 37, Geneva (1995)
- [15] H. Bösch, Studies of the stratospheric nitrogen and iodine chemistry by balloon-borne DOAS measurements and model calculations, Dissertation University of Heidelberg (2002)
- [16] L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, R. A. Rasmussen, Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature* **334** (1988) 138-141
- [17] J. W. Bottenheim, L. A. Barrie, E. Atlas, J. E. Heidt, H. Niki, R. A. Rasmussen, P. B. Shepson, Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: The polar sunrise experiment 1988, *J. Geophys. Res.* **95** (1990) 18 555-18 568
- [18] L. A. Barrie, U. Platt, Arctic tropospheric chemistry: overview to *Tellus* special issue, *Tellus* **49B** (1997) 450-454
- [19] J. W. Bottenheim, L. A. Barrie, E. Atlas, The partitioning of nitrogen oxides in the lower arctic troposphere during spring 1988, *J. Atmos. Chem.* **17** (1993) 15-27
- [20] S. J. Oltmans, R. C. Schnell, P. J. Sheridan, R. E. Peterson, S. M. Li, J. W. Winchester, P. P. Tans, W. T. Sturges, J. D. Kahl, Seasonal surface ozone and filterable bromine relationship in the high Arctic, *Atmos. Environ.* **23** (1989) 2431-2441
- [21] M. Hausmann, U. Platt, Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during polar sunrise experiment 1992, *J. Geophys. Res.* **99** (1994) 25,399-25,414
- [22] R. Fritzenberger, H. Bösch, C. Camy-Peyret, M. Chipperfield, H. Harder, U. Platt, B. M. Sinnhuber, T. Wagner, K. Pfeilsticker, First profile measurement of tropospheric BrO, *Geophys. Res. Lett.* **27** (2000) 2921-2924
- [23] T. Wagner, U. Platt, Satellite mapping of enhanced BrO concentrations in the troposphere, *Nature* **395** (1998) 486-490
- [24] K. Kreher, P. V. Johnston, S. W. Wood, U. Platt, Ground-based measurements of tropospheric and stratospheric BrO at Arrival Heights (78°S), Antarctica, *Geophys. Res. Lett.* **24** (1997) 3021-3024

- 
- [25] S. M. Fan, D. J. Jacob, Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols, *Nature* **359** (1992) 522-524
- [26] J. C. McConnell, G. S. Henderson, L. Barrie, J. Bottenheim, H. Niki, C. H. Langford, and E. M. J. Tempelton, Photochemical bromine production in Arctic boundary-layer ozone depletion, *Nature* **355** (1992) 150-152
- [27] W. L. Chameides, D. D. Davis, Iodine - Its possible role in tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.* **85** (1980) 7383-7398
- [28] L. J. Carpenter, W. T. Sturges, S. A. Penkett, P. S. Liss, B. Alicke, K. Hebestreit, and U. Platt, Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 1679-1689
- [29] K. Hebestreit, Halogen oxides in the mid-latitude boundary layer, Ph.D. Thesis, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg (2000)
- [30] B. Alicke, K. Hebestreit, J. Stutz, U. Platt, Detection of iodine oxide in the marine boundary layer, *Nature* **397** (1999) 572-573
- [31] B. J. Allan, G. McFiggans, J. M. C. Plane, H. Coe, Observation of iodine oxide in the remote marine boundary layer, *J. Geophys. Res.* **105** (2000) 14,363-14,370
- [32] R. Sander, P. Crutzen, Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *J. Geophys. Res.* **101D** (1996) 9121-9138
- [33] J. K. Stutz, K. Hebestreit, B. Alicke, U. Platt, Chemistry of halogen oxides in the troposphere: Comparison of model calculations with recent field data, *J. Atmos. Chem.* **34** (1999) 65-85
- [34] S. Feil, Marine Aerosole aus biogenen Iodverbindungen, *Chem. Zt.* **5** (2002) 283
- [35] C. D. O'Dowd, P. Aalto, K. Hämeri, M. Kulmala and T. Hoffmann, Atmospheric particles from organic vapours, *Nature* **416** (2002) 497-498
- [36] C. O'Dowd, G. McFiggans, D. J. Creasey, L. Pirjola, C. Hoell, M. H. Smith, B. J. Allan, J. M. C. Plane, D. E. Heard, J. D. Lee, M. J. Pilling, M. Kulmala, On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer, *Geophys Res Lett* **26** (1999) 1707-1710

- 
- [37] H. B. Singh, Halogens in the atmospheric environment in composition, chemistry and climate of the atmosphere, ed. H. B. Singh, Van Nostrand Reinhold, New York, ISBN 0-442-01264-0 (1995) 216-245
- [38] H. H. Wellhörner, Allgemeine und systematische Pharmakologie und Toxikologie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1990)
- [39] L. Blaha, J. Darmborsky, M. Nemeč, Saturated and unsaturated halogenated aliphatic compounds, *Chemosphere* **36** (1998) 1345-1365
- [40] A. Jordan, J. Harnisch, R. Borchers, F. Le Guern, H. Shinohara, Volcanogenic halocarbons, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1122-1124
- [41] K. Abrahamsson, J. Collen, M. Pedersen, Marine algae - a source of trichloroethylene and perchloroethylene, *Limnol. Oceanogr.* **40** (1995) 1321-1326
- [42] R. G. Derwent, P. G. Simmonds, S. O'Doherty, D. B. Ryall, The Impact of the Montreal Protocol on concentrations in northern hemisphere baseline and European air masses at Mace Head, Ireland over a ten year period from 1987-1996, *Atmos. Environ.* **32** (1998) 3689-3702
- [43] Ends, Environmental Daily, Environmental Data services, Ltd.: London, July 1 (1998)
- [44] J. J. Pignatello, S. Z. Cohen, Environmental chemistry of ethylene dibromide in soil and groundwater, "Reviews of Environmental Contamination and Toxicology" (Vol. 112), Springer Verlag, (1990)
- [45] M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, Global distributions of anthropogenic chlorocarbons: a comparison of CFC-11, CFC-12, CFC-22, CFC-113, CCl<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> from an ocean cruise and land - based sampling sites, in *Geophysical Monitoring for Climatic Change*, summary report 1987, edited by J. W. Elkins (1988)
- [46] W. B. Mills, C. S. Lew, J. Y. Loh, Predictions of potential human risks from power plant discharges of total residual chlorine and chloroform into rivers, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2162-2171
- [47] E. Fogelqvist, M. Krysell, Naturally and anthropogenically produced bromoform in the Kattegatt, a semi-enclosed oceanic basin, *J. Atmos. Chem.* **13** (1991) 315-324
- [48] E. Fogelqvist, T. Tanhua, Iodinated C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> hydrocarbons released from ice algae in Antarctica. In *Naturally Produced Organohalogens*, eds. Grimvall, A. and de Leers, E.W.B. . Netherlands: Kluwer Academic Publishers (1995)

- 
- [49] G. W. Gribble, Naturally occurring organohalogen compounds, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 141-152
- [50] G. W. Gribble, The natural production of organobromine compounds, *Environ. Sci. Poll. Res.* **7** (2000) 37-49
- [51] D. B. Harper, Biogenesis and metabolic role of halomethanes in fungi and plants, Sigel and Sigel (eds), Marcel Dekker Inc. **29** (1993) 345-388
- [52] A. Jordan, J. Harnisch, R. Borchers, F. Le Guern, H. Shinohara, Volcanogenic halocarbons, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1122-1124
- [53] F. Keppler, R. Eiden, V. Niedan, J. Pracht, H. F. Schöller, Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter, *Nature* **403** (2000) 298-301
- [54] J. M. Lobert, W. C. Keene, J. A. Logan, R. Yevich, Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 8373-8389
- [55] R. Wever, M. G. M. Tromp, B. E. Krenn, A. Marjani, M. Vantol, Brominating activity of the seaweed *Ascophyllum-nodosum* – impact on the biosphere, *Environ. Sci. Technol.* **25** (1991) 446-449
- [56] E. J. Hoekstra, E. W. B. de Leer, U. A. T. Brinkman, Natural formation of chloroform and brominated trihalomethanes in soil, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 3724-3729
- [57] G. W. Gribble, The natural production of chlorinated compounds, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 310-319
- [58] T. E. Graedel, P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford. (1994)
- [59] M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, Atmospheric methylchloride, *Atmos. Environ.* **33** (1998) 1305-321
- [60] M. O. Andreae, E. Atlas, G. W. Harris, G. Helas, A. Kock, R. Koppmann, W. Maenhout, S. Mano, W. H. Pollock, J. Rudolph, D. Scharffe, G. Schebeske, M. Welling, Methylhalide emissions from savanna fires in southern Africa, *J. Geophys. Res.* **101** (1996) 23603-23613
- [61] M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, Atmospheric chloroform, *Atmos. Environ.* **33** (1999) 1151-1158

- [62] E. J. Hoekstra, E. W. B. de Leer, U. A. T. Brinkman, Natural formation of chloroform and brominated trihalomethanes in soil, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 3724-3729
- [63] E. J. Hoekstra, F. J. M. Verhagen, J. A. Field, E. W. B. de Leer, U. A. T. Brinkman, Natural production of chloroform by fungi, *Phytochem.* **49** (1998) 91-97
- [64] E. J. Hoekstra, P. Lassen, J. G. E. van Leuwen, E. W. B. de Leer, L. Carlsen, Formation of organic chlorines compounds of low molecular weight in the chloroperoxidase mediated reaction between chloride and humic material. In: Naturally produced organohalogenes, Grimvall A. and de Leer E. W. B., ED. 149-161 Kluwer Akademischer Publishers, Dordrecht, Boston, London (1995)
- [65] F. Keppler, Abiotische Bildung leichtflüchtiger Organohalogenverbindungen im Boden, Dissertation, Universität Heidelberg (2000)
- [66] J. Pracht, J. Boenigk, M. Isenbeck-Schröter, F. Keppler, H. F. Schöler, Abiotic Fe(III) induced mineralisation of phenolic substances, *Chemosphere* **44** (2001) 613-619
- [67] D. J. Faulkner, Natural organohalogen compounds, *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.1 part A“ The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles*, Springer Verlag (1980) 229-254
- [68] P. M. Gschwend, J. K. McFarlane, K. A. Newman, Volatile halogenated organic compounds released to sea water from temperate marine macroalgae, *Science* **227** (1985) 1033-1035
- [69] J. H. Butler, Methyl bromide under scrutiny, *Nature* **376** (1995) 469-470
- [70] F. C. Adams, M. Heisterkamp, J. P. Candelone, F. Laturus, K. Van de Felde, C. Boutron, Speciation of organometal and organohalogen compounds in relation to global environmental pollution, *Analyst* **123** (1998) 767-772
- [71] J. H. Butler, Better budgets for methyl halides? *Nature* **403** (2000) 260-261
- [72] C. Schall, K. G. Heumann, S. De Mora, P. A. Lee, Biogenic brominated and iodinated organic compounds in ponds on the McMurdo Ice Shelf, Antarctica, *Antarctic Sci.* **8** (1996) 45-48
- [73] W. Reifenhäuser, K. G. Heumann, Bromo- and bromochloromethanes in the Antarctic atmosphere and the south polar sea, *Chemosphere* **24** (1992) 1293-1300
- [74] R. A. Rasmussen, M. A. Khalil, R. Guanawardena, S. D. Hoyt, Atmospheric methyl iodide (CH<sub>3</sub>I), *J. Geophys. Res.* **87** (1982) 3086-3090

- 
- [75] Y. Miyake, S. Tsunogai, Evaporation of Iodine from the Oceans, *J. Geophys. Res.* **68** (1963) 3989-3993
- [76] C. Schall, F. Laturus, K. G. Heumann, Biogenic volatile organoiodine and organobromine compounds released from polar macroalgae, *Chemosphere* **28** (1994) 1315-1324
- [77] K. Klick, K. Abrahamsson, Biogenic volatile iodinated hydrocarbons in the Ocean, *J. Geophys. Res.* **97** (1992) 12 683-12 687
- [78] C. Schall, K. G. Heumann, GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples, *Fresenius J. Anal. Chem.* **346** (1993) 717-722
- [79] R. M. Moore, W. Groszko, Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 11163-11171
- [80] J. Pruvost, P. Morin, P. Le Corre, Volatile halogenated organic compounds (VHOC) production during a spring phytoplankton bloom in a coastal system (Bay of Brest), Poster presented at *Surface Ocean Lower Atmosphere Study*, Damp, Germany (2000)
- [81] C. Schall, K. G. Heumann, G. O. Kirst, Biogenic volatile organoiodine and organobromine hydrocarbons in the Atlantic Ocean from 42 N to 72 S, *Fresenius. J. Anal. Chem.* **359** (1997) 298-305
- [82] L. J. Carpenter, G. Malin, F. Kuepper, and P. S. Liss, Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal East Atlantic, *Global Biogeochem. Cycles* **14** (2000) 1191-1204
- [83] T. Class, K. Ballschmiter, Chemistry of organic traces in air - VIII sources and distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surfacewater of the Atlantic Ocean, *J. Atmos. Chem.* **6** (1988) 35-46
- [84] P. D. Nightingale, Low molecular weight halocarbons in seawater, Ph.D. thesis, University of East Anglia, School of Environmental Sciences, Norwich, U.K, 2001
- [85] W. T. Sturges, G. F. Cota, P. T. Buckley, Bromoform Emission from Arctic Ice Algae, *Nature* **358** (1992) 660-662

- 
- [86] J. M. Baker, C. E. Reeves, P. D. Nightingale, S. A. Penkett, S. W. Gibb, A. D. Hatton, Biological production of methyl bromide in the coastal waters of the North Sea and open ocean of the northeast Atlantic, *Mar. Chem.* **64** (1999) 267-285
- [87] F. Laturus, B. Giese, C. Wiencke, F. Adams, Low molecular-weight organoiodine and organobromine compounds released by polar macroalgae - the influence of abiotic factors, *Fresenius J. Anal. Chem.* **368** (2000) 297-302
- [88] F. Laturus, F. C. Adams, C. Wiencke, Methyl halides from Antarctic macroalgae, *Geophys. Res. Lett.* **25** (1998) 773-776
- [89] B. Giese, F. Laturus, F. C. Adams, C. Wiencke, Release of volatile iodinated C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons by marine macro from various climate zones. *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 2432-2439
- [90] K. D. Goodwin, W. J. North, M. E. Lidstrom, Production of bromoform and dibromomethane by giant kelp: Factors affecting release and comparison to anthropogenic bromine sources, *Limnol. Oceanogr.* **42** (1997) 1725-1734
- [91] R. A. Marshall, D. B. Harper, W. C. McRoberts, M. J. Dring, Volatile bromocarbons produced by *Falkenbergia* stages of *Asparagopsis* spp. (Rhodophyta), *Limnol. Oceanogr.* **44** (1999) 1348-1352
- [92] F. Laturus, Volatile halocarbons released from Arctic macroalgae. *Mar. Chem.* **55** (1996) 359-366.
- [93] F. Laturus, F. C. Adams, I. Gomez, G. Mehrtens, Halogenating activities detected in Antarctic macroalgae, *Polar Biol.* **17** (1997) 281-284
- [94] P. D. Nightingale, G. Malin, P.S.Liss, Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae, *Limnol. Oceanogr.* **40** (1995) 680-689
- [95] S. Klick, The release of volatile halocarbons to seawater by untreated and heavy metal exposed samples of the brown seaweed *Fucus vesiculosus*, *Mar. Chem.* **42** (1993) 211-221
- [96] S. L. Manley, J. L. la Cuesta, Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures, *Limnol. Oceanogr.* **42** (1997) 142-147
- [97] R. M. Moore, R. Tokarczyk, Volatile biogenic halocarbons in the Northwest Atlantik, *Global Biogeochem. Cycles* **7** (1993) 195-210

- 
- [98] R. Tokarczyk, R. M. Moore, Production of volatile organohalogens by phytoplankton cultures, *Geophys. Res. Lett.* **21** (1994) 285-288
- [99] R. M. Moore, M. Webb, R. Tokarczk, R. Wever, Bromoperoxidase and iodoperoxidase enzymes and production of halogenated methanes in marine diatom cultures, *J. Geophys. Res. Oceans*, **101** (1996) 20899-20908
- [100] M. G. Scarratt, R. M. Moore, Production of chlorinated hydrocarbons and methyl iodide by the red microalga *Porphyridium purpureum*, *Limnol. Oceanogr.* **44** (1999) 703-707
- [101] C. D. Murphy, R. M. Moore, R. L. White, An isotopic labeling method for determining production of volatile organohalogens by marine microalge, *Limnol. Oceanogr.* **45** (2000) 1868-1871
- [102] S. Y. Kamagata, T. Kanagawa, Y. Muramatsu, Bacteria mediate methylation of iodine in marine and terrestrial environments, *Appl. and Environ. Microbiol.* **67** (2001) 2718-2722
- [103] K. Poremba, U. Tillmann, K. J. Hesse, Distribution patterns of bacterioplankton and chlorophyll-a in the German Wadden Sea, *Helgol. Mar. Res.* **53** (1999) 28-35
- [104] MURSYS, Meeresumwelt-Reportssystem, Informationen aus Nord- und Ostsee, <http://www.bsh.de/Meeresumweltschutz/Mursys/1517.htm>
- [105] K. Lüning, Meeresbotanik, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1985)
- [106] N. Itoh, N., M. Tsujita, T. Ando, G. Hisatomi, T. Higashi, Formation and emission of monohalomethanes from marine algae, *Phytochem.* **45** (1997) 67-73
- [107] O. McConnell, W. Fenical, Halogen chemistry of the red alga *Asparagopsis*, *Biochem.* **16** (1977) 367-374
- [108] N. Ohsawa, Y. Ogata, N. Okada, N. Itoh, Physiological function of bromoperoxidase in the red marine alga, *Corallina pilulifera*: production of bromoform as an allelochemical and the simultaneous elimination of hydrogen peroxide, *Phytochem.* **58** (2001) 683-692
- [109] J. Collen, A. Ekdahl, K. Abrahamsson, M. Pedersen, The involvement of hydrogen peroxide in the production of volatile halogenated compounds by *Meristiella gelidium*, *Phytochem.* **36** (1994) 1197-1202

- 
- [110] M. E. Hay, The roll of seaweed chemical defences in the evolution of feeding specialisation and in the mediation of complex interactions. In: Paul V.J.[ed] Ecological roles of marine natural products, Comstock, N.Y. (1992) 214-322 and 93-118
- [111] N. Itoh, M. Shinya, Seasonal evolution of bromomethanes from coralline algae (*Corallinaceae*) and its effect on atmospheric ozone, Mar. Chem. **45** (1994) 95-103
- [112] A. Ekdahl, M. Pedersen, K. Abrahamsson, A study of the diurnal variation of biogenic volatile halocarbons, Mar. Chem. **63** (1998) 1-8
- [113] S. L. Manley, K. Goodwin, W. J. North, Laboratory production of bromoform, methylenbromide and methyl iodide by macroalgae and distribution in nearshore Southern California waters, Limnol. Oceanogr. **37** (1992) 1652-1659
- [114] F. Laturus, C. Wiencke, F. C. Adams, Influence of light conditions on the release of volatile halocarbons by Antarctic macroalgae, Mar. Environ. Res. **45** (1998) 285-294
- [115] K. G. Heumann, Biomethylation in the Southern Ocean and its contribution to the geochemical cycle of trace elements in Antarctica. In: S. Caroli, P. Cescon, D. W. H. Walton (eds) Environmental Contamination in Antarctica, Elsevier, Amsterdam, (2001) 181-217
- [116] O. Connan, P. LeCorre, Y. Marty, Formation of dibromomethane and bromodichloromethane by phytoplankton in the coastal waters of the Western English Channel, Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences **324** (1997) 25-31
- [117] D. Tanzer, K. G. Heumann, Gas-chromatographic trace-level determination of volatile organic sulfides and selenides and of methyl iodide in Atlantic surface water, Int. J. Environ. Anal. Chem. **48** (1992) 17-31
- [118] A. M. Wuosmaa, L. P. Hager, Methyl chloride transferase: a carbocation route for biosynthesis of halometabolites, Science **249** (1990) 160-162
- [119] J. M. Attieh, A. D. Hanson, H. S. Saini, Purification and characterisation of a novel methyl transferase responsible for biosynthesis of halomethanes and methanethiol in *Brassica oleracea*, J. Biol. Chem. **270** (1995) 9250-9257
- [120] D. B. Harper, Halomethane from halide ion - a highly efficient fungal conversion of environmental significance, Nature **315** (1985) 55-57

- 
- [121] D. Saxena, S. Aouad, J. Attieh, H. S. Saini, Biochemical characterisation of chloromethane emission from the wood-rotting fungus *Phellinus pomaceus*, Appl. Environ. Microbiol. **64** (1998) 2831-2835
- [122] R. C. Rhew, B. R. Miller, M. Bill, A. H. Goldstein, R. F. Weiss, Environmental and biological controls on methyl halide emissions from southern California coastal salt marshes, Biogeochem. **60** (2002) 141-161
- [123] R. M. Moore, O. C. Zafiriou, Photochemical production of methyl iodide in seawater, J. Geophys. Res. **99** (1994) 16 415-16 420
- [124] J. D. Happell, D. W. R. Wallace, Methyl iodide in the Greenland/Norwegian Seas and the tropical Atlantic Ocean: Evidence for photochemical production, Geophys. Res. Lett. **23** (1996) 2105-2108
- [125] Y. Yokouchi, Y. Nojiri, L.A. Barrie, D. Toom-Saunty, Y. Fujinuma, Atmospheric methyl iodide: High correlation with surface seawater temperature and its implications on the sea-to-air flux, J. Geophys. Res. **106** (2001) 12661-12668
- [126] R. H. White, Analysis of dimethyl sulfonium compounds in marine algae, J. Mar. Res. **40** (1982) 529-536
- [127] H. Vilter, Vanadium-dependent haloperoxidases, in Metal Ions in Biological Systems (Hrsg. H. Sigel, A. Sigel) Marcel Dekker, New York **31** (1995) 325-362
- [128] A. Littlechild, Haloperoxidases and their role in biotransformation reactions, Curr. Opin. Chem. Biol. (1999) 28-34
- [129] F. Bjorkling, H. Frykman, S. E. Godfredsen, O. Kirk, Lipase-catalysed synthesis of peroxycarboxylic acids and lipase mediated oxidations, Tetrahedron **48** (1992) 4587-4592
- [130] O. Puk, P. Huber, D. Bischof, J. Recktenwald, G. Jung, R. D. Süßmuth, K. H. van Peé, W. Wohlleben, S. Pelzer, Glycopeptide biosynthesis in *Amycolatopsis mediterranei*: function of a halogenase and a haloperoxidase/perhydrolase, Chem. Biol. **9** (2002) 225-235
- [131] R. E. Moore, Volatile compounds from marine algae, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 40-47
- [132] B. J. Burreson, R. E. Moore, P. Roller, Haloforms in the essential oil of the alga *Asparagopsis taxiformis* (Rhodophyta), Tetr. Lett. **7** (1975) 473-476

- [133] A. Butler, R. A. Tschirret-Guth, M. T. Simpson, Reactivity of Vanadium Bromoperoxidase. In *Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry and Therapeutic Applications*, A. S. Tracey, D. C. Crans, Eds.; ACS Symposium Series 711; Am. Chem. Soc. **15** (1998) 202-215
- [134] R. A. Tschirret-Guth, A. Butler, Evidence for organic substrate binding to vanadium bromoperoxidase, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 411-412
- [135] E. de Boer, Y. van Kooyk, M. G. M. Tromp, H. Plat, R. Wever, Bromoperoxidase from *Ascophyllum nodosum*: a novel class of enzymes containing vanadium as a prosthetic-group?, *Biochem. Biophys. Acta* **869** (1986) 48-53
- [136] H. Vilter, Peroxidases from Phaeophyceae-III. Catalysis of halogenation by peroxidases from *Ascophyllum nodosum*, *Bot. Mar.* **26** (1983) 429-435
- [137] Hollemann Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter (1995)
- [138] K. LA. Reid, R. D. Bowden, D. B. Harper, Biosynthesis of fluoroacetate and 4-fluorothreonine by *Streptomyces cattleya*, in Grimvall A, de Leer, E.W.B. (eds), *Naturally Produced Organohalogenes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London (1995) 269-279
- [139] D. O'Hagan, C. Schaffrath, S. L. Cobb, J. T. G. Hamilton, C. D. Murphy, Biosynthesis of an organofluorine molecule, *Nature* **416** (2002) 279
- [140] O. C. Zafiriou, Reaction of methyl halides with sea water and marine aerosols, *J. Mar. Res.* **33** (1975) 75-81
- [141] R. M. Moore, R. Tokarczyk, Chloriodomethane in north Atlantic waters - A potentially significant source of atmospheric iodine, *Geophys. Res. Lett.* **19** (1992) 1779-1782
- [142] H. Yamamoto, Y. Yokouchi, A. Otsuki, H. Itoh, Depth profiles of volatile halogenated hydrocarbons in seawater in the Bay of Bengal, *Chemosphere* **45** (2001) 371-377
- [143] S. Elliott, F. S. Rowland, Nucleophilic substitution rates and solubilities for methyl halides in seawater, *Geophys. Res. Lett.* **20** (1993) 1043-1046
- [144] S. Elliott, F. S. Rowland, Methyl halide hydrolysis rates in natural waters, *Journal of Atmospheric Chemistry* **20** (1995) 229-236
- [145] P. M. Jeffers, L. M. Ward, L. M. Woytowitch, N. L. Wolfe, Homogenous hydrolysis rate constants for selected chlorinated methanes, ethanes, ethenes and propanes. *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989) 965-969

- 
- [146] D. B. King, E. S. Saltzman, Removal of methyl bromide in coastal sea water: chemical and biological rates, *J. Geophys. Res.* **102** (1997) 18715-18721
- [147] S. Fetzner, Bacterial dehalogenation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **50** (1998) 633-657
- [148] D. Dryssen, E. Fogelqvist, M. Krysell, R. Sturm, Release of halocarbons from an industrial estuary, *Tellus B* **42** (1990) 162-169
- [149] P. Roose, J. Dewulf, U. A. T. Brinkman, H. Van Langenhove, Measurement of volatile organic compounds in sediments of the Scheldt Estuary and the Southern North Sea, *Wat. Res.* **35** (2001) 1478-1488
- [150] J. Dewulf, H. Langenhove, Chlorinated C1- and C2-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine waters: an overview on fate processes, sampling, analysis and measurements, *Wat. Res.* **31** (1997) 1825-1838
- [151] R. Wanninkhof, Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.* **97** (1992) 7373-382
- [152] M. Krysell, P. D. Nightingale, Low molecular weight halocarbons in the Humber and Rhine estuaries determined using a new purge-and-trap gas chromatographic method, *Conti. Shelf Res.* **14** (1994) 1311-1329
- [153] J. Dewulf, H. R. Van Langenhove, L. F. van der Auwera, Air/Water exchange dynamics of 13 volatile chlorinated C1- and C2-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in the southern North Sea and the Scheldt estuary, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 903-911
- [154] D. E. Oram, S. A. Penkett, Observations in eastern England of elevated methyl iodide concentrations in air of Atlantic origin, *Atmospheric Environment* **28** (1994) 1159-1174
- [155] L. J., P. S. Liss, On temperate sources of bromoform and other reactive organic bromine gases, *J. Geophys. Res. - Atmos.* **105** (1999) 20539-20547
- [156] R. J. Hunter-Smith, P. W. Balls, P. S. Liss, Henry's law constants and the air-sea exchange of various low molecular weight halocarbon gases, *Tellus* **35** (1983) 170-176
- [157] D. Mackay, W. Y. Shiu, A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981) 1175-1199

- 
- [158] J. Dewulf, H. Van Langenhove, Simultaneous determination of C1 and C2 halocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in marine water samples at ng/l concentration, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **61** (1995) 35-46
- [159] R. M. Moore, R. Tokarczyk, V. K. Tait, M. Poulin, C. Geen, Marine phytoplankton as a natural source of volatile organohalogenes, in naturally-produced organohalogenes, eds. Grimvall, A. and de Leer, E.W.B. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers (1995) 283-294
- [160] D. A. Wright, S. I. Sandler, D. De Voll, Infinite dilution activity coefficients and solubilities of halogenated hydrocarbons in water at ambient temperatures, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1828-1831
- [161] B. C. Nicholson, B. Maguire, D. B. Bursill, Henry's law constants for trihalomethanes: effects of water composition and temperature, *Environ. Sci. Technol.* **13** (1984) 518-521
- [162] P. S. Liss, P. G. Slater, Flux of gases across the air-sea interface, *Nature* **247** (1974) 181-184
- [163] P. S. Liss, L. Merlivat, Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis, in *The Role of Sea-Air Exchange in Geochemical Cycling*, ed. Buat-Menard (1986) 113-127
- [164] G. Siedler, H. Peters, Properties of sea water, in *Oceanography* edited by J. Sündermann Springer-Verlag, Berlin (1986) 233-264
- [165] L. J. Carpenter, W. T. Sturges, S. A. Penkett, P. S. Liss, Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head: Links to macroalgal emission and halogen oxide formation, *J. Geophys. Res.* **101** (1998) 2135-2147
- [166] Y. Yokouchi, H. Mukai, H. Yamamoto, A. Otsuki, C. Saitoh, Y. Nojiri, Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific), *J. Geophys. Res.* **102** (1997) 8805-8809
- [167] B. Quack, E. Suess, Volatile halogenated hydrocarbons over the Western Pacific between 43° and 4° N, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 1663-1678
- [168] T. Class, R. Kohnle, K. Ballschmiter, Chemistry of organic traces in air VII: Bromo- and bromochloromethanes in air over the Atlantic Ocean, *Chemosphere* **15** (1986) 429-436

- [169] R. G. Prinn, R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P.J. Fraser, D. E. Hartley, P. G. Simmonds, Atmospheric trends and lifetime of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  and global OH concentrations, *Science* **269** (1995) 187-192
- [170] C. M. Roehl, J. B. Burkholder, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, P. Crutzen, Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides, *J. Geophys. Res.* **102** (1997) 12,819-12,829
- [171] J. C. Mössinger, D. E. Shallcross, R. A. Cox, UV-VIS absorption cross-section and atmospheric lifetimes of  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  and  $\text{CH}_2\text{BrI}$ , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** (1998) 1391-1396
- [172] S. A. Yvon, J. H. Butler, Uncertainties in the effect of the ocean on the atmospheric lifetime of  $\text{CH}_3\text{Br}$ , *Geophys. Res. Lett.* **23** (1996) 53-56
- [173] R. Vogt, R. Sander, R. Von Glasow, P. J. Crutzen, Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer: A model study, *J. Atmos. Chem.* **32** (1999) 375-395
- [174] T. Noy, P. Fabian, R. Borchers, F. Janssen, C. Cramers, J. Rijks, Trace analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous samples by online enrichment in an adsorption trap, on-column cold-trapping and capillary gas chromatography: I. Method and instrumentation, *J. Chromatogr. A.* **393** (1987) 343-356
- [175] O. V. Rattigan, D. E. Shallcross, R. A. Cox, UV absorption cross-sections and atmospheric photolysis rates of  $\text{CF}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  and  $\text{CH}_2\text{ICl}$ , *Faraday Trans.* **93** (1997) 2839-2846
- [176] A. Mellouki, R. K. Talukdar, A. Schmoltner, T. Gierczak, M. J. Mills, S. Solomon, A. R. Ravishankara, Atmospheric lifetimes and ozone depletion potentials of methyl bromide ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) and dibromomethane ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ), *Geophys. Res. Letts.* **19** (1992) 2059-2062
- [177] R. P. Wayne, C. E. Canosa-Mas, E. S. N. Cotter, Laboratory studies of the reactions of OH radicals with alkyl iodides, A contribution to subproject CMD-GPP, CMD Annual Report (2000)
- [178] M. Bilde, T. J. Wallington, C. Ferronato, J. J. Orlando, G. S. Tyndall, E. Estupiñan, S. Haberkorn, Atmospheric chemistry of  $\text{CH}_2\text{BrCl}$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{CHBrCl}$ ,  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$ , *J. Phys. Chem. A.* **102** (1998) 1976-1986

- 
- [179] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*, John Wiley & Sons, New York (1993) 1-1098
- [180] R. P. Wayne, G. Poulet, P. Biggs, J. P. Burrows, R. A. Cox, P. J. Crutzen, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. Le Bras, G. K. Moortgat, U. Platt, R. N. Schindler, *Halogen oxides: Radical sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere*, *Atmos. Env.*, special issue **29** (1995) 2675-2884
- [181] G. Hönninger, *Halogen oxide studies in the boundary layer by multi axis differential optical absorption spectroscopy and active longpath-DOAS*, Dissertation, University of Heidelberg (2002)
- [182] D. Bauer, T. Ingham, S. A. Carl, G. K. Moortgat, J. N. Crowley, *Ultraviolet-Visible absorption cross sections of gaseous HOI and its photolysis at 355 nm*, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 2857-2864
- [183] T. Ingham, D. Bauer, J. Landgraf, J. N. Crowley, *Ultraviolet-visible absorption cross sections of gaseous HOBr*, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 3293-3298
- [184] R. Bröske, *Kinetische und spektroskopische Untersuchungen von Nitrylhalogeniden, Halogennitriten und Halgennitrat*, Dissertation Wuppertal (2000)
- [185] I. Nagao, K. Matsumoto, H. Tanaka, *Sunrise ozone destruction found in the subtropical marine boundary layer*, *Geophys. Res. Lett.* **26** (1999) 3377-3380
- [186] R. R. Dickerson, K. P. Rhoads, T. P. Carsey, S. J. Oltmans, J. P. Burrows, P. J. Crutzen, *Ozone in the remote marine boundary layer: A possible role for halogens*, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 21385-21395
- [187] K. G. Anlauf, R. E. Mickle, N. B. A. Trivett, *Measurement of ozone during polar sunrise experiment 1992*, *J. Geophys. Res.* **99** (1994) 24345-24353
- [188] S. Solberg, N. Schmidbauer, A. Semb, F. Stordal, *Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in spring*, *J. Atmos. Chem.* **23** (1996) 301-332
- [189] C. T. McElroy, C. A. McLinden, J. C. McConnell, *Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the Arctic polar sunrise*, *Nature* **397** (1999) 338-341
- [190] H. Harder, *Stratospheric BrO profile measured at different latitudes and seasons: Atmospheric observations*, *Geophys. Res. Lett.* **25** (1998) 3843-3846

- 
- [191] K. Hebestreit, J. Stutz, D. Rosen, V. Matveev, M. Peleg, M. Luria, U. Platt, First DOAS measurements of tropospheric BrO in mid latitudes, *Science* **283** (1999) 55 - 57
- [192] S. Wessel, S. Aoki, P. Winkler, R. Weller, A. Herber, H. Gernandt, O. Schrems, Tropospheric ozone depletion in polar regions, A comparison of observations in the Arctic and Antarctic, *Tellus* **50B** (1998) 34-50
- [193] U. Platt, G. K. Moortgat, Heterogeneous and homogeneous chemistry of reactive halogen compounds in the lower troposphere, *J. Atmos. Chem.* **34** (1999) 1-8
- [194] P. O. Wennberg, Bromine Explosion, *Nature* **397** (1999) 299-301
- [195] M. Mozurkewich, Mechanisms for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions, *J. Geophys. Res.* **100** (1995) 14199-14207
- [196] S. Fickert, J. W. Adams, J. N. Crowley, Activation of Br<sub>2</sub> and BrCl via uptake of HOBr onto aqueous salt solutions, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 23719-23727
- [197] R. Sander, Y. Rudich, R. von Glasow, P. J. Crutzen, The role of BrONO<sub>2</sub> in marine tropospheric chemistry: A model study, *Geophys. Res. Lett.* **26** (1999) 2857-2860
- [198] H. D. Holland, *The chemistry of the atmosphere and oceans*, Wiley, Interscience, New York (1978)
- [199] M. Tuckermann, R. Ackermann, C. Götz, H. Lorenzen-Schmidt, T. Senne, J. Stutz, B. Trost, W. Unold, U. Platt, DOAS observations of halogen radical-catalyzed arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Alesund, Spitsbergen, *Tellus* **49B** (1997) 533-555
- [200] B. Allan, J. M. C. Plane, G. McFiggans, Observations of OIO in the remote marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* **28** (2001) 1945
- [201] R. A. Cox, W. J. Bloss, R. L. Jones, D. M. Rowley, OIO and the atmospheric cycle of iodine, *Geophys. Res. Letters* **26** (1999) 1857-1860
- [202] A. Allan, M. J. Rossi, Heterogeneous reactions of HOI on substrates of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 18689-18696
- [203] J. L. Jimenez, D. R. Cocker, R. Bahreini, H. Zhuang, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, T. Hoffmann, C. O'Dowd, New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), *J. Geophys. Res. – Atm.* (2003) in press

- 
- [204] T. Hoffmann, C. D. O'Dowd, J. H. Seinfeld, Iodine oxide homogeneous nucleation: an explanation for coastal new particle production, *Geophys. Res. Lett.* **28** (2001) 1949-1952
- [205] R. J. Cicerone, Halogens in the atmosphere, *Rev. Geophys. Space Phys.* **19** (1981) 123-139
- [206] C. E. Kolb, Iodine's air of importance, *Nature* **417** (2002) 597-598
- [207] C. D. O'Dowd, J. L. Jimenez, R. Bahreini, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, K. Hämeri, L. Pirjola, M. Kulmala, S. G. Jennings and T. Hoffmann, Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions, *Nature* **417** (2002) 632-636
- [208] C. O'Dowd, G. McFiggans, D. J. Creasey, L. Pirjola, C. Hoell, M. H. Smith, B. J. Allan, J. M. C. Plane, D. E. Heard, J. D. Lee, M. J. Pilling, M. Kulmala, On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer, *Geophys Res Lett* **26** (1999) 1707-1710
- [209] L. Mart, Prevention of contamination and other accuracy risks in voltammetric trace metal analysis of natural waters, Part I: Preparatory steps, filtration and storage of water samples, *Fresenius J. Anal. Chem.* **306** (1979) 350-357
- [210] P. Tschöpel, G. Tölg, Comments on the accuracy on analytical results in ng- and pg-trace analysis of the elements, *J. Trace Microprobe Tech.* **1** (1982) 1-77
- [211] D. Helmig, J. Müller, W. Klein, Volatile organic-substances in a forest atmosphere, *Chemosphere* **19** (1989) 1399-1412
- [212] E. Weber, R. Weber, *Buch der Umweltanalytik, Band 4: Methodik und Applikationen in der Kapillargaschromatographie*, GIT, Darmstadt (1992)
- [213] H. J. Schaeffer, Gas chromatographic analysis of traces of light hydrocarbons – A review of different systems in practice, *J. HRC. & CC* **12** (1989) 69-81
- [214] J.H. Lee, S. M. Hwang, D. W. Lee, G. S. Heo, Determination of volatile organic compounds (VOCs) using tedlar bag/solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry (SPME/GC/MS) in ambient and workplace air, *Bull. Korean Chem. Soc* **23** (2002) 488-495
- [215] T. Noy, P. Fabian, R. Borchers, F. Janssen, C. Cramers, J. Rijks, Trace analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous samples by online enrichment in an adsorption

- trap, on-column cold-trapping and capillary gas chromatography: I. Method and instrumentation, *J. Chromatogr. A.* **393** (1987) 343-356
- [216] R. Hellmann, Überlassung einer Grafikdatei über die Komponenten des HP 4500, Agilent Technologies GmbH, Waldbronn (1999)
- [217] A. L. Gray, A. R. Date, Development progress in plasma-source mass spectrometry, *Analyst* **108** (1983) 159-165
- [218] J. A. C. Broekaert, ICP-Massenspektrometrie, in: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wissner (Hrsg.), *Analytiker Taschenbuch*, Bd. 9, Springer Verlag, Heidelberg (1990) 127-163
- [219] K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, Instrumentation for inductively coupled plasma mass spectrometry, in: *handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Blackie London (1992) 125-152
- [220] S. Gallus, K. G. Heumann, Development of a gas chromatography inductively coupled plasma isotope dilution mass spectrometry system for accurate determination of volatile element species. Part 1. selenium speciation, *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996) 11:887-892
- [221] K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk, Instrumentation for inductively coupled plasma mass spectrometry, in: *handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Blackie London (1992) 125-152
- [222] Finnigan MAT, ICP-MS Interferenztabelle, Version 2, Finnigan Mat GmbH, Bremen, (1995)
- [223] B. D. Quimby, J. J. Sullivan, Evaluation of a microwave cavity, discharge tube, and gas flow system for combined gas chromatography-atomic emission detection, *Anal. Chem.* **62** (1990) 1027-1034
- [224] V. Camel, M. Caude, Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air, *J. Chromatogr.* **710** (1995) 3-19
- [225] X. L. Cao, C. N. Hewitt, Trapping efficiencies of capillary cold traps for C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons, *J. Chromatogr.* **627** (1992) 219-226
- [226] Quack, B., Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der marinen Atmosphäre: Bestand, Herkunft und Massenbilanzen über Nord- und Ostsee, Dissertation, Universität Kiel (1994)

- [227] M. Schneider, O. Luxenhofer, A. Deissler, K. Ballschmiter, C1-C15 alkyl nitrates, benzyl nitrate and bifunctional nitrates: measurements in California and South Atlantic Air and global comparison using C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and CHBr<sub>3</sub> as marker molecules, *Environ. Sci. Tech.* **32** (1998) 3055-3062
- [228] D. Helmig, Air analysis by gas chromatography, *J. Chromatogr. A* **843** (1999) 129-146
- [229] I. Maier, M. Fieber, Retention characteristics of volatile compounds on Tenax TA, *J. High Res. Chromatogr.* **11** (1988) 566-576
- [230] A. R. Mastrogioacomo, E. Pierini, L. Sampaolo, A comparison of the critical parameters of some adsorbents employed in trapping and thermal desorption of organic pollutants, *Chromatographia* **41** (1995) 599-604
- [231] A. Núñez, L. F. González, Pre-concentration of headspace volatiles for trace organic analysis by GC, *J. Chromatogr. A* **300** (1984) 127-162
- [232] G. J. Sharp, Y. Yokouchi, H. Akimoto, Trace analysis of organobromine compounds in air by adsorbent trapping and capillary gas chromatography/mass spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 815-816
- [233] L. Wolska, C. Olszewska, B. Zygmunt, J. Namiesnik, Volatile and semivolatile organo-halogen trace analysis in surface water by direct aqueous injection GC-ECD, *Chemosphere* **37** (1998) 2645-2651
- [234] J. Gawlowski, T. Gierczak, E. Pietruszynska, M. Gawrys, J. Niedzielski, Dry purge for the removal of water from the solid sorbents used to sample volatile organic compounds from the atmospheric air, *Analyst* **125** (2000) 2112-2117
- [235] P. V. Doskey, The effect of treating air samples with magnesium perchlorate for water removal during analysis for Non-Methane Hydrocarbons, *J. High. Resol. Chromatogr.* **14** (1991) 724-728
- [236] N. Demuth, Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (MSIVA) als Validierungsmethode für Bestimmungen von Methylquecksilber mittels GC/ICP-MS, Dissertation, Universität Mainz (2001)
- [237] J. W. Cochran, J. M. Henson, Analysis of volatile organic chemicals in aqueous samples by purge/GC with selective water removal, *J. High Res. Chromat.* **11** (1988) 869-873

- 
- [238] J. Rudolph, M. P. Müller, R. Koppmann, Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels, *Anal. Chim. Acta* **236** (1990) 197-211
- [239] D. Helmig, L. Vierling, Water adsorption capacity of the solid adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII and Carboxen 569 and water management techniques for the atmospheric sampling of volatile organic trace gases, *Anal. Chem.* **67** (1995) 4380-4386
- [240] T. Ramstad, T. J. Nestruck, T. L. Peters, The purge-and-trap technique, *Am. Lab.* **13** (1981) 65-73
- [241] X. Yan, K. Carney, E. Overton. Application of purge-and-trap method to fast and convenient field analysis of water and soil samples, *J. Chromatogr. Sci.* **30** (1992) 491-496
- [242] J. F. Pankow, M. E. Rosen, Determination of volatile compounds in water by purging directly to a capillary column with whole column cryotrapping, *Environ. Sci. Technol.* **22** (1988) 398-405
- [243] R. G. Westerndorf, Purge and trap GC, *Am. Lab.* **21** (1989) 56-60
- [244] O. Christof, Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe – Vorkommen, Verhalten und Bedeutung in Küstengebieten, Dissertation, Universität Hamburg (2002)
- [245] M. A. Biziuk, Methods of isolation and determination of volatile organohalogen compounds in natural and treated waters, *J. Chromatogr. A*, **733** (1996) 417-448
- [246] F. A. Dreisch, T. O. Munson, Purge-and-trap analysis using fused silica capillary column GC/MS, *J. Chromatogr. Sci.* **21** (1983) 111-118
- [247] K. J. James, M. A. Stack, Rapid determination of volatile organic compounds in environmentally hazardous wastewaters using solid phase microextraction, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (1997) 833-837
- [248] B. D. Page, G. Lacroix, Applications of solid-phase microextraction to the head-space gas chromatographic analysis of halogenated volatiles in selected foods, *J. Chromatogr.* **648** (1993) 199-211
- [249] C. Grote, E. Belau, K. Levsen, G. Wünsch, Development of a SPME-GC method for the determination of organic compounds in wastewater, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **27** (1999) 193-199

- 
- [250] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, C. Cramers, Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles, *J. Microcol. Sep.* **11** (1999) 737
- [251] B. D. Page, G. Lacroix, Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis of volatile organochlorine contaminants in aqueous matrices, *J. Chromatogr. A* **757** (1997) 173-182
- [252] J. Ai, Solid phase microextraction for quantitative analysis in nonequilibrium situations, *Anal. Chem.* **69** (1997) 1230
- [253] K. G. Heumann, Elementspurenbestimmung mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse, in: H. Günzler, R. Borsdorf, W. Fresenius, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg und H. Wissner (Hrsg.), *Analytiker Taschenbuch*, Bd. 9, Springer Verlag, Heidelberg (1990) 192-223
- [254] K. G. Heumann, Elemental species analyses with isotope dilution mass spectrometry, in: J. A. C. Broekaert, S. Gücer, F. Adams, *Metals speciation in the environment*, Springer Verlag, Heidelberg (1990) 153-168
- [255] K. H. Lieser, *Einführung in die Kernchemie*, VCH, Weinheim (1991)
- [256] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel und H. Klewe-Nebenius, *Karlsruher Nuklidkarte*, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981)
- [257] <http://stadt.cityreview.de/schleswig-holstein-dagebuell/wetter>
- [258] <http://www.nordfrieslandpresse.de/Aktuelles/aktuelles.html>
- [259] F. Latus, *Bildung und Abgabe kurzkettiger halogenierte Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen*, Dissertation, Universität Bremen (1993)
- [260] J. Winterlik, *Bestimmung von leichtflüchtigen bromierten und iodierten Kohlenwasserstoffen an der französischen Atlantikküste mittels GC-ICPMS und MSIVA für Bromethan*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2003)
- [261] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim (1998)
- [262] A. Ekdahl, K. Abrahamsson, A simple and sensitive method for the determination of volatile halogenated organic compounds in sea water in the nmol to pmol range, *Anal. Chim. Acta* **357** (1997) 197-209
- [263] L. J. Carpenter, K. Hebestreit, U. Platt, P. S. Liss, Coastal zone production of IO precursors: a 2-dimensional study, *Atmos Chem Phys* **1** (2001) 9-18

- 
- [264] J. J. Sullivan, B. D. Quimby, Characterization of a computerized photodiode array spectrometer for gas chromatography - atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.* **62** (1990) 1034-1043
- [265] C. Uden, Element-specific chromatographic detection by atomic absorption, plasma atomic emission and plasma mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **703** (1995) 393-416
- [266] C. Schall, Identifizierung und Quantifizierung flüchtiger iodierter und bromierter Kohlenwasserstoffe in atlantischen, arktischen und antarktischen Gewässern und der arktischen Atmosphäre, sowie Untersuchung der biogener Quellen dieser Substanzen, Dissertation, Universität Regensburg (1994)
- [267] A. Chuck, Biogenic halocarbons and light alkyl nitrates in the marine environment, PhD thesis, University of East Anglia (2002)
- [268] S. Slaets, F. Laturnus, F. C. Adams, Microwave induced plasma atomic emission spectrometry: a suitable detection system for the determination of volatile halocarbons, *Fresenius J. Anal. Chem.* **364** (1999)133-140
- [269] P. A. Frazey, R. M. Barkley, R. E. Sievers, Solid-phase microextraction with temperature-programmed desorption for the analysis of iodinated disinfection byproducts, *Anal. Chem.* **70** (1998) 638-644
- [270] P. Popp, A. Paschke, Solid phase microextraction of volatile organic compounds using carboxen-polydimethylsiloxane fibers, *Chromatogr.* **46** (1997) 419-424
- [271] J. M. Baker, W. T. Sturges, J. Sugier, G. Sunnenberg, A. A. Lovett, C. E. Reeves, P.D. Nightingale, S. A. Penkett, Emissions of CH<sub>3</sub>Br, organochlorines, and organoiodines from temperate macroalgae, *Chemosphere* **3** (2001) 93-106
- [272] C. G. N. De Vooy, Primary production in aquatic environments, in: Bolin, B. et al. (eds.) *The global carbon cycle*, Wiley & Sons, New York (1979) 259-292