

Untersuchungen zur Rückstandssituation von Schadstoffen in Textilien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

aus dem
Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie
- Abteilung Lebensmittelchemie -
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Matthias Kuhn

aus Hamburg

Hamburg 2002

Der praktische Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis Mai 2000 unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. H. Steinhart im Textillabor *hansecontrol* des Otto Versandes in Hamburg Wandsbek angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. H. Steinhart
2. Gutachter: Prof. Dr. H. Lechert

Tag der mündlichen Prüfung: 11.04.2003

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. Steinhart danke ich für die Überlassung der aktuellen Themenstellung sowie der Betreuung und Förderung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Lechert danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

In gleicher Weise gilt mein Dank Herrn Dr. Wolfgang Kruschak, der mir die Möglichkeit zur Anfertigung der Arbeit im Textillabor *hansecontrol* eröffnet hat und stets bereit war, mit seiner fachlichen Unterstützung zum Fortgang der Arbeit beizutragen.

Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Maren Friedrich, die mich durch alle Höhen und Tiefen bei der Anfertigung dieser Arbeit begleitet hat und ohne deren praktische und moralische Unterstützung mir die Fertigstellung der Arbeit sehr schwer gefallen wäre.

Mein Dank gilt ferner Anne Hübscher, Bernd Elias, Thomas von Aspern, Natascha von Röder, Stefanie Dieckfoß sowie allen anderen Arbeitskollegen des Textillabors *hansecontrol*, die durch ihre tatkräftige und vor allem moralische Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS.....	1
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	3
1. EINLEITUNG.....	5
2. PROBLEMSTELLUNG.....	9
3. BIOZIDE WIRKSTOFFE: PFLANZENSCHUTZMITTEL.....	11
3.1. ALLGEMEINES.....	11
3.2. NOMENKLATUR UND CHEMIE DER PFLANZENSCHUTZMITTEL.....	11
3.3. WIRKUNGSWEISEN UND ANWENDUNG.....	14
3.4. ÖKOTOXIKOLOGIE DER PFLANZENSCHUTZMITTEL.....	16
4. BAUMWOLLE	17
4.1. ALLGEMEINES.....	17
4.2. DIE BAUMWOLLPFLANZE UND IHRE KULTIVIERUNG.....	17
4.3. SCHÄDLINGE IM BAUMWOLLANBAU UND IHRE BEKÄMPFUNG.....	18
4.4. BAUMWOLLE ALS ROHSTOFF	21
5. TEXTILIEN.....	22
5.1. ALLGEMEINES.....	22
5.2. DIE FERTIGUNG VON TEXTILIEN AUS BAUMWOLLE.....	22
5.3. BIOZIDE WIRKSTOFFE IN DER TEXTILFERTIGUNG.....	24
6. AUSWAHL DER ZU UNTERSUCHENDEN PESTIZIDE	25
7. METHODENENTWICKLUNG - TEIL I: ANALYTISCHES SYSTEM	26
7.1. ALLGEMEINES.....	26
7.2. DAS CHROMATOGRAPHISCHE SYSTEM.....	27
7.2.1. Gaschromatographie (GC).....	27
7.2.2. High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC).....	28
7.3. AUSWAHL UND ADAPTION DER DETEKTOREN DES GASCHROMATOGRAPHEN.....	28
7.3.1. Electron-Capture-Detector (ECD).....	28
7.3.2. Das Massenspektrometer (MS).....	29
7.4. AUSWAHL DES INJEKTIONSSYSTEMS DES GASCHROMATOGRAPHEN	32
7.4.1. Split/Splitless.....	32
7.4.2. Cool-On-Column	33
7.4.3. Adsorptionseffekte von Pestiziden im Gaschromatographen	33
7.5. ERSTELLUNG EINES BEWERTUNGSSYSTEMS FÜR MATRIXEFFEKTE.....	36
7.5.1. Anwendung	36
7.5.2. Aufbau	36
7.6. EINFLUß VERSCHIEDENER GC-KAPILLARSÄULEN AUF MATRIXEFFEKTE	38
7.6.1. Allgemeines	38
7.6.2. Versuche mit unterschiedlich polaren Kapillarsäulen	40
7.6.3. Versuche mit einer Kombination von Kapillarsäulen.....	41
7.7. VERSUCHE MIT DER HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHIE (HPLC).....	42

7.7.1. Eluentensystem und Trennsäule	42
7.7.2. Dioden-Array-Detector (DAD) und Variable-Wavelength-Detector (VWD)	43
7.7.3. Versuche mit der HPLC-MS	45
8. METHODENENTWICKLUNG - TEIL II: PROBENVORBEREITUNG.....	48
8.1. EXTRAKTIONSARTEN.....	48
8.1.1. Soxhlet-Apparatur.....	49
8.1.2. Ultraschall.....	50
8.1.3. Accelerated Solvent Extraction (ASE)	51
8.2. EXTRAKTEINENGUNG.....	53
8.3. VERSUCHE ZUR AUFREINIGUNG DER TEXTILEXTRAKTE	55
8.3.1. Flüssig-Flüssig-Verteilung.....	56
8.3.2. Extraktion mit konzentrierter Schwefelsäure	57
8.3.3. Aufreinigung an saurem Kieselgel.....	58
8.3.4. Gelpermeationschromatographie (GPC).....	60
8.3.5. Adsorptionschromatographie.....	64
8.3.6. Extraktteilung durch Fraktionierung.....	66
8.3.7. Aufreinigung der Fraktionen.....	70
9. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	74
9.1. DAS ANALYTISCHE SYSTEM	74
9.1.1. Injektionssystem des GC.....	74
9.1.2. Kapillarsäule	75
9.1.3. Detektoren.....	75
9.1.4. HPLC-MS.....	76
9.1.5. Auswertung von HPLC-MS und kombinierten GC-MS- ECD-Daten.....	77
9.2. DIE PROBENVORBEREITUNG	79
9.2.1. Extraktion.....	79
9.2.2. Aufreinigung an schwefelsaurem Kieselgel.....	80
9.2.3. Fraktionierung und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie	81
9.2.4. Automatisierung der Probenaufreinigung.....	82
9.2.5. Methodenbeschreibung der Probenvorbereitung	82
9.2.6. Statistische Kenndaten zur Methode.....	85
9.3. UNTERSUCHUNG REALER TEXTILPROBEN AUF BIOZIDE RÜCKSTÄNDE.....	86
9.3.1. Auswahl der Proben	86
9.3.2. Auswertung, Plausibilität und Interpretation der Daten.....	87
10. ZUSAMMENFASSUNG - SUMMARY	89
10.1. ZUSAMMENFASSUNG	89
10.2. SUMMARY	91
11. LITERATUR	93
12. ANHANG.....	104

Abkürzungsverzeichnis

APCI	Atmospheric pressure chemical ionisation
API-ES	Atmospheric pressure ionisation-electrospray
ASE	Accelerated solvent extraction
BGA	Bundesgesundheitsamt
BGVO	Bedarfsgegenständeverordnung
BgVV	Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
bzw	beziehungsweise
CAS	Chemical abstracts
CI	Chemische Ionisation
CID	Collosion induced dissociation
CV	Variationskoeffizient
D	Durchmesser
DAD	Dioden array detector
DBOB	4,4'-Dibromo-octafluorobiphenyl
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethylen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DFG	Deutsche Forschungs Gemeinschaft
d.h.	das heißt
ECD	Electron capture detector
EI	Elektronen Ionisation
EPA	Enviromental protection agency
EG	Europäische Gemeinschaft
FAO	Food and agriculture organization
FAZ	Frankfurter Allgemeine Zeitung
FIA	Flow injection analysis
GC	Gaschromatograph
GPC	Gelpermeationschromatographie
GuT	Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden
H	Höhe
HCH	Hexachlorcyclohexan

HETP	Height equivalent theoretical plate
HP	Hewlett Packard
ID	Innendurchmesser
HPLC	High performance liquid chromatography
ISTD	Internal Standard
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
KBA	Kontrolliert biologischer Anbau
L	Länge
LMBG	Lebensmittel und Bedarfsgegenstände Gesetz
MS	Massenspektrometer
MW	Mittelwert
m/z	Masse / Ladung
NG	Nachweisgrenze
ODS	Octadecylsilan
PCP	Pentachlorphenol
r	Korrelationskoeffizient
RP	Reversed phase
SC	Säulenchromatographie
SDB	Styrol divinyl benzol
SIM	Single ion monitoring
Std.	Standard
TÜV	Technischer Überwachungs Verein
UV	Ultraviolett
V	Volumen
VO	Verordnung
VWD	Variable wavelength detector
WDF	Wiederfindung
z.T.	zum Teil
z.B.	zum Beispiel

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde die Öffentlichkeit in verstärktem Maße für die Frage sensibilisiert, inwieweit Verbraucher beim Tragen von Textilien Gesundheitsschäden durch chemische Bestandteile befürchten müssen. Das jüngste Beispiel ist das Auftreten von Organo-Zinn-Verbindungen als biozide Wirkstoffe in Textilien, welches entsprechend ausführlich in den Medien berichtet wurde (Der Spiegel, 2000; Die Welt, 2000; FAZ, 2000). Dabei sind die Ansprüche an die Textilien durch die Verbraucher sehr hoch. Neben modischem Chic in Aussehen und Schnitt sowie funktionsgerechten Trageeigenschaften werden optimale Eigenschaften in Gebrauch und Pflege gewünscht. Um die Produktion von Textilien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften zu ermöglichen, stehen über 6000 Chemikalien bereit, die sogenannten Textilhilfsmittel (TEXTIL HILFSMITTEL KATALOG, 1999). Hierunter fallen diejenigen Chemikalien, die bei sämtlichen textilen Prozessen benötigt werden, von der Herstellung der Textilfaser über deren Verarbeitung und Veredlung bis zur Konfektionierung sowie der Fertigwarenpflege. Um die Funktionalität von Textilien zu gewährleisten und die Wünsche der Konsumenten zu erfüllen, ist eine Textilveredlung unverzichtbar (MEIER, 1993).

Die Frage nach den Grundlagen gesundheitlichen Verbraucherschutzes bei Bekleidungstextilien hat auch offizielle Stellen zum Handeln veranlaßt (SPECHT UND PLATZEK, 1995). Das ehemalige Bundesgesundheitsamt BGA (jetzt „Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin“ BgVV) hat aus diesem Grund den Arbeitskreis „Textilien“ gebildet. Seit 1992 beschäftigt sich diese Arbeitsgruppe mit der Erarbeitung genereller Aussagen über das Gefährdungspotential der in textilen Bedarfsgegenständen als Ausrüstungs- oder Hilfsmittel eingesetzten Stoffgruppen (PLATZEK, 1996).

Das TEXTILKENNZEICHNUNGSGESETZ (1986) schreibt lediglich die Angabe der in einem Textil enthaltenen Faserarten vor. Bekleidungstextilien sind Bedarfsgegenstände im Sinne von § 5 Abs. 1 Nr. 6 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG, 1993). Durch die Bedarfsgegenständeverordnung BGVO (1997) resultiert ein Verbot des Einsatzes bestimmter Flammschutzmittel, ausgenommen bei Schutzkleidung, sowie mittlerweile auch ein Verbot über das in den Verkehr Bringen von Textilien, die mit bestimmten Azofarbstoffen gefärbt wurden. Nach Anhang III Nr. 9 der

GEFAHRSTOFFVERORDNUNG (1999) sowie der BGVO wird die Kennzeichnung von Textilien, die Formaldehyd enthalten, geregelt. Nach der CHEMIKALIEN-VERBOTS-VERORDNUNG (1996) ist der Gehalt an Pentachlorophenol in Erzeugnissen entsprechend beschränkt. Es ist erkennbar, daß bei Textilien gesetzliche detaillierte Regelungen nur für wenige, als gesundheitsschädlich angesehene Substanzen existieren. Aus diesem Grund entwickelten zum Beispiel das österreichische Textil-Forschungsinstitut und das Forschungsinstitut Hohenstein parallel zu den gesetzlichen Grundlagen den ÖKO-TEX STANDARD 100, auszugsweise in Abbildung 12-1 im Anhang dargestellt (ÖKO-TEX, 2000). Danach werden Textil- und Bekleidungsprodukte auf ihre humanökologischen Eigenschaften geprüft. Desweiteren wurden aber auch zahlreiche andere Prüfsiegel entwickelt, wie z. B. "Eco-Proof" (TÜV-Rheinland), "Toxproof" (TÜV-Rheinland), "Naturtextil" (Arbeitskreis Naturtextil e.V.), "eco-tex" (eco-tex Konsortium), "Green Cotton" (Eigenkreation diverser Firmen) und "Teppichboden schadstoffgeprüft" (Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden e.V.; GuT), die in der Abbildung 1-1 zusammengestellt sind. Durch die Europäische Gemeinschaft (EG) wird ebenfalls an einem Umweltzeichen für Textilerzeugnisse auf europäischer Ebene gearbeitet (EG, 1999). Die Prüfsiegel werden zum Teil von den Herstellern selbst erschaffen, zum Teil aber auch von Konsortien an Mitglieder oder Interessenten vergeben und beinhalten verschiedenste Prüfkriterien (MAUTE-DAUL, 1995; UMWELTBUNDESAMT, 1998).



Abbildung 1-1: Textilkennzeichen (Ökolabel)

Die Problematik dieser Vielzahl an Prüfsiegeln liegt nicht nur in der völligen Überforderung des Verbrauchers, sondern auch in dem Durcheinander an Anforderungsprofilen der einzelnen Prüfsiegel. Die Auswahl und auch der Umfang der abgeprüften Parameter variieren dabei zum Teil erheblich. Der Öko-Tex Standard 100 berücksichtigt beispielsweise nicht die ökologischen Auswirkungen bei der Produktion von Baumwolle oder anderen Naturfasern, was durch den Begriff „Öko“ leicht suggeriert werden könnte.

Bereits in der ersten Sitzung der Arbeitsgruppe Textilien des damaligen BGA wurde festgestellt, daß es für Textilien weder eine Anmelde- noch Zulassungspflicht gibt und das 85 % aller in Deutschland erhältlichen textilen Bedarfsgegenstände importiert werden, so daß es schwierig sein dürfte, erforderliche Informationen zur Bewertung der bei der Produktion verwendeten Substanzen zu erhalten. Möglicherweise wird man sich hier auf die Frage konzentrieren müssen, welche unerwünschten Substanzen überhaupt zu finden sind (BGA, 1992). Sind toxikologisch relevante Substanzen identifiziert und liegen ihre Stoffdaten vor, so stellt sich die Frage nach der „Verfügbarkeit“ dieser auf oder in dem Textil befindlichen Substanzen. Hierzu sind Modellsysteme in der Entwicklung, die das Tragen eines Textils simulieren und eine Freisetzung von Substanzen aus Textilien erfaßbar machen sollen (HEINE UND HÖCKER, 1999).

Für identifizierte Substanzen muß auch die Frage nach der Reinheit dieser eingesetzten Chemikalie gestellt werden. Produkte, die im allgemeinen in technischer Reinheit eingesetzt werden, enthalten ca. 5 % - 25 % Nebenprodukte, die ebenfalls in die Textilien gelangen und damit in die Gruppe der Schadstoffe fallen können. Dabei ist es sogar möglich, daß der eigentliche Träger der Verunreinigung durch Produktionsprozesse aus dem Textil entfernt wurde, während die Verunreinigung selbst weiterhin im Textil verbleibt. Ein Beispiel hierfür ist das Pentachlorphenol (PCP) oder auch Farbstoffe auf Chloranilbasis, die produktionsbedingt mit bestimmten Dioxinen verunreinigt sind (PARLAR UND ANGERHÖFER, 1995; BGVV, 1995).

Obwohl synthetische Fasern in den letzten Jahrzehnten für die Herstellung von Textilien immer mehr an Bedeutung gewonnen haben, stellt Baumwolle weltweit immer noch den Rohstoff für schätzungsweise die Hälfte aller textilen Produkte dar. Baum-

wolle als ein natürlicher Rohstoff ist im Gegensatz zu synthetischen Fasern stark von Schädlingen bedroht und bei ihrer Kultivierung kommen zahlreiche Pflanzenschutzmittel zum Einsatz (GEISLER-KROLL, 1993).

Auf diesem Hintergrund ist das Thema der vorliegenden Arbeit entstanden, die sich mit der Rückstandssituation von Pestiziden in Baumwolltextilien beschäftigt. Dies schließt im ersten Teil der Arbeit eine Betrachtung von Pestiziden allgemein, dem Anbau von Baumwolle und der Herstellung von Textilien mit ein, da diese Themen bezüglich der Rückstände von Pestiziden in Baumwolltextilien miteinander zusammenhängen.

2. Problemstellung

Am Beispiel des Öko-Tex Standard 100 läßt sich für biozide Wirkstoffe in Form von Pflanzenschutzmitteln zeigen, daß die meisten der geprüften Pflanzenschutzmittel in gesetzlichen Bestimmungen wie beispielsweise der PFLANZENSCHUTZ-ANWENDUNGS-VERORDNUNG (1994) und RÜCKSTANDS-HÖCHSTMENGENVERORDNUNG VON PFLANZEN-SCHUTZ- UND SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTELN, DÜNGEMITTELN UND SONSTIGEN MITTELN IN ODER AUF LEBENSMITTELN UND TABAKERZEUGNISSEN (1999) vorkommen. Hierin werden die Anwendungsverbote bestimmter Wirkstoffe in der Bundesrepublik Deutschland sowie zulässige Höchstmengen geregelt. Es läßt sich leicht nachvollziehen, daß bei einem Vergleich dieser Parameter mit den möglichen, real auftretenden Pflanzenschutzmitteln in Baumwolltextilien Differenzen bestehen, da in Deutschland keine Baumwolle angebaut wird und somit keine Regelungen für entsprechende Pflanzenschutzmittel notwendig sind. Daher müssen für eine umfassende humanökologische Beurteilung der Baumwolltextilien nicht nur die verwendeten Substanzen bei der Erzeugung der textilen Halb- und Fertigwaren mit einbezogen werden, sondern auch die bei der Produktion des Rohstoffs Baumwolle eingesetzten Pflanzenschutzmittel.

Von 1988 bis 1990 wurden vom weltweiten Pflanzenschutzmittelumsatz circa 10 % im Baumwollanbau erzielt, der aber nur 2,4 % der Weltackerfläche einnimmt (DOLLACKER, 1996). Der Gehalt ausgewählter Pflanzenschutzmittel in Rohbaumwolle verschiedener Herstellerländer wurde durch CETINKAYA UND SCHENK (1986) als gering bis nicht nachweisbar gefunden. Die BREMER WOLLBÖRSE (1993) hat in einer Untersuchung von Rohbaumwollen diesen Sachverhalt bei ausgewählten Pestiziden bestätigt. Der geringe Gehalt der wenigen positiven Befunde wird sich durch die anschließenden Verarbeitungsprozesse des Rohstoffes noch wesentlich verringern.

Demgegenüber berichtet CETINKAYA (1995) über den Nachweis von Pflanzenschutzmitteln in Textilien und auch populärwissenschaftliche Veröffentlichungen greifen dieses Thema auf (CEJKA, 1992; RIED, 1993). Unter dem Titel „Chemie im Kleiderschrank oder: der Sturm im Wasserglas“ betrachtet FRAHNE (2000) speziell den Öko-Tex Standard 100 und seine Prüfkriterien sehr kritisch. Dabei wird auch die Diskrepanz der untersuchten gegenüber den bei der Baumwollproduktion eingesetzten Pflanzenschutzmittel herausgestellt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Klärung der oben beschriebenen Widersprüche zum Thema: „Pflanzenschutzmittel in Textilien aus Baumwolle“ zu leisten, woraus sich im einzelnen folgende Zielsetzungen ergeben:

1. Recherche der für den Baumwollanbau verwendeten Pflanzenschutzmittel und möglicher Metaboliten für die folgenden Untersuchungen.
2. Entwicklung bzw. Adaption von Analysenmethoden zum Nachweis und zur Quantifizierung der recherchierten Pflanzenschutzmittel und Metaboliten in Textilien aus Baumwolle in einer rationellen Multimethode. Dazu ist es notwendig, ein geeignetes Aufreinigungsverfahren für die Textilmatrix zu erstellen.
3. Untersuchung von realen Textilproben auf Pflanzenschutzmittel und Metabolite, die mit Hilfe der entwickelten Multimethode erfaßt werden.

3. Biozide Wirkstoffe: Pflanzenschutzmittel

3.1. Allgemeines

Im Amtsblatt der EG (1998) werden biozide Produkte wie folgt definiert: „Wirkstoffe und Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten, in der Form, in welcher sie zum Verwender gelangen, und die dazu bestimmt sind, auf chemischem oder biologischem Wege Schadorganismen zu zerstören, abzuschrecken, unschädlich zu machen, Schädigungen durch sie zu verhindern oder sie in anderer Weise zu bekämpfen.“ Als Schadorganismen werden definiert: „Alle Organismen, die für den Menschen, seine Tätigkeiten oder für Produkte, die er verwendet oder herstellt, oder für Tiere oder die Umwelt unerwünscht oder schädlich sind.“ Es lassen sich somit verschiedene Biozid-Produktarten klassifizieren, von Desinfektionsmitteln beispielsweise im Hygienebereich, Beschichtungsmitteln, wie sie zum Beispiel im Antifouling bei Schiffen eingesetzt werden über Holzschutzmittel bis hin zu Schädlingsbekämpfungsmitteln. Die Schädlingsbekämpfungsmittel gehören zur Gruppe der Pflanzenschutzmittel und diese sind Gegenstand dieser Arbeit.

3.2. Nomenklatur und Chemie der Pflanzenschutzmittel

Pflanzenschutzmittel sind durch das PFLANZENSCHUTZGESETZ (1998) als Stoffe definiert, die dazu bestimmt sind, Pflanzen vor Schadorganismen oder Krankheiten oder Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen zu schützen. Der Begriff Pestizid entstammt dem englischen Sprachgebrauch und wird gleichbedeutend neben dem Begriff Pflanzenschutzmittel verwendet, obwohl er eigentlich Schädlingsbekämpfungsmittel bedeutet. Da der Begriff Pestizid auch im internationalen Sprachgebrauch gebräuchlich ist, werden im Folgenden die Begriffe Pflanzenschutzmittel und Pestizid gleichbedeutend nebeneinander verwendet.

Die Pestizide werden im allgemeinen nach ihrer Wirkungsweise bzw. nach den Zielobjekten, auf die die Behandlungs- oder Bekämpfungsmaßnahmen gerichtet sind, eingeteilt (siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Einteilung ausgewählter Pestizide nach Zielgruppen

Gruppenbezeichnung	Bekämpfte Schadorganismen
Akarizide	Milben
Algizide	Algen
Aphizide	Blattläuse
Bakterizide	Bakterien
Fungizide	Pilze
Herbizide	Unkräuter, Ungräser
Insektizide	Insekten
Molluskizide	Schnecken
Nematizide	Nematoden
Rodentizide	Nagetiere

Die chemische Nomenklatur der zahlreichen Wirkstoffe, die sich hinter den Gruppenbezeichnungen verbergen, ist teilweise nicht eindeutig. Die nach IUPAC ermittelten Bezeichnungen können aufgrund verschiedener Auslegungen der Nomenklaturregeln voneinander abweichen und sind bei komplizierten Molekülen unpraktisch im alltäglichen Umgang. Es werden daher oft sogenannte „common names“ verwendet, die in Form von Schlüsselsilben Hinweise auf die chemische Struktur oder wichtige funktionelle Gruppen liefern sollen. Diese Bezeichnungsweisen sind zum Teil ebenfalls nicht eindeutig, so daß die in dieser Arbeit verwendeten common names und gebräuchlichen Kurzbezeichnungen durch die zugehörigen CAS-Nummern in Tabelle 12-1 im Anhang eindeutig definiert werden.

Chemisch lassen sich die synthetischen organischen Pestizide in größere Gruppen einteilen, die sich entweder aus bestimmten Grundstrukturen des Moleküls ergeben oder sich nach funktionellen Gruppen richten, die biologisch aktiv sind. In Abbildung 3-1 wird eine Auswahl von Strukturformeln von Pestiziden verschiedener Gruppen gezeigt, wie beispielsweise DDT, Lindan oder das Parathion, besser bekannt als das Unkrautvernichtungsmittel E605. Neuere Verbindungen, wie die Pyrethroide, werden zum Teil ebenfalls als toxikologisch kritisch eingestuft (Bgvv, 1995). Permethrin wurde beispielsweise nicht durch die EG zugelassen (EG, 2000).

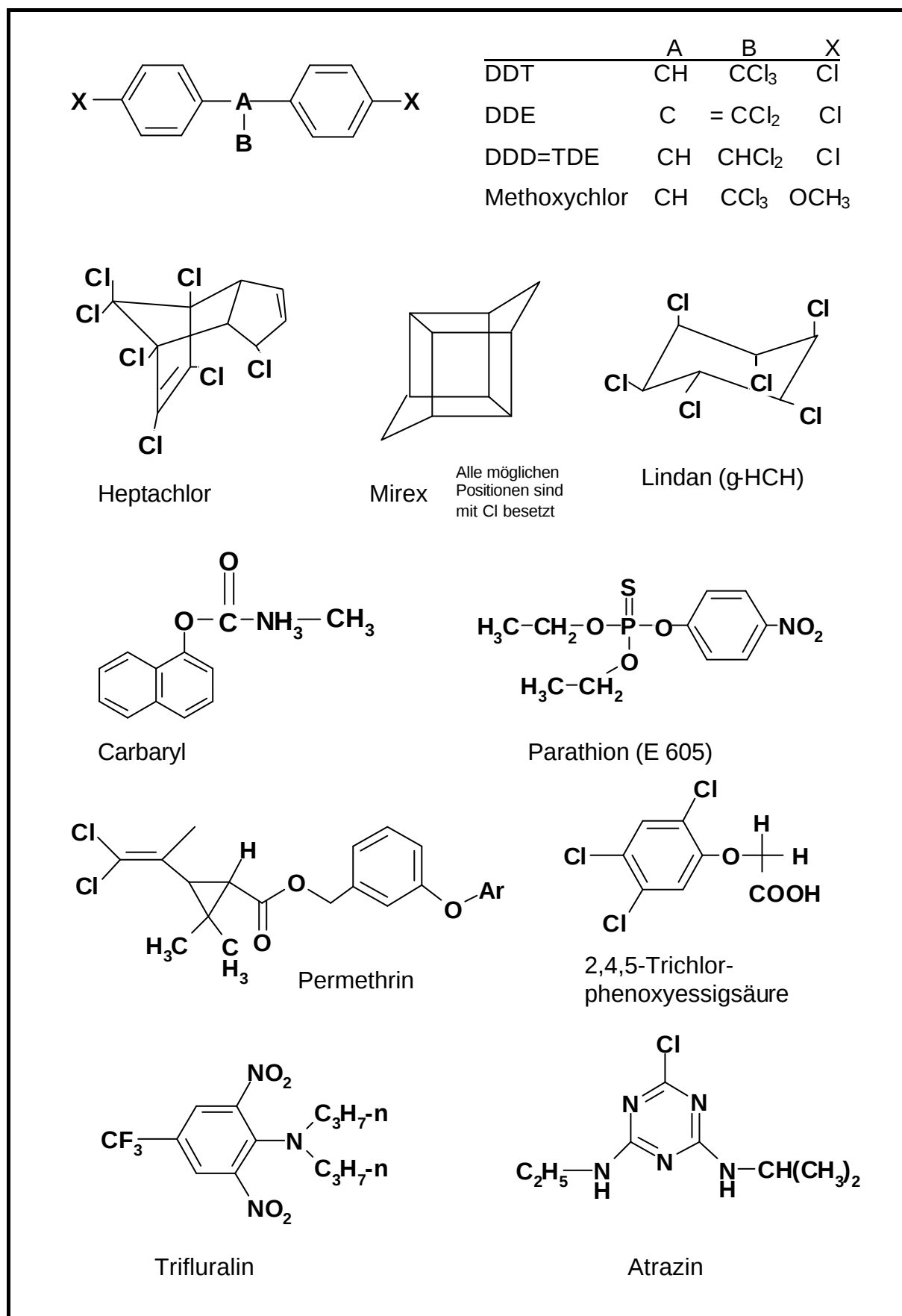


Abbildung 3-1: Strukturformeln von Pestiziden verschiedener Substanzklassen

3.3. Wirkungsweisen und Anwendung

Die Wirkungsweise eines Pestizids beinhaltet zum einen die Art der Aufnahme des Pestizids durch die Zielgruppen, zum anderen die Wirkung im Stoffwechsel des betroffenen Organismus. Am Beispiel der drei großen Gruppen Insektizide, Herbizide und Fungizide werden die Wirkungsweisen der Pestizide im Folgenden kurz dargestellt.

Bei Insektiziden wird nach Art ihrer Wirkung auf die Insekten zwischen Fraß-, Atem- und Kontaktgiften unterschieden, obwohl eine scharfe Trennung meist nicht möglich ist. Systemische Mittel werden von der Pflanze aufgenommen und töten die in Blättern, Stengeln und anderen Pflanzenteilen lebenden Schädlinge ab oder vergiften saugende Insekten bei der Aufnahme des Pflanzensaftes. Häufig wird im Zusammenhang mit der Wirkungsweise der Wirkstoffe in einem Organismus die Blockierung der Acetylcholinesterase genannt. Es handelt sich um ein Enzym, das nach der Übertragung eines Nervenimpulses an den Synapsen den Überträgerstoff Acetylcholin hydrolytisch spaltet. Die Blockierung führt zu einer Dauererregung und schließlich zum Tode. Andere Wirkstoffe beeinflussen die Natrium-Kanäle der Nervenmembranen und unterbinden dadurch die Weiterleitung von Nervenimpulsen. Am Beispiel des gut untersuchten Parathions (E 605) konnte gezeigt werden, daß nicht immer der eigentliche Wirkstoff sondern ein Abbauprodukt die toxisch relevante Komponente ist. Im Falle des Parathions ist das durch Metabolisierung (siehe Abbildung 3-2) gebildete Oxidationsprodukt Paraoxon toxisch relevant (HASSALL, 1982; AIZAWA, 1982).

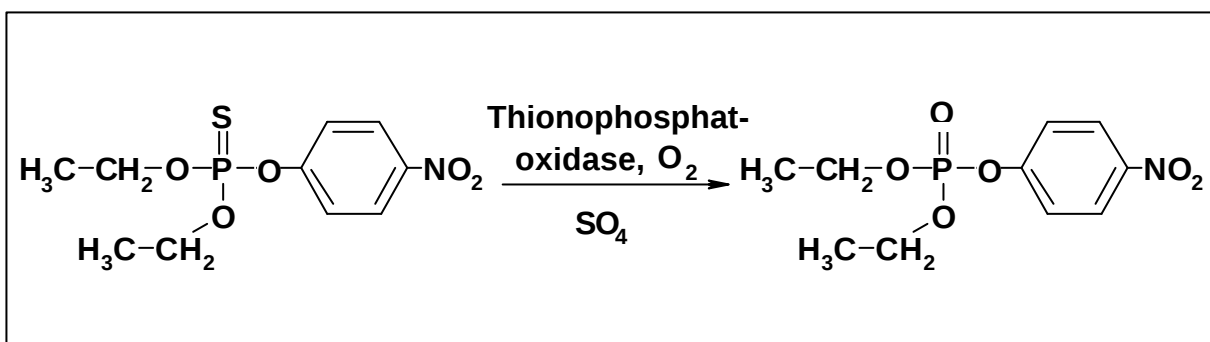


Abbildung 3-2: Metabolismus des Parathions (E 605) zum Paraoxon

Herbizide können bezüglich ihrer Wirkung in mehrere Gruppen eingeteilt werden. Man unterscheidet je nach Art der Aufnahme durch die Pflanze zwischen Bodenherbiziden und Blattherbiziden und nach der Wirkung zwischen Kontaktherbiziden und systemischen Herbiziden. Weitere Einteilungen können nach dem Anwendungszeitpunkt (Vorsaat-, Vorauf-, Nachaufherbizide) oder nach dem Ausmaß der Wirkung (Totalherbizide, selektive Herbizide) erfolgen. Zu der Gruppe der Herbizide können auch die Entlaubungsmittel (Defolantien) gerechnet werden, auch wenn sich die Anwendung dieser Wirkstoffe auf die Kulturpflanze selbst bezieht, um zum Beispiel bei der Baumwolle eine maschinelle Ernte ohne Blätter zu ermöglichen. Die Herbizide greifen in den Stoffwechsel der Pflanzen ein, beispielsweise den Photosynthese-Mechanismus in den Chloroplasten, die Synthese der Carotinoide oder die Biosynthese von Aminosäuren (HOCK ET AL., 1995).

Fungizide werden von der Anwendungsart her in Blattfungizide und Bodenfungizide unterteilt. Neben den nicht systemischen Fungiziden, die auf die Pflanze, den Boden oder das Saatgut ausgebracht werden, existieren auch systemische Fungizide, die von der Pflanze aufgenommen werden und auf diesem Wege vor Pilzbefall schützen, insbesondere auch neu gewachsene Pflanzenbestandteile, die noch nicht äußerlich behandelt wurden (HAIDER UND SCHÄFFER, 2000).

Die möglichst wirkungsvolle Anwendung eines Pestizids ist in erster Linie ein Verteilungsproblem, das darin besteht, große Flächen gleichmäßig und dabei nur mit den notwendigen Mengen eines Wirkstoffes zu bedecken. Der Anwender von Pestiziden kommt im allgemeinen nicht mit dem Wirkstoff selbst, sondern nur mit der Formulierung in Form des Handelspräparates in Berührung. Als Formulierung wird die Aufbereitung eines Wirkstoffes in eine für die Praxis geeignete Form bezeichnet. Das bedeutet die Anwendung von Lösemitteln, Trägerstoffen, Haftmitteln, Netzmitteln sowie Emulgatoren und Stabilisatoren, die ihrerseits auch ein potentiell Risiko bergen können (KNIRSCH, 1993). Die Eigenschaften des Pestizids können dadurch auf die Anwendung hin optimiert werden, zum Beispiel dienen Streumittel und Granulate bevorzugt der Bekämpfung von Schädlingen am Boden. Beizmittel (Saatgutbehandlungsmittel) dienen zum Schutz des Saatgutes und werden sowohl gasförmig angewendet wie auch auf das Saatgut appliziert. In diesem Falle kann der Wirkstoff auch noch die keimende Pflanze vor Befall schützen.

3.4. Ökotoxikologie der Pflanzenschutzmittel

Zur Ökotoxikologie der Pflanzenschutzmittel sollen an dieser Stelle lediglich einige wenige Begriffe kurz erläutert werden. Allgemein wird von Pflanzenschutzmitteln erwartet, daß die einzusetzende Wirkstoffmenge sehr gering ist, der Wirkstoff selektiv die Nützlinge schont, eine niedrige Warmblüter- und Fischtoxizität sowie eine ausreichende Wirkungsdauer und Lichtstabilität aufweist und keine oder bedeutungslose Rückstände auf den Pflanzen, in Tieren und im Boden hinterläßt.

Das Ausbringen der Pestizide auf ein Areal hat immer auch eine gewisse unerwünschte Verbreitung der Wirkstoffe, zum Beispiel durch Verdampfen, Verwehungen oder Transport mit Wasserbewegungen im Boden, über die Grenzen dieses Areals hinaus zur Folge. Dieses wird durch eine unsachgemäße Handhabung vor allem in den Ländern der dritten Welt noch verstärkt. Die verschiedenen lokalen Bedingungen, wie zum Beispiel die Beschaffenheit des Bodens oder des Klimas, machen eine generelle Vorhersage der sogenannten Dispersion eines Wirkstoffes unmöglich. Es schließt sich die Betrachtung der verschiedenen möglichen Abbauvorgänge in den Kompartimenten Pflanze, Wasser, Luft und Boden an. Entscheidend ist dabei die Stabilität des betrachteten Wirkstoffes in der Umwelt, ebenso relevant sind aber auch die Eigenschaften der daraus entstehenden Metaboliten (siehe Abbildung 3-2). Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Persistenz einer Substanz, womit verkürzt die Verweilzeit einer bestimmten Substanz in einem spezifisch definierten Umweltkompartiment bezeichnet wird (IUPAC, 1980).

Die hohe Persistenz des bereits erwähnten DDT's führte 1972 zu seinem Verbot in Deutschland. Der Zusammenhang der Persistenz des DDT's und seiner toxischen Auswirkungen wird heutzutage jedoch differenzierter gesehen (FALBE UND REGITZ, 1992). Die ökotoxikologischen Eigenschaften eines neu entwickelten Pestizids müssen für eine Zulassung umfangreich untersucht und der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft dargelegt werden. Im Rahmen von Wiederzulassungsverfahren müssen diese Daten auch für ältere Wirkstoffe beigebracht werden (PARLAR UND ANGERHÖFER, 1995; HAIDER UND SCHÄFFER, 2000). Die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln ist mittlerweile durch die Europäische Gemeinschaft geregelt.

4. Baumwolle

4.1. Allgemeines

Unter Baumwolle versteht man sowohl die Samenhaare des seit über 5000 Jahren kultivierten Baumwollstrauches als auch die daraus gewonnene Textilfaser. Immer noch entfallen mengenmäßig rund 45 % aller verarbeitenden Textilrohstoffe auf die Baumwolle (HOFER, 1992). Nicht nur die für viele Verwendungszwecke sehr günstigen Eigenschaften der Baumwolle, deren Verbrauch zudem durch den allgemeinen „Zurück-zur-Natur-Trend“ noch gefördert wird, sind es, die für die anhaltende Beliebtheit der Baumwolle sorgen. Einer der wichtigsten Gründe ist der Preis, denn die Baumwolle liefert eine der Textilfasern mit der günstigsten Wert-Preis-Relation. Die Baumwolle spielt gerade bei den Entwicklungsländern als Exportgut oft eine zentrale Schlüsselrolle (GEISLER-KROLL, 1993).

4.2. Die Baumwollpflanze und ihre Kultivierung

Die Baumwollpflanze (*Gossypium*) ist ein strauchartiges Gewächs und gehört zur Familie der Malvengewächse. Der Anbau ist zwischen 47 Grad nördlicher und 28 Grad südlicher Breite, das heißt, in tropischen und subtropischen Gebieten möglich. Die weißen oder purpurroten Blüten werden vorwiegend durch Selbstbestäubung befruchtet. Aus ihnen reifen in zirka vier Wochen die Samenkapseln mit ungefähr 30 Samen und den Samenhaaren heran. Man unterscheidet zwischen den längeren Lintfasern und den kurzen, als Linters oder Grundwolle bezeichneten Samenhaaren. Am Ende der Reife öffnen sich die Kapseln und lassen die Samen mit ihren weißen oder gelblichen Haarbäuschen heraustreten. Nur drei Sorten aus der Vielzahl der Baumwollarten sind für die Gewinnung von Baumwollfasern von Bedeutung, wobei man zwischen diesen bezüglich der Länge der erzeugten Baumwollfasern (Stapel) unterscheidet. *Gossypium barbadense* liefert besonders langstapelige (bis 5 Zentimeter) und feine Fasern. *Gossypium hirsutum* ist mengenmäßig die mit Abstand bedeutendste Sorte mit mittlerer Stapellänge (2-3 Zentimeter). *Gossypium herbaceum* und *arboreum* sind eher unbedeutende Sorten mit kurzer Stapellänge (1,8-2,2 Zentimeter). In Tabelle 4-1 sind einige Baumwolle produzierende Länder und ihre Produktionsmengen aufgeführt :

Tabelle 4-1: Produktion von Baumwollfasern in 1000 t (nach FAO, 1998)

Land	1986	1998	Land	1986	1998
China	3540	4000	Australien	258	666
UdSSR	2550	2569 ⁽⁸⁹⁻⁹¹⁾	Sri Lanka	189	215
USA	2130	3004	Griechenland	176	380
Indien	1360	2720	Syrien	162	367
Pakistan	1240	1562	Mexiko	152	226
Brasilien	735	419	Sudan	150	154
Türkei	475	802			
Ägypten	434	227	Welt	15048	18264

Außer der *Gossypium arboreum* werden die Sträucher einjährig kultiviert. Für die 2-3 Meter lange Pfahlwurzel ist ein tiefgründiger, durchlüfteter Boden erforderlich, der nicht zu salzig sein darf. Die Wachstumsperiode von der Saat bis zur Ernte, die etwa 175 bis 225 Tage dauert, erfordert ausreichende Wasserversorgung, während für die Reife und Ernte der Baumwolle absolute Trockenheit notwendig ist. Nasse, frisch geerntete Baumwollfasern verderben leicht, verfärben sich und werden braun- oder graustichig und die Qualität der Faser leidet (FRANKE, 1992; HOFER, 1992).

Die Ernte der Faserbüschel geschieht überwiegend noch von Hand und ergibt eine entsprechend gute Qualität, da nur reife Baumwollfasern geerntet werden. Für die Ernte mittels Erntemaschinen, wie sie in den USA, der ehemaligen UdSSR und Israel durchgeführt werden, ist die Behandlung der Kulturen mit Entlaubungsmitteln und Kapselreifungsmitteln notwendig, damit die Qualität der maschinell geernteten Faserbüschel durch unreife Kapseln oder Chlorophyll aus Blättern nicht zu stark beeinträchtigt wird (GEISLER-KROLL, 1993; DOLLACKER, 1996).

4.3. Schädlinge im Baumwollanbau und ihre Bekämpfung

Die Baumwolle wird in großen Monokulturen angebaut und ist besonders anfällig gegenüber Schädlingsbefall und Krankheiten. Der Einsatz von Pestiziden kann bereits mit der Behandlung des Saatgutes beginnen, schließt mehrere Behandlungen wäh-

rend der Wachstumsperiode ein, um die Pflanze selbst zu schützen, und auch die am Ende der Wachstumsperiode heranreifende Baumwollkapsel muß gegen Schädlinge geschützt werden. Die Schädlinge fressen sich in das Innere der Kapsel und mindern die Qualität der Baumwolle erheblich und können zu enormen Ertragsausfällen führen. Ein großes Problem stellt die steigende Resistenz der Schädlinge gegen immer mehr Wirkstoffe dar.

Wie unterschiedlich der Befall durch Schädlinge in Abhängigkeit vom Anbaugebiet ist, zeigt Tabelle 4-2. Einige Arten treten nur in einem Land auf, andere kommen überregional vor. Dies allein verdeutlicht, ohne Krankheiten und Unkräuter zu berücksichtigen, daß die Bekämpfungsmaßnahmen auf die jeweils lokalen Verhältnisse abgestimmt werden müssen.

Tabelle 4-2: Auswahl wichtiger Baumwollschädlinge und ihr Vorkommen (nach DOLLACKER, 1996)

Beißend-kauend	Name	Land
Erdräupen	<i>Agrotis ypsilon</i> (Ypsiloneule)	Kolumbien (CO)
Blatträupen	Alabama-Arten (Amerik. Blattraupe)	Argentinien (RA), Brasilien (BR), CO
	<i>Crociosema plebejana</i> (Triebspitzenwickler)	Australien (AUS)
	<i>Prodenia litura</i> (Baumwollwurm)	Ägypten (ET), Türkei (TR)
	Spodoptera-Arten (Heerwurm)	Guatemala(GCA), Indien (IND), CO, Mexiko (MEX), USA
Kapselräupen	Earias-Arten (Ägyptischer Kapselwurm)	IND, Pakistan (PAK)
	<i>Diparopsis</i> -Arten (Roter Sudankapselwurm)	Cote d'Ivoire (CI), Zimbabwe (ZW)
	<i>Helicoverpa</i> -Arten	BR, CI, GCA, MEX, PAK, Spanien (E), TR
	<i>Helicoverpa armigera</i>	AUS, Griechenl. (GR), IND, Iran (IR) Südaf. (ZA), ZW
	<i>Helicoverpa punctigera</i>	AUS
	<i>Helicoverpa zea</i>	USA
	<i>Helicoverpa virescens</i> (Baumwolleule)	CO, USA
	<i>Pectinophora gossypiella</i> (Roter Kapselwurm)	ET, BR, CI, IND, MEX, PAK, USA
Drahtwürmer	<i>Agrypnus variabilis</i>	AUS
Rüsselkäfer	<i>Anthonomus grandis</i> (Mexik. Kapselkäfer)	BR, GCA, CO, MEX, USA, Venezuela
Saugend	Name	Land
Weißer Fliegen	<i>Bemisia tabaci</i>	ET, CI, GCA, IND, MEX, PAK, Sudan, TR, USA
Blattläuse	<i>Aphis gossypii</i> (Grüne Baumwollblattlaus)	RA, BR, IND, IR, PAK, Sudan, T, TR, USA, GR, E
	<i>Aphis</i> -Arten	
Zikaden	<i>Empoasca biguttula</i>	IND, PAK
Thripse	<i>Thrips tabaci</i>	AUS, GR, IND, PAK
	<i>Frankliniella</i> -Arten	AUS, USA
Wanzen	<i>Creontiades dilutus</i> (Grüne Blattwanze)	AUS
Milben	<i>Tetranychus</i> -Arten	AUS, BR, IND, IR, E, TR, USA, ZW

In diesem Zusammenhang sind auch die Zeiträume, in denen Pestizide eingesetzt werden, genauer zu betrachten. Viele Wirkstoffe werden vor der Ausbildung der Baumwollkapsel eingesetzt, so daß keine Rückstände auf den Samenhaaren zu erwarten sind. Auch bei der Reife der Baumwollkapsel kommen Pestizide mit den Baumwollfasern nicht direkt in Kontakt, wie in Abbildung 4-1 dargestellt (OOSTERHUIS, 1990). Die Substanzen könnten nur über die Pflanze selbst in die Fasern gelangen. Lediglich am Ende der Wachstumsperiode könnten die zum Teil offenen Baumwollkapseln direkt mit Pestiziden in Kontakt kommen. Die Pflanzen werden in diesem Zeitraum mit Kapselreifungs- und Entlaubungsmitteln behandelt, wenn eine maschinelle Ernte erfolgen soll.

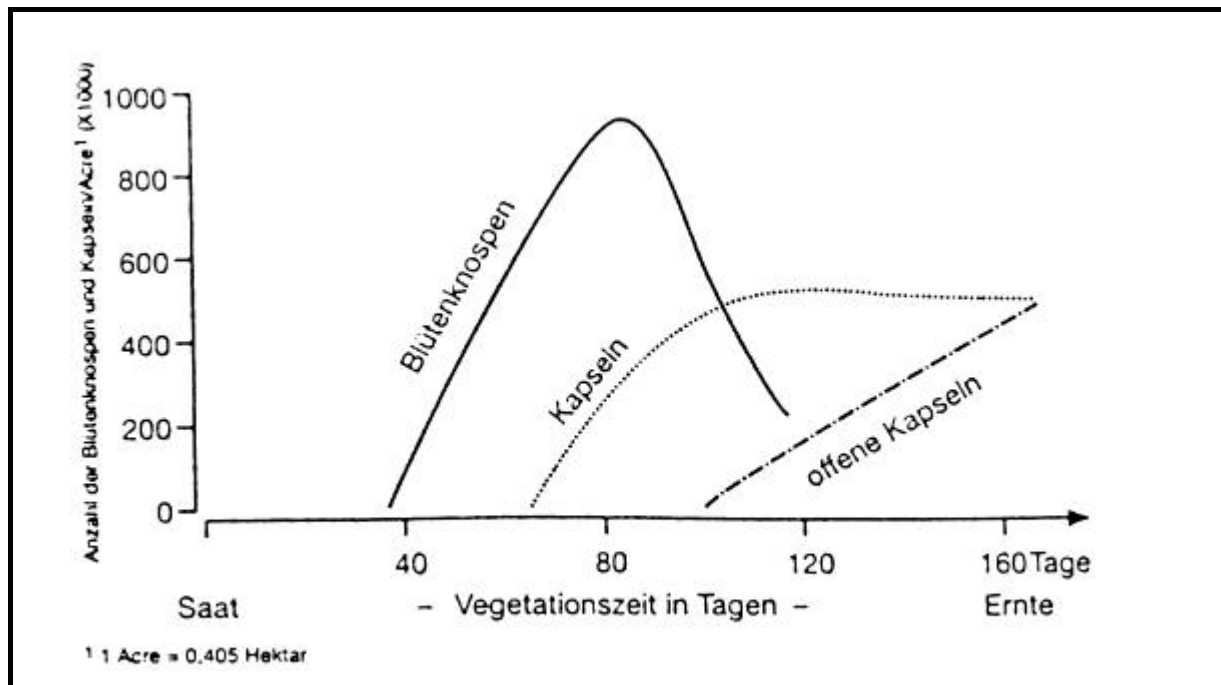


Abbildung 4-1: Entwicklungsverlauf der Blüten und Kapseln der Baumwolle (nach OOSTERHUIS, 1990)

Durch die Sensibilisierung des Verbrauchers gegenüber Schadstoffen in Textilien hat die sogenannte „ökologisch“ angebaute Baumwolle an Bedeutung gewonnen. Hierbei findet ein vollständiger Verzicht auf chemische Pflanzenschutzmittel und Mineraldünger statt. Der kontrolliert biologische Anbau (KBA) dagegen kombiniert ökologische Komponenten wie lokal angepaßte Kultivierung der Baumwolle in Bezug auf Fruchtfolgen, Termin der Aussaat und Bewässerung mit einem minimalen Einsatz von Pestiziden, die nur auf von Schädlingen befallene Bereiche zum Zeitpunkt der

effektivsten Wirkung angewendet werden. Dazu ist ein ständiges Monitoring der Kulturen notwendig, um gezielt und schnell eingreifen zu können. Die Ernte der KBA-Baumwolle wird von Hand durchgeführt, da Kapselreifungs- und Entlaubungsmittel nicht eingesetzt werden.

4.4. Baumwolle als Rohstoff

Die eigentliche Baumwollfaser ist ein einzelliges, bandartig flaches Gebilde mit meist kräftiger, manchmal auch rinnenförmig aufgewulsteter Zellwand und besteht zu über 90 Prozent aus Cellulose. Die einzelne Faser hat einen Durchmesser von 0,01 bis 0,04 Millimeter und ist von einer wachsartigen Schicht umgeben. Die Qualität der Faser richtet sich nach der Faserlänge, da die Feinheit des gesponnenen Garns und die Haltbarkeit der Gewebe und Maschenwaren dadurch stark beeinflusst werden. Der unverspinnbare kurze Flaum auf den Baumwollsamens (Linters) dient als Rohstoff für diverse Materialien, wie zum Beispiel Viskose-Spinnfasern, Acetat-Fasern, als Polster und Isoliermaterial. Die Samenkörner sind ebenfalls ein begehrter Rohstoff. Die darin enthaltenen Stearine und Fette dienen der Seifen- und Kerzenherstellung, die Öle können zu Margarine und Speiseöl weiterverarbeitet werden.

Baumwollfasern lassen sich hervorragend verspinnen, die Garne und Gewebe sind sehr gut zu färben. Gewebe aus Baumwolle sind reißfest und scheuerbeständig. Baumwolle läßt sich kochen und auch die Behandlung mit Lauge ist möglich, so daß sie äußerst hygienisch ist. Sie kann bis zu 65 Prozent ihres Eigengewichtes an Feuchtigkeit aufnehmen und langsam wieder abgeben, was sich beim Tragen von Baumwollgeweben auf das Körperbefinden sehr positiv auswirkt. Allerdings neigen Baumwollgewebe sehr stark zum Knittern und beim Waschen zum Einlaufen. Durch Veredelungsmaßnahmen können diese Effekte zum Teil ausgeglichen werden. Baumwollgewebe wärmen aufgrund des Faseraufbaus relativ schlecht, da wenig isolierende Luft durch die Fasern eingeschlossen wird (HOFER, 1992).

5. Textilien

5.1. Allgemeines

Das Wort Textil ist ein Sammelbegriff für Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren, zu denen man nicht nur die umgangssprachlich als Textilien bezeichneten Fabrikate der Bekleidungsindustrie, sondern auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde rechnet (FALBE UND REGITZ, 1992). An die Gruppe der Bekleidungstextilien werden als eine Art zweite Haut des Menschen besondere Anforderungen beispielsweise bezüglich der Isolierung gegen Kälte, der Transpiration von Schweiß und den Trageeigenschaften gestellt. Dennoch stehen die modischen Aspekte und auch die Pflegeeigenschaften eher im Vordergrund. Da es keine Textilfaser gibt, die alle gewünschten Eigenschaften mitbringt, werden durch die Textilveredlung die Eigenschaften nach Bedarf beim Textil angepaßt. Die Zahl der eingesetzten Substanzen ist zum einen sehr hoch, zum anderen sind die Zusammensetzungen oft ein Firmengeheimnis und nicht öffentlich zugänglich.

5.2. Die Fertigung von Textilien aus Baumwolle

Es sollen an dieser Stelle lediglich einige Teilaspekte der Textilfertigung kurz beleuchtet werden, um einen Eindruck zu vermitteln, welchen Einwirkungen Pestizide unterliegen, die sich auf der Baumwollfaser befinden könnten. Rohes Gewebe muß vor dem Färben oder Bleichen gereinigt werden, da es zum Beispiel Schlichte enthält. Schlichte kann beispielsweise aus einer Lösung von Kartoffelstärke bestehen, die die Fasern der Garne verklebt, sie geschmeidiger macht und so für die nötige Stabilität der Garne beim Weben sorgt. Das sogenannte Beuchen geschieht unter Druck in Natronlauge, teilweise auch drucklos in verdünnter Schwefelsäure. Es schließt sich das Färben an oder für weiße Textilien das Bleichen mit oxidierenden Substanzen wie Wasserstoffperoxid. Beim Mercerisieren wird das Baumwollgarn oder Gewebe unter Spannung mit 20 bis 26 prozentiger kalter Natronlauge behandelt, um der Baumwolle einen seidigen Glanz und mehr Festigkeit zu verleihen. In der Tabelle 5-1 ist ein Überblick über weitere mögliche Veredlungsmaßnahmen für Baumwolltextilien gegeben. Zu berücksichtigen sind auch die Waschschr

schen den einzelnen Verarbeitungs- und Veredlungsschritten, da sie ebenfalls auf mögliche Pestizide bzw. deren Konzentration im Baumwollmaterial einwirken.

Tabelle 5-1: Gängige Textilbehandlungen für Baumwolle (nach RIED, 1993)

Behandlung	Effekt	Chemikalien
Bleichen	weiße Farbe, bessere Anfärbung	Natriumhypochlorid, Wasserstoffperoxid
optisches Aufhellen	strahlendes Weiß	organische Substanzen
Färben	Buntheit	Farbstoffe, z.B. Anthrachinonfarbstoffe, Azofarbstoffe (z.T. verboten)
Hochveredlung, Sanfor-Plus	Knitterfreiheit, rasches Trocknen, kein Einlaufen, verminderte Saugfähigkeit u. Scheuerfestigkeit	Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Melamin-Formaldehyd-Harze
Sanforisierung	Kein Einlaufen	Keine, mechanische Stauchung
Sanfor-Set-Behandlung	Kein Einlaufen, Knitterfreiheit	Ammoniak + mechanische Stauchung
Weichmachen	weicher Griff	pfl. Öle, tierische Fette, fettsäuremodifizierte Melaminharze, Siloxane, quaternäre Ammoniumsalze
Mercerisierung	Höhere Festigkeit, Seidenglanz	Natronlauge
Scheuerfest-Ausrüstung	Höhere Scheuerfestigkeit	Kieselsäure, plastische Harze
Easy-wash-Ausrüstung	Schmutz wird leichter ausgewaschen	Kunstharze, Fluorkohlenwasserstoffe
Hydrophobierung	wasserabweisender Effekt	Paraffinprodukte, Aluminium- und Zirkonsalze, Silicon- und Fluorcarbonprodukte
antimikrobielle Ausrüstung	gegen Hautpilze und Körpergeruch	quaternäre Ammoniumverb., Bisphenole, Imidazole, Diphenylether, Thiobisphenole, org. Zinnverb., halogenierte Phenole
Flammschutz-ausrüstung	Verhinderung der Flammenbildung	halogenierte Kohlenwasserstoffe, Phosphorverbindungen
Desodorierung	angenehmer Duft	Parfüme und Kunstharz

Neben der Tatsache, daß die zahlreichen Reinigungsschritte und die Behandlung der Textilien mit diversen Ausrüstungschemikalien zu erheblichen Verdünnungseffekten von eventuell vorhandenen Pestiziden führen wird, ist auch die Stabilität der einzelnen Pestizide gegenüber den Verarbeitungsschritten bei der Textilherstellung zu beachten. Der Einfluß oxidierender oder reduzierender Chemikalien unter Einfluß von

Hitze oder Druck kann zu einer Zersetzung bestimmter Pestizide führen. Methoxychlor und Dieldrin beispielsweise sind unter stark oxidierenden Bedingungen nicht stabil, Carbaryl wird wiederum im Alkalischen hydrolysiert und zerfällt bei höheren Temperaturen (THIER UND FREHSE, 1986; WORTHING, 1987).

Die Vielzahl der Behandlungsschritte macht an dieser Stelle nochmals deutlich, daß das Textil in Bezug auf die Rückstandsanalytik eine sehr komplexe Matrix darstellt, insbesondere, wenn man die große Zahl der bereits erwähnten Ausrüstungschemikalien bedenkt, die dabei zum Einsatz kommen können.

5.3. Biozide Wirkstoffe in der Textilfertigung

In Textilien können biozide Wirkstoffe in Form von antimikrobiellen Ausrüstungen eingesetzt werden. Das Wachstum von auf der Haut vertretenen Bakterien, durch die der unangenehme Schweißgeruch produziert wird, werden durch antimikrobielle Ausrüstungen wie die Eingangs angeführten Organo-Zinn-Verbindungen gehemmt und eine Ausbreitung auf das Textil verhindert. Bei Produkten wie beispielsweise Strumpfwaren steht dagegen die Bekämpfung von Pilzen mit entsprechenden Ausrüstungen im Vordergrund, da die Ausbreitung von Fußpilzen und allgemein Hautpilzen verhindert werden soll. Für Produkte wie Badezimmerteppiche, die im Naßbereich verwendet werden, ist wiederum die Vermeidung von Schimmelbildung maßgeblich (HOFER, 1992).

Durch die große Importrate von Textilien bezogen auf Deutschland muß auch die Lagerung und der Transportschutz der Textilien durch die Lieferanten beachtet werden. Pilzbefall oder Schädlinge können die Ware unverkäuflich und deshalb den Einsatz von entsprechenden Wirkstoffen notwendig machen, so daß an dieser Stelle Pestizide wie das in Deutschland verbotene Pentachlorphenol in die Textilien gelangen können (ENQUETE-KOMMISSION DES 12. DEUTSCHEN BUNDESTAGES, 1994). Es ist ebenso vorstellbar, daß durch die Konservierung von Textilhilfsmitteln in den Herstellerländern Rückstände in die Textilien gelangen können. Eine stärkehaltige Schlichte beispielsweise würde in tropischen Regionen extrem schnell verderben.

6. Auswahl der zu untersuchenden Pestizide

Für die Ermittlung der in dieser Arbeit zu untersuchenden, im Baumwollanbau eingesetzten Pestizide wurden keine Auswahlkriterien bezüglich der herangezogenen Quellen noch der dort angegebenen Umsatzmengen der Pestizide aufgestellt. Zum einen ist die Umsatzmenge und die wirtschaftliche Bedeutung der einzelnen Pestizide für die Zielsetzung dieser Arbeit nicht relevant. Zum anderen können Pestizide, die in den Baumwolle produzierenden Industrienationen nicht mehr gebräuchlich sind, in den Ländern der dritten Welt durchaus noch in großem Maßstab zum Einsatz kommen. Von Spuren an Lindan und DDT in Rohbaumwolle wird beispielsweise durch die BREMER WOLLBÖRSE (2000) berichtet. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu den recherchierten Pestiziden auch die im Öko-Tex 100 Standard, des Umweltzeichens der Europäischen Gemeinschaft (EG, 1999), sowie des Anforderungsprofils "Teppichboden-Schadstoffgeprüft" (GuT, 1998) aufgeführten Pestizide berücksichtigt (siehe Abbildungen 12-1 bis 12-3 im Anhang). In der Tabelle 12-1 im Anhang, die alle recherchierten und berücksichtigten Pestizide enthält, sind auch mögliche Metaboliten angegeben, die in die zu entwickelnde Multimethode aufgenommen werden sollen. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit beinhaltet der Begriff Pestizide auch die Metaboliten, ohne dass diese im einzelnen genannt werden.

Die Beschaffung von Datenmaterial über den Einsatz von Pestiziden im Baumwollanbau gestaltet sich relativ schwierig. So berichtet KNIRSCH (1993) in einer umfangreichen Zusammenstellung von im Baumwollanbau relevanten Pestiziden, daß speziell die Länder der dritten Welt als wichtiger Baumwollproduzent zum Teil nur eine unzureichende Datenerfassung haben. Vorhandene Daten über den Pestizidhandel, wenn sie überhaupt der Öffentlichkeit zugänglich sind, beziehen sich oftmals nur auf die Umsatzmenge eines Pestizids, wobei nicht klar ist, welcher Anteil davon in der Baumwollproduktion zum Tragen kommt. Eine weitere Schwierigkeit stellt die Aktualität der vorhandenen Literaturstellen bezüglich der eingesetzten Pestizide im Baumwollanbau dar. So ist dieses Thema zwar mehrfach in der Literatur behandelt worden (FRIESBIE ET AL., 1989; MATTHEWS, 1989 ;KNIRSCH, 1993), der Schwerpunkt der eingesetzten Pestizide wird sich jedoch bis heute verlagert haben und auch neue Wirkstoffe hinzugekommen sein. Es wurde daher auch auf Informationen aus dem Internet zurückgegriffen, um relativ aktuelle Daten mit einzubeziehen (YELVERTON, 1996).

7. Methodenentwicklung - Teil I: Analytisches System

7.1. Allgemeines

Die Methodenentwicklung ist in die beiden Kapitel „Das analytische System“ sowie „Probenvorbereitung“ unterteilt. Die beiden Themengebiete wurden zwar teilweise parallel bearbeitet, um neue Methoden der Probenaufarbeitung auf ihre Wirkung hin zu überprüfen mußte jedoch immer erst eine entsprechende Analysenmethode erstellt werden. Auch wurden im vorliegenden Kapitel 7 zunächst die Pestizide ermittelt, die sich aus instrumenteller Sicht in einer rationellen Multimethode zusammenfassen ließen. Auf dieser Basis wird erst dann die im folgenden Kapitel 8 beschriebene Entwicklung einer Aufarbeitung der komplexen Textilmatrix erfolgen. Die Diskussion der beiden Kapitel erfolgt daher chronologisch und nicht in der logischen Abfolge: Probenaufarbeitung und anschließende Analyse.

Die in dem folgenden Kapitel beschriebenen Versuche, die mit ausgewählten analytischen Systemen und den in Tabelle 12-1 im Anhang zusammengestellten Pestiziden durchgeführt wurden, verfolgen mehrere Ziele. Zum einen sollen die Pestizide herausgearbeitet werden, die sich in einer rationellen Multimethode zusammenfassen lassen. Auf dieser Basis soll die Entwicklung einer Aufarbeitung der komplexen Textilmatrix erfolgen. Zum anderen soll eine möglichst sichere Interpretation der erhaltenen Daten auch bei vorhandenen Matrixeffekten gewährleistet sein. Für die Optimierung des analytischen Systems hinsichtlich der negativen Effekte durch die Textilmatrix wurde ein Bewertungssystem eingeführt, das die Optimierung der Analytik besser erfaßbar machen soll und auch bei den Versuchen zur Probenaufarbeitung zur Anwendung kommt.

Die nachfolgenden Versuche wurden aufgrund der großen Anzahl der recherchierten Pestizide zunächst nur mit den Pestiziden des Öko-Tex Standard 100 (siehe Abbildung 12-1 im Anhang) durchgeführt, da für diese bereits Erfahrungen durch ein Routineverfahren vorlagen und eine Versuchsdurchführung mit allen Pestiziden eine unnötige Komplexität vor allem für die Anwendung des später beschriebenen Bewertungssystems herbeigeführt hätte. Es erschien sinnvoll, die Ergebnisse aus den Ver-

suchen mit ausgewählten Pestiziden zu interpretieren, um anschließend alle verfügbaren Pestizide aus Tabelle 12-1 im Anhang mit in die Versuche einzubeziehen.

Für die Versuche werden die Reinsubstanzen der Pestizide separat eingewogen (50 mg / 50 ml) und mit Hexan/Aceton (80:20, V:V) in Lösung gebracht. Aus diesen Ur-lösungen werden je nach Bedarf verdünnte Einzellösungen oder Mischstandards hergestellt. Für die Gaschromatographie (GC) wird in Hexan, für die High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC) in Methanol verdünnt. Die Retentionszeiten, UV-Spektren oder Massenspektren der Einzelsubstanzen werden mit Standardlösungen einer Konzentration von 10-20 ng/µl ermittelt. Optimierungen zur Trennung von Mischstandards oder Versuche zur Empfindlichkeit des analytischen Systems werden mit Lösungen im Bereich von 2-500 pg/µl durchgeführt. Da die Quantifizierung der Substanzen zu diesem Zeitpunkt noch keine Relevanz für die Versuche hat, wird erst in Kapitel 9 auf die exakten Einwaagen, Konzentrationen der verwendeten Standardlösungen usw. eingegangen.

Die in den folgenden Versuchen eingesetzten Extrakte basieren auf der Herstellung nach folgendem Schema: Extraktion von 4 g Probe mit Aceton, Einengen am Rotationsverdampfer und Lösungsmittelwechsel auf 5 ml Hexan für die GC, auf Methanol für die HPLC, Membranfiltration und Analyse. Die ausführliche Methodenbeschreibung hinsichtlich Extraktion und Aufreinigung der Probenextrakte erfolgt in Kapitel 9.

7.2. Das chromatographische System

7.2.1. Gaschromatographie (GC)

Es kann davon ausgegangen werden, daß der Einsatz der GC heutzutage bei der Pestizidanalytik ein Standardverfahren darstellt. Dieses schlägt sich auch in den zahlreichen Literaturstellen zum Thema GC der Pflanzenschutzmittel nieder, die EBING (1997) seit 1970 in Tabellenwerken zusammengefaßt und aktualisiert hat. Grenzen dieser Chromatographie ergeben sich bei nicht flüchtigen Analyten oder thermolabilen Substanzen, die wiederum spezielle Techniken erfordern. Nicht unerwähnt soll die Anwendung der Dünnschichtchromatographie für den Nachweis von Pestizidrückständen in Textilien bleiben (BODNER UND SCHINDLER, 1999), die jedoch

für ein schnelles Screening von Proben entwickelt wurde und nur für einige ausgewählte Pestizide anwendbar ist.

Für die folgenden Versuche standen Gaschromatographen HP 5890 Series II mit automatischen Flüssigprobengebern HP 7673 der Firma Hewlett Packard (HP) zur Verfügung.

7.2.2. High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC)

Die HPLC stellt eine Möglichkeit dar, sowohl nicht flüchtige als auch thermolabile Substanzen zu analysieren. Bei Verwendung von geeigneten Trennsäulen und mobiler Phasen ist eine hohe Trennleistung erreichbar. In dieser Arbeit wurden erste Versuche mit einer HP 1050 Series Anlage mit automatischem Flüssigprobengeber der Firma HP durchgeführt. Die Kombination der HPLC mit der Massenspektrometrie bietet eine universelle Detektionsmöglichkeit bei entsprechend hoher Empfindlichkeit. Eine HP 1100 Anlage mit automatischem Flüssigprobengeber, gekoppelt mit einem Massenspektrometer, stand allerdings erst in den letzten Wochen dieser Arbeit zur Verfügung, so daß nach einer entsprechend kurzen Methodenentwicklung ausgewählte Substanzen noch untersucht werden konnten.

7.3. Auswahl und Adaption der Detektoren des Gaschromatographen

Die Chromatographie gewinnt ihre Bedeutung erst durch die entsprechenden selektiven und gleichzeitig hochempfindlichen Detektoren. Für eine Behandlung der Theorie der Detektoren muß an dieser Stelle auf entsprechende Fachliteratur verwiesen werden (beispielsweise: MAIER, 1990; OEHME, 1982 UND 1996).

7.3.1. Electron-Capture-Detector (ECD)

Der ECD kommt bei der Pestizidanalytik aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber elektronenaffinen Substanzen wie chlororganischen Pestiziden vorrangig zum Einsatz. Um die Befunde mittels ECD abzusichern, wird im allgemeinen mit zwei ECD's in einem GC parallel gearbeitet, denen verschiedenen polare Kapillarsäulen vorgeschaltet werden. Man erhält dadurch zwei verschiedene Retentionszeiten für eine

Substanz, wodurch die Sicherheit bei der Interpretation der Signale erhöht wird. Dies ist notwendig, da der ECD zum Teil auch Matrixinhalte anzeigt, die oft in höherer Konzentration als die gesuchte Substanz selbst vorkommen. Für die Versuche standen zwei parallel installierte HP 61223A ECD zur Verfügung, denen eine PAS 1701 bzw. DB 608 Kapillarsäule vorgeschaltet war.

Für eine Standardlösung aus ausgewählten Organochlor-Pestiziden wurde für die Versuche eine chromatographische Methode entwickelt. Bei Analysen von unbehandeltem und von dotiertem Baumwolltextil konnte jedoch gezeigt werden, daß trotz der verschiedenen Retentionszeiten für eine Substanz eine ausreichende Sicherheit bei der Interpretation der erhaltenen Signale nicht gegeben war. Die geringe Selektivität der ECD's führte im Zusammenhang mit der komplexen Textilmatrix häufig zu Signalen, die eine Interpretation sehr erschwert bzw. verfälscht haben. Da zu diesem Zeitpunkt nicht abzusehen war, ob die noch zu erarbeitende Aufreinigung der Textilmatrix diese Problematik vollständig beheben würde, wurden Versuche mit den parallelen ECD's als alleinige Detektoren vorläufig nicht fortgeführt und das Massenspektrometer für weitere Versuche herangezogen.

7.3.2. Das Massenspektrometer (MS)

Mit dem MS erhält man in einer GC-MS-Kombination neben der Retentionszeit durch die Chromatographie auch ein Fragmentierungsmuster der eluierten Substanz (Massenspektrum), wobei sowohl die erzeugten Massen selbst, als auch die Verhältnisse dieser Signale zueinander charakteristisch für die detektierte Substanz sind. Eine Beschränkung auf spezielle Substanzklassen, wie beispielsweise beim ECD, ist nicht gegeben. Die Versuche wurden mit einem Quadrupol-MS HP 5972 der Firma HP durchgeführt. Die Fragmentierung der Substanzen rührt von der standardmäßig verwendeten Elektronenstoß-Ionisation (EI) her, durch die Moleküle unter gleichzeitiger Ionisierung in Fragmente gespalten werden. Die Masse m eines Fragments wird immer im Verhältnis zu seiner Ladung z angegeben (m/z). Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, wird bei den Analysen nicht das gesamte Massenspektrum aufgezeichnet sondern nur drei charakteristische Massen registriert (selected ion monitoring, SIM), wodurch diese wesentlich kürzeren Intervalle häufiger registriert werden. Eine der Massen dient als sogenanntes Target-Ion zur Quantifizierung der Substanz.

Die beiden anderen Massen dienen als sogenannte Qualifier zur Absicherung des Befundes, indem ihr prozentuales Verhältnis zum Target-Ion überprüft wird.

Zu Beginn wurden die Einzellösungen aller verfügbaren Pestizide aus Tabelle 12-1 im Anhang mittels GC-MS analysiert, um ihre Retentionszeiten und charakteristischen Massen zu ermitteln. Pestizide, die kein Signal oder keine Abbauprodukte lieferten, wurden hinsichtlich der GC-MS-Analytik nicht weiter berücksichtigt. Die Auswahl der charakteristischen Massen der Pestizide soll am Beispiel des Massenspektrums des Methoxychlors in Abbildung 7-1 erläutert werden. Zum einen sollen die gewählten Massen möglichst groß sein, da Massen mit kleinen m/z (z.B.: $-C_3H_6$ $m/z = 42$ oder $-Phenyl$ $m/z = 77$) relativ unspezifisch sind und die Gefahr von Überlagerungen durch gleiche Fragmente aus der Matrix sehr hoch ist. Zum anderen soll das im MS detektierte Massensignal, auch als Abundance bezeichnet, möglichst hoch sein, um eine entsprechend hohe Empfindlichkeit bei der Analyse zu erreichen. Die Masse $m/z = 227$ im Massenspektrum des Methoxychlors erfüllt diese Kriterien. Man erkennt jedoch auch in der Abbildung 7-1, dass nur diese Masse die gewünschten Kriterien eindeutig erfüllt.

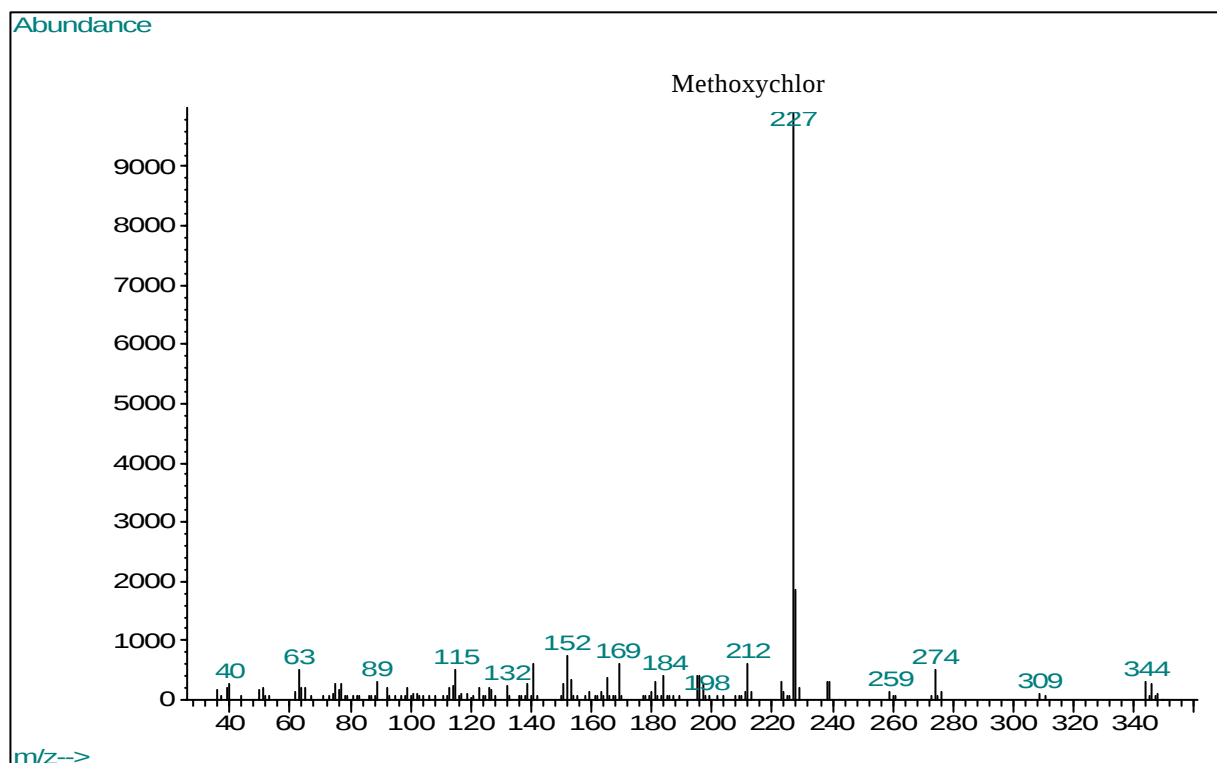


Abbildung 7-1: Massenspektrum des Methoxychlors

Nach der Erstellung einer vorläufigen Methode zur Trennung und Detektion der Pestizide zeigte sich bei Versuchen mit Proben aus Baumwoll-Textilien, daß bei verschiedenen Pestiziden wiederholt Überlagerungen von Massenspuren im SIM-Modus durch die Matrix auftraten. Trotz des mehrfachen Informationsgehaltes einer GC-MS-Analyse kam es daher bei der Interpretation der erhaltenen Chromatogramme teilweise zu Unsicherheiten. Wie im vorhergehenden Absatz bereits erläutert, traten die Überlagerungen besonders häufig bei Substanzen mit Fragmenten kleiner Massen oder Massen geringer Abundance auf. Es stellte sich die Frage nach Möglichkeiten zur Erzeugung und Detektion von anderen, weniger überlagerter Massen.

Die chemische Ionisation (CI) bei der Massenspektrometrie bietet eine Möglichkeit, die Fragmentierung der Substanzen in gewissen Grenzen zu kontrollieren. Im Vergleich zur EI sind dadurch gezielt weniger Fragmentationen mit entsprechend größeren Massen sowie ein höherer Prozentsatz an Molekülionen zu erhalten. Bei der CI werden zunächst die Moleküle des Reaktandgases, welches im hohen Überschuß bei der Ionisation vorliegt, ionisiert. Diese reagieren anschließend mit den Molekülen des Analyten, wobei eine Ladungsübertragung oder Ionen-Molekül-Reaktion stattfinden kann. Dabei können positiv oder negativ geladene Ionen gebildet werden, weshalb man auch von positiver oder negativer CI spricht (OEHME, 1996). Bei den Versuchen wurde eine positive CI mit Methan als Reaktandgas durchgeführt. Eine negative CI konnte mit dem vorhandenen Analysesystemen nicht durchgeführt werden. Es konnte festgestellt werden, daß die Empfindlichkeit des MS bezogen auf das Signal-Rausch-Verhältnis der Analyten durch den Einsatz der positiven CI wesentlich geringer war als mit der EI und somit trotz selektiverer Massen nicht als Alternative herangezogen werden konnte.

Eine Möglichkeit, die bereits beschriebenen Informationsgehalte einer GC-MS-Analyse zu erhöhen, wurde in der Kombination des MS mit einem ECD gesehen. Trotz der beschriebenen Nachteile des ECD als alleiniger Detektor (siehe Kapitel 7.3.1.), wird durch den ECD eine zusätzliche Absicherung der mittels GC-MS erhaltenen Informationen für eine Vielzahl von Pestiziden ermöglicht. Die Probe wird dabei durch einen Y-Splitter auf zwei gleiche Kapillarsäulen aufgeteilt und durchläuft diese nebeneinander. Zu den Signalen des MS können bei einem zweifelhaften positiven Befund die Signale des ECD's, sofern für die entsprechende Substanz vorhanden,

zur Absicherung eingesetzt werden. Aus den Signalen des ECD allein unterbleibt aus den bereits genannten Gründen eine Interpretation. Die Kombination erwies sich als sehr hilfreich und wurde im Folgenden beibehalten. Weitere Massenspektren von Pestiziden, die mittels GC-MS bestimmt werden, sind im Anhang in Abbildung 12-5 aufgeführt.

7.4. Auswahl des Injektionssystems des Gaschromatographen

Für eine umfassende Behandlung des Themengebietes Probenaufgabe in der GC muß auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen werden (beispielsweise: GROB, 1987 UND 1988; MAIER, 1990).

7.4.1. Split/Splitless

Bei den bisher beschriebenen Versuchen mit dem GC wurde die flüssige Probe in einen beheizten Injektorblock (250°C), der einen speziellen Glaseinsatz, den Glasliner enthält, eingespritzt, wo sie sofort in den gasförmigen Zustand übergeht. In den unteren Teil des Glasliners ragt ein Ende der Kapillarsäule hinein. Im Split-Modus gelangt durch den Glasliner nur ein voreingestellter Teil des Trägergasstroms und somit der Probe auf die Kapillarsäule, der andere Teil wird nach Außen abgeleitet. Im Splitless-Modus wird die Ableitung nach Außen für eine definierte Zeit geschlossen und die gesamte Probe gelangt auf die Kapillarsäule. Speziell bei Spurenanalysen und somit auch bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen, wird die Aufgabe der Probe splitless durchgeführt, um eine Verdünnung der Probe auszuschließen. Das auf die Kapillarsäule aufzugebende Probenvolumen ist für die in dieser Arbeit eingesetzte 50m-Säule (ID=0,2 mm, Film=0,33 µm) auf 150 ng - 200 ng Substanz begrenzt, da die Säule überladen werden kann. In den Versuchen wurde mit 1 µl, bei parallel eingesetzten Säulen mit 2 µl Injektionsvolumen gearbeitet.

Substanzen, die nicht bei den Temperaturen des Injektorblocks verdampfbar sind, schlagen sich an den Wänden des Glasliners nieder und belasten somit nicht die Kapillarsäule. Es werden dadurch jedoch aktive Flächen im Glasliner erzeugt, die einen regelmäßigen Austausch des Glasliners notwendig machen. Die hohen Temperaturen des Injektor-Blocks können für thermolabile Substanzen zur Zersetzung

führen. Es wurden daher ebenfalls Versuche mit der Cool-On-Column Technik durchgeführt.

7.4.2. Cool-On-Column

Mit einigen ausgewählten Pestiziden wurden Versuche mit der Cool-On-Column Technik durchgeführt. Dabei wird die flüssige Probe direkt in die Säule injiziert. Als Starttemperatur des Säulenofens wurde 70°C gewählt. Um die Kontaktzeit der labilen Substanzen mit der Kapillarsäule möglichst gering zu halten, wurde für die Versuche mit einer 12-Meter-Säule (HP 5 MS) mit 50 Zentimeter unbelegter Vorsäule gearbeitet. Die Zersetzung der ausgewählten Pestizide wurde durch dieses Vorgehen erwartungsgemäß verhindert.

Für die Cool-On-Column Technik ist die Verwendung gut aufgereinigter Proben zwingend notwendig. Während sich bei der Injektion über einen beheizten Injektorblock die nicht verdampfbaren Substanzen im Glasliner niederschlagen, verbleiben diese bei der Cool-On-Column Injektion am Anfang der Trennsäule bzw. Vorsäule als Verunreinigungen. Diese Verunreinigungen führten in Versuchen mit Textil-Extrakten bereits nach ein bis zwei Injektionen zu starken Adsorptionseffekten, die eine weitere Analytik unmöglich machten. Es wurde daher auf weitere Versuche verzichtet, da zu diesem Zeitpunkt nicht abzusehen war, ob die noch folgenden Aufreinigungsversuche der Textilmatrix absolut reine Proben ergeben würden, die für einen Routineeinsatz der Cool-On-Column Technik zwingend notwendig sind. Eine Alternative für empfindliche Substanzen stellt die HPLC dar, die später noch diskutiert wird.

7.4.3. Adsorptionseffekte von Pestiziden im Gaschromatographen

Die folgenden Beobachtungen und Versuche sind chronologisch im Kapitel 9 anzusiedeln. Aufgrund der Thematik werden sie jedoch bereits an dieser Stelle diskutiert.

Bei der Ermittlung der Kenndaten der entwickelten Methode zur Bestimmung von Pestiziden aus Textilien mittels GC-MS/ECD (siehe Kapitel 9) konnten anfänglich systematisch stark überhöhte Wiederfindungen der einzelnen Substanzen festgestellt werden. Da der ECD gleichermaßen überhöhte Wiederfindungen zeigte wie das MS,

konnte ein Fehler im Bereich der Detektoren ausgeschlossen werden. Damit bestätigt sich die Annahme, daß Adsorptionseffekte im Bereich des Injektors eine Rolle spielen. Durch weitere Versuche sollten die Bereiche genauer lokalisiert und entsprechende Gegenmaßnahmen getroffen werden.

Die überhöhten Wiederfindungen ergeben sich, wenn die Adsorptionseffekte bei der Quantifizierung der Sollwerte aus Hexan größer sind, als bei den Wiederfindungen aus Matrixlösung. Dieser Effekt konnte auch bei der Routinemethode beobachtet werden. Es ist denkbar, daß die Vielzahl der Teilchen aus den Textil-Extrakten die Adsorption der Pestizide weitestgehend verhindern, indem sie selbst an aktiven Stellen adsorbieren. Zur Lokalisierung der Adsorptionseffekte wurden die einzelnen Bereiche des Injektors nacheinander variiert und durch Analysen von Verdünnungen ausgewählter Pestizide in Hexan und in Matrixlösung überprüft.

Versuche mit dem Glasliner zeigten, daß die Adsorptionseffekte mit einem silanierten, einseitig verjüngten Glasliner mit Glaswollestopfen deutlich reduziert werden konnten. Es wurde beobachtet, daß eigenhändig silanierte Glasliner geringere Adsorptionseffekte zeigten, als die von der Firma HP eingesetzten. Glasliner, die lediglich deaktiviert waren, zeigten wiederum sehr hohe Adsorptionseffekte. Es wurden daraufhin nur noch selbst silanierte Glasliner verwendet.

Eine den Kapillarsäulen vorgeschaltete deaktivierte Vorsäule soll sich niederschlagende und aktive Oberflächen bildende Substanzen abfangen. Dadurch werden die eigentlichen Kapillarsäulen nicht beeinträchtigt und das chromatographische System bei einer Kürzung oder einem Austausch der Vorsäule zur Entfernung der aktiven Oberflächen nicht verändert. Ein völliger Verzicht auf die Vorsäule wurde daher nicht in Betracht gezogen. Der Austausch der circa einen Meter langen, deaktivierten Vorsäule der Firma HP durch eine unbelegte deaktivierte Vorsäule der Firma Analyt in Verbindung mit einer Kürzung auf 20-30 Zentimeter minimierte die Adsorptionseffekte nochmals signifikant. Aufgrund dieser Qualitätsunterschiede wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen nur noch diese Vorsäule eingesetzt.

Abbildung 7-2 zeigt die Wiederfindungen für ausgewählte Pestizide aus einer Matrixlösung. Die überhöhten Wiederfindungen sind bei den Versuchen mit dem deakti-

vierten Glasliner besonders hoch. Mit Hilfe der silanisierten Glasliner von HP und in einem weiteren Schritt dem Einsatz von selbst silanisierten Glaslinern können die überhöhten Wiederfindungen der Pestizide aufgrund der vorgenommenen Verbesserungen sehr stark reduziert bzw. völlig unterbunden werden konnten. Dies wird sowohl durch die Kenndaten der hier ausgewählten als auch der Kenndaten der gesamten erfaßten Pestizide (siehe Tabelle 12-5 bis 12-11 im Anhang) bestätigt. Eine falsche Quantifizierung von positiven Befunden wird unter Berücksichtigung der in den Kenndaten ermittelten Wiederfindungen verhindert, da die Kenndaten ebenfalls aus dotierten matrixhaltigen Proben ermittelt wurden. Die Interpretation von Daten und die Quantifizierung von positiven Befunden wird in Kapitel 9 eingehend diskutiert.

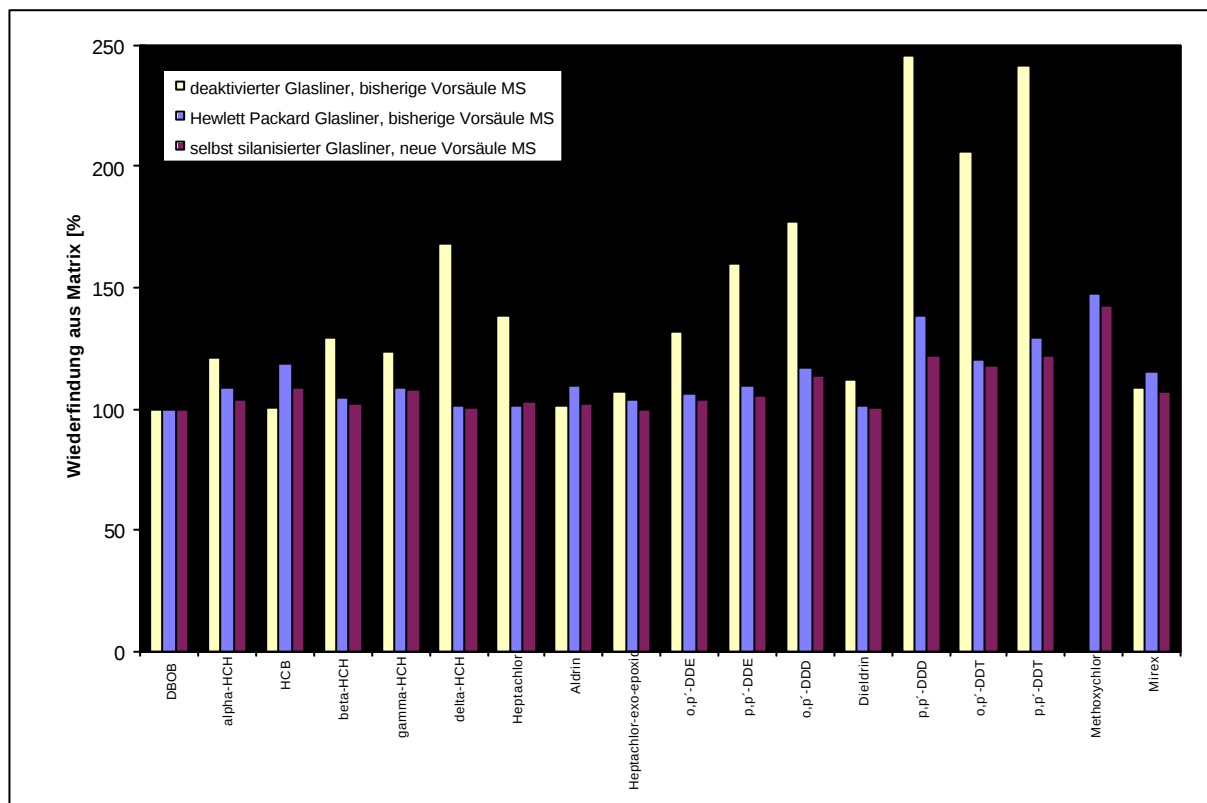


Abbildung 7-2: Wiederfindungen von Pestiziden aus Matrixlösung mit verschiedenen Modifikationen des chromatographischen Systems

7.5. Erstellung eines Bewertungssystems für Matrixeffekte

7.5.1. Anwendung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Auswirkung der Textilmatrix auf die Interpretation der ECD- und MS-Daten bereits diskutiert. Bei der Beurteilung der Überlagerungseffekte wurde eine Abschätzung aufgrund von Störsignalen, Grundrauschen und dem Offset der Grundlinie der Chromatogramme vorgenommen. Um eine detaillierte Beurteilung der Matrixeffekte auf MS-Signale vornehmen zu können, wurde ein Bewertungssystem für Überlagerungseffekte von Massenspuren entwickelt. Mit dem Vorliegen eines solchen Bewertungssystems ergibt sich die Möglichkeit, nicht nur das analytische System in Bezug auf Überlagerungseffekte zu optimieren, sondern auch die Entwicklung des Cleanups von Textilmatrixen zu beurteilen. Das Bewertungssystem wurde mit Hilfe von 20 willkürlich gewählten Extrakten von Baumwolltextilien für die jeweilige Beurteilung angewendet, wobei aus Gründen der Vergleichbarkeit immer die gleichen Textilextrakte verwendet wurden. Ein statistischer Anspruch dieser Methode besteht nicht. Das Bewertungssystem dient als rein qualitatives Erfassungssystem und berücksichtigt lediglich das Vorhandensein von Überlagerungen, jedoch nicht deren Größe, da bereits geringe Überlagerungen der Massenspuren die Interpretation der MS-Signale beeinflussen.

7.5.2. Aufbau

Der Aufbau des Bewertungsschemas ist in Tabelle 7-1 beispielhaft für drei Pestizide dargestellt. Für die ausgewählten Pestizide wurden die in der dritten Spalte der Tabelle 7-1 aufgeführten charakteristischen Massen ausgewählt. Mit einer GC-MS Methode, die auf diese Massen eingestellt war, wurden die Textilextrakte analysiert. Anschließend wurde in einem Zeitfenster von 0,1 Minuten um die Retentionszeit des betreffenden Pestizids nach Signalen der eingestellten Massen gesucht. Es wurde festgelegt, daß Signale ab 1000 Flächeneinheiten eine Überlagerung darstellen. Jede Überlagerung wird unabhängig von ihrer Größe mit einer „1“ beurteilt. Eine „0“ steht entsprechend für eine Masse ohne Überlagerung im betrachteten Zeitfenster. Für jede Masse wird anschließend von allen Extrakten die Summe der Überlagerungen gebildet. In Tabelle 7-1 wurden beispielhaft fünf der 20 Extrakte ausgewertet und

die Summen für die einzelnen Massen aufgeführt. Man erhält somit die Aussage, ob eine Masse besonders häufig von Überlagerungen betroffen ist und ob eine alternative Masse mit entsprechend weniger Überlagerungen verwendet werden kann. Hat man eine Auswahl der Massen mit den kleinsten Summen, d.h., den zahlenmäßig geringsten Überlagerungen, getroffen, kann die Gesamtsumme dieser ausgewählten Einzelsummen wiederum als Qualitätsmerkmal des analytischen Systems oder der Effektivität einer Probenaufarbeitung dienen.

Um Versuche zum Cleanup der Textilmatrix zu beurteilen, wurde bei festgelegten Parametern ein Vorher-Nachher-Vergleich der Überlagerungen nach dem beschriebenen Schema durchgeführt. Da die Aufreinigungsversuche in Kapitel 8 zeitgleich zu der Entwicklung dieses Bewertungssystems stattfanden, wird die Anwendung erst im späteren Verlauf der dort beschriebenen Aufreinigungsversuche zu finden sein.

Tabelle 7-1: Ausschnitt einer Auswertungsmatrix mit dem Bewertungssystem

Substanz	RT-Zeit [min]	Masse [m/z]	Extrakte					Summe	Auswahl
			EX1	EX2	EX3	EX4	EX5		
Heptachlor	9,5	272	0	0	0	1	0	1	1
		274	1	0	0	0	0	1	1
		100	1	1	1	1	1	5	
		270	1	0	1	0	0	2	2
		237	1	0	1	1	1	4	
		135	1	1	1	1	1	5	
Dichlorfenthion	9,62	97	1	1	1	1	1	5	
		279	0	0	0	0	0	0	0
		223	1	1	1	1	1	5	
		109	0	0	0	0	0	0	0
		162	1	1	1	1	1	5	
		251	0	0	0	0	0	0	0
Aldrin	10,09	66	1	1	1	1	1	5	
		263	1	0	1	0	1	3	3
		293	0	0	0	0	0	0	0
		265	0	0	0	0	0	0	0
		261	1	1	1	1	1	5	
		101	1	1	1	1	1	5	
Gesamt								7	

7.6. Einfluß verschiedener GC-Kapillarsäulen auf Matrixeffekte

7.6.1. Allgemeines

Bei der GC stellt das Trägergas die mobile Phase dar. Da man bei der Wahl dieses inerten Trägergases beschränkt ist, ist das verwendete Temperaturprogramm sowie die Auswahl der stationären Phase entscheidend, um die Trennleistung des chromatographischen Systems zu beeinflussen. Abbildung 7-3 zeigt die Bausteine der in den Versuchen eingesetzten stationären Phasen. Eine möglichst hohe Trennleistung wird angestrebt, da nicht allein die Trennung der analysierten Pestizide erreicht werden soll, sondern auch eine Trennung der Pestizide von den Matrixbestandteilen, um die Überlagerungseffekte durch diese zu unterbinden und eine sichere Interpretation der erhaltenen Chromatogramme zu gewährleisten.

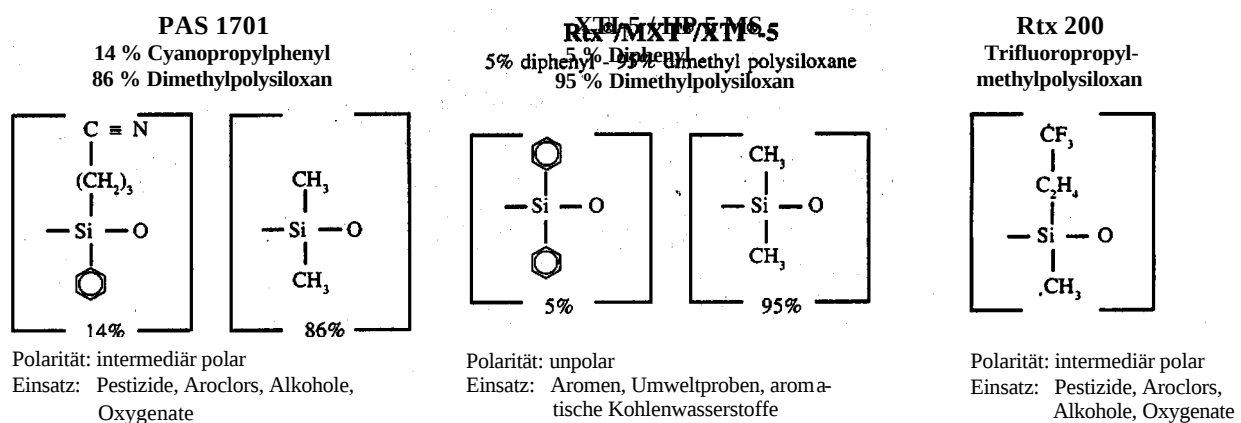


Abbildung 7-3: Aufbau der verwendeten stationären Phasen

Die stationäre Phase ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Kapillarsäulen in Form eines dünnen Films auf die Innenwand der Säule aufgetragen und mit dieser vernetzt. Bei einer Vernetzung der stationären Phase mit der Kapillarwand spricht man von sogenannten "Cross-bond-Säulen". Man erreicht dadurch eine höhere Stabilität des Films und das sogenannte Säulenbluten wird unterbunden, wodurch wiederum Störungen im Detektor vermieden werden.

Als Trägergas wurde Helium verwendet. Versuche mit Wasserstoff als Trägergas wurden ebenfalls durchgeführt, da aufgrund der besseren Strömungseigenschaften

des Wasserstoffs Flußraten erzielt werden können, die geringere Bodenhöhen ermöglichen. Es zeigten sich aber keine signifikant besseren Trennleistungen mit der HP 5 MS 50 m. Der optimale Strömungsbereich für Helium, Wasserstoff und Stickstoff wird in Abbildung 7-4 durch die Minima der beiden Kurven charakterisiert. Je kleiner die in Abhängigkeit zur Strömungsgeschwindigkeit dargestellte theoretische Bodenhöhe HETP (height equivalent to a theoretical plate) ist, desto optimaler ist die Trennleistung. Eine signifikante Verringerung der Peakbreiten durch die höhere Flußrate, wodurch die Auflösung der Signale in einem Chromatogramm verbessert wird, wurde ebenfalls nicht beobachtet. Aufgrund der Ergebnisse wurde weiterhin mit Helium als Trägergas gearbeitet.

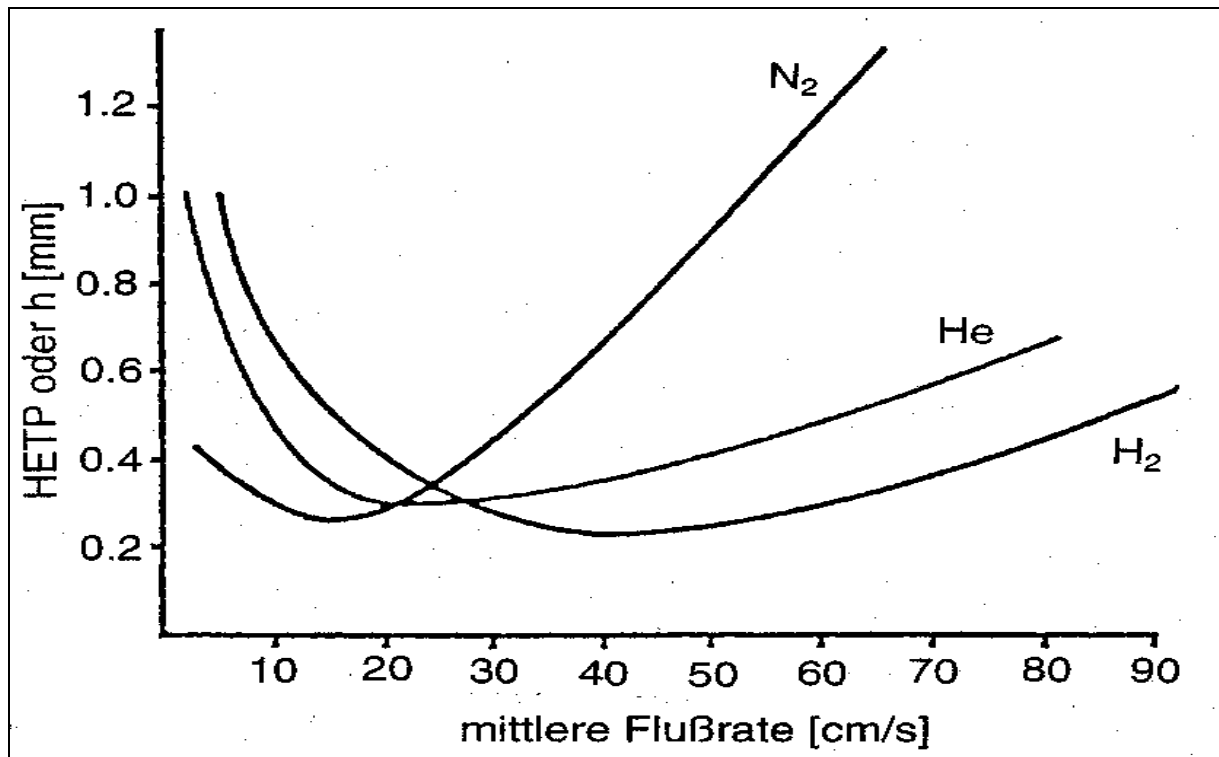


Abbildung 7-4: Abhängigkeit der theoretischen Böden von der Trägergasgeschwindigkeit für eine Standardsäule $l=30\text{m}$; $ID=0,25\text{mm}$ (nach HÜBSCHMANN, 1996)

Die Länge der Kapillarsäule wirkt sich auf die Trennleistung einer Säule mit dem Faktor $\sqrt{2}$ aus, so daß einer Verbesserung der Trennleistung an dieser Stelle Grenzen gesetzt sind. In der Praxis ist die Verlängerung einer Säule für die Erhöhung der Trennleistung daher nur bedingt anwendbar, da sich bei einer geringfügigen Steigerung der Trennleistung auch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases ent-

sprechend verlangsamt. Das hat wiederum einen Einfluß auf die HETPs (siehe Abbildung 7-4) und somit auf die Trennleistung des chromatographischen Systems. Die prinzipiellen Zusammenhänge der Trennwirkung chromatographischer Systeme wird durch die Van-Deemter-Gleichung beschrieben, eine ausführliche Darstellung findet sich in der Literatur (beispielsweise: SCHOMBURG, 1987; NAUMER UND ADELHELM, 1994; HEIN UND KUNZE, 1997).

7.6.2. Versuche mit unterschiedlich polaren Kapillarsäulen

Der Vergleich der verschiedenen polaren Säulen in Hinblick auf Trennleistung bzw. Matrixeffekte wurde mit Hilfe des bereits in Kapitel 7.5. beschriebenen Bewertungssystems mit folgenden Kapillarsäulen durchgeführt:

- Hewlett Packard HP 5 MS; l=50 m; ID=0,2 mm; Film=0,33 µm, unpolar
- Hewlett Packard PAS 1701; l=25 m; ID=0,32 mm; Film=0,25 µm, mittelpolar
- Restek Rtx 200; l=30 m; ID=0,25 mm; Film=0,25 µm, polar

Mit ausgewählten Pestiziden wurde für jede Säule eine Methode für den GC adaptiert und das chromatographische System, wie beschrieben, bewertet. Die Säulen wurden dabei trotz ihrer unterschiedlichen Länge als vergleichbar angesehen, da die Trennleistung bezüglich der ausgewählten Pestizide vergleichbar gut war. In der Abbildung 7-5 ist ein graphischer Vergleich der ermittelten Überlagerungsfälle der HP 5 MS und der Rtx 200 Säule gezeigt, die sich nach dem Bewertungskriterium ergeben. Die chromatographischen Systeme können auch durch die Gesamtsumme der Überlagerungsfälle beurteilt und verglichen werden. Es ergeben sich nach dem Bewertungsschema und für die ausgewählten Pestizide folgende Überlagerungen:

- HP 5 MS	283
- PAS 1701	490
- Rtx 200	405

Die bereits standardmäßig verwendete Kapillarsäule HP 5 MS liefert trotz einer hohen Anzahl von Überlagerungsfällen im Vergleich das beste Bewertungsergebnis.

7.6.3. Versuche mit einer Kombination von Kapillarsäulen

Durch die Verbindung von Kapillarsäulen mittels eines deaktivierten Glasverbinders sollten die Eigenschaften einer unpolaren und polaren Säule in Kombination untersucht werden. Hierzu wurde der Rtx 200 eine HP 5 MS mit 15 m Länge vorgeschaltet, so daß eine Kapillarsäulenkombination von 45 m Länge vorlag. In Abbildung 7-5 sind sowohl die Überlagerungsfälle der HP 5 MS, der Rtx 200, als auch der Säulenkombination zusammengefaßt. Die Überlagerungsfälle wurden für jede Säule sowie die Säulenkombination nach dem Bewertungssystem in Kapitel 7.5. ermittelt und der Wert für jedes Pestizid einzeln als Balken dargestellt. Am Beispiel der HCH's erkennt man die Verringerung der Überlagerungsfälle zwischen der HP 5 MS, der Rtx 200 und der Säulenkombination, die mit null Überlagerungsfällen in diesem Fall das beste Ergebnis aufweist. Die Summe der in Abbildung 7-5 dargestellten Überlagerungsfälle wurde für die einzelnen Säulen in Kapitel 7.6.2. bereits angegeben. Für die Säulenkombination wurde mit einer Gesamtsumme von 45 Überlagerungsfällen mit Abstand das beste Bewertungsergebnis gefunden.

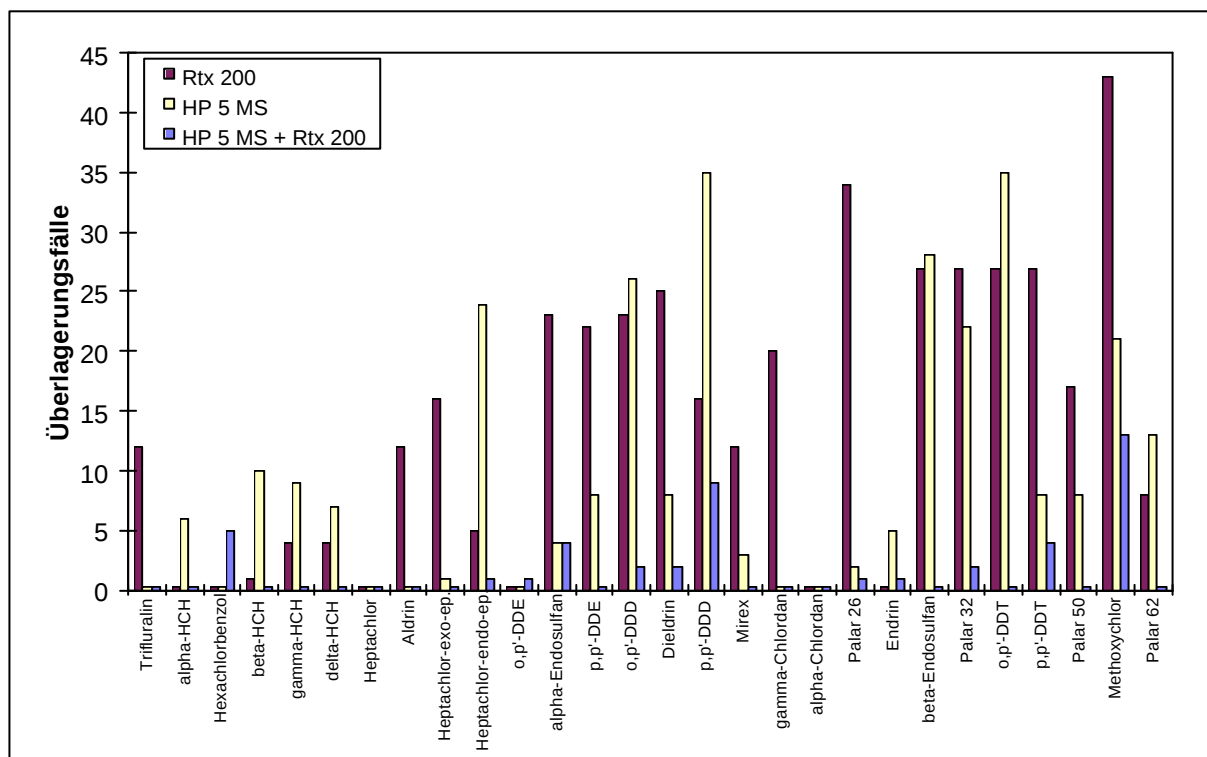


Abbildung 7-5: Vergleich der ermittelten Überlagerungsfälle zweier Kapillarsäulen und deren Kombination bei ausgewählten Pestiziden

Nach zahlreichen Testläufen mit dieser Säulenkombination konnte beobachtet werden, daß der Anstieg der Grundlinie durch das Säulenbluten immer mehr zunahm, so daß eine Auswertung der in der zweiten Hälfte des Chromatogramms eluierenden Pestizide nicht zufriedenstellend möglich war. Daraufhin wurde die HP 5 MS durch eine besonders temperaturstabile XT1 5 der Firma Restek mit sonst gleichen Parametern ersetzt, wodurch sich jedoch keine Verbesserung erzielen ließ. Das starke Säulenbluten der Kombination stammte von der polaren Rtx 200, obwohl eine Belastbarkeit von 360°C vom Hersteller angegeben wird. Aus diesem Grunde mußte von der Säulenkombination Abstand genommen werden und im Folgenden wurde die bereits in der Routine eingesetzte HP 5 MS-Säule, 50 m, verwendet, die unter den gleichen Bedingungen nur ein geringes Säulenbluten zeigte. Eine Unterstützung des in Kapitel 8 entwickelten Aufreinigungsverfahrens durch das chromatographische System hinsichtlich der Matrixeffekte konnte somit nicht in der gewünschten Form erfolgen.

7.7. Versuche mit der High Performance Liquid Chromatographie (HPLC)

Um erste Versuche mit der HPLC durchzuführen, wurden mit dem Carbamat-Pestizid Carbaryl und der HP1050 Series Anlage von HP mit Vakuumentgaser, quaternärer Pumpe und automatischem Probengeber sowie einem Dioden-Array-Detektor (Std.-Durchflußzelle, 6 mm) verschiedene Methodenparameter getestet. Carbaryl ist zum einen thermolabil und zersetzt sich bei der GC-Analyse, zum anderen hat es aufgrund seines aromatischen Systems eine ausgeprägte Absorption im UV-Bereich, so daß ein entsprechender Detektor verwendet werden kann. Für die Versuche lagen die Standardlösungen und Textil-Extrakte in Methanol vor.

7.7.1. Eluentensystem und Trennsäule

Die HPLC bietet durch die Auswahl der zahlreichen Trennsäulen und der Zusammensetzung der mobilen Phase umfangreiche Variationsmöglichkeiten. Die Gradientenelution ergibt dabei ähnliche Trennmöglichkeiten wie das Temperaturprogramm in der GC. In der Literatur werden verschiedene Elutionsmittel und Trennsäulen für die Bestimmung von Pestiziden beschrieben (BLAICHER ET AL., 1980; KICINSKI, 1991; DREIER UND STUURMAN, 1993). Wie bei BOTTOMLEY UND BAKER (1984)

wird häufig von der Verwendung einer C-18 Reversed-Phase-Trennsäule (RP) berichtet, so daß für die Versuche mit einer Hypersil Octadecylsilan (ODS), 4,6 mm x 150 mm, 5 µm Partikelgröße (Firma HP) und einer 4,0 mm x 4,0 mm Vorsäule mit gleicher Phase gearbeitet wurde. Als Elutionsmittel wurde Acetonitril/Wasser isokratisch in verschiedenen Verhältnissen und mit unterschiedlichen Flüssen eingesetzt. Ein geeignetes Elutionsmittel wurde mit Acetonitril/Wasser 1:1 (V:V) gefunden, der optimale Fluß mit 1ml/min bestimmt. Um die Trennleistung weiter zu erhöhen wurde eine 4,6 mm x 250 mm lange Trennsäule der gleichen Art mit den gleichen Methodenparametern verwendet. Mit diesem chromatographischen System wurden weitere Versuche mit Standardlösungen und Proben durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

Für die Bestimmung der Pestizide mittels HPLC-MS mußten die Methodenparameter aufgrund des MS völlig neu angepaßt werden. Die Modifikationen und Versuche werden im Kapitel 7.7.3. beschrieben.

7.7.2. Dioden-Array-Detektor (DAD) und Variable-Wavelength-Detector (VWD)

Auf die verschiedenen Detektoren in der HPLC sowie auch auf die aufgrund des bereits erwähnten aromatischen Systems des Carbaryls und seiner Absorption im UV-Bereich zur Detektion besonders geeigneten Detektoren soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Hierfür wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen: (MEYER, 1984; UNGER UND WEBER, 1995).

Aufgrund der Erfahrungen mit Matrixeffekten bei der Bestimmung von Pestiziden aus Textilien mittels GC-ECD, wurde der DAD dem VWD als Detektor vorgezogen, da der DAD ein komplettes UV-Spektrum detektieren kann. In Abbildung 7-6 ist das UV-Spektrum des Carbaryls abgebildet, das mittels DAD von einem Standard aufgenommen wurde. Der VWD ist empfindlicher als der DAD, kann jedoch nur eine vorgegebene Wellenlänge zur Zeit detektieren, wodurch sein Informationsgehalt entsprechend beschränkt ist.

Mit den bereits beschriebenen Parametern für das chromatographische System wurden Versuche mit Standardlösungen aus Methanol durchgeführt. Die Erhöhung des

Aufgabevolumens der Probe auf die Trennsäule zeigte bis zu einem Volumen von 20 µl keine negativen Effekte auf die Breite oder Form des detektierten Signals und wurde daher mit 20 µl beibehalten. Mit einer Verdünnungsreihe wurde die Nachweisgrenze des Systems für Carbaryl auf 12 pg/µl für ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 abgeschätzt.

Versuche mit realen Proben zeigten jedoch vielfach Überlagerungen im Absorptionsbereich des Carbaryls sowohl für die Wellenlänge 220 nm wie auch bei 275 nm. Eine gesicherte Interpretation der Chromatogramme ist daher fragwürdig.

Abbildung 7-6 zeigt ein Chromatogramm eines unbelasteten Textilextrakts bei einer Wellenlänge von 220 nm, der höchsten Absorption des Carbaryl, wie das UV-Spektrum in Abbildung 7-6 zeigt. Bei der Retentionszeit des Carbaryl von 4,58 min sind Überlagerungen sichtbar.

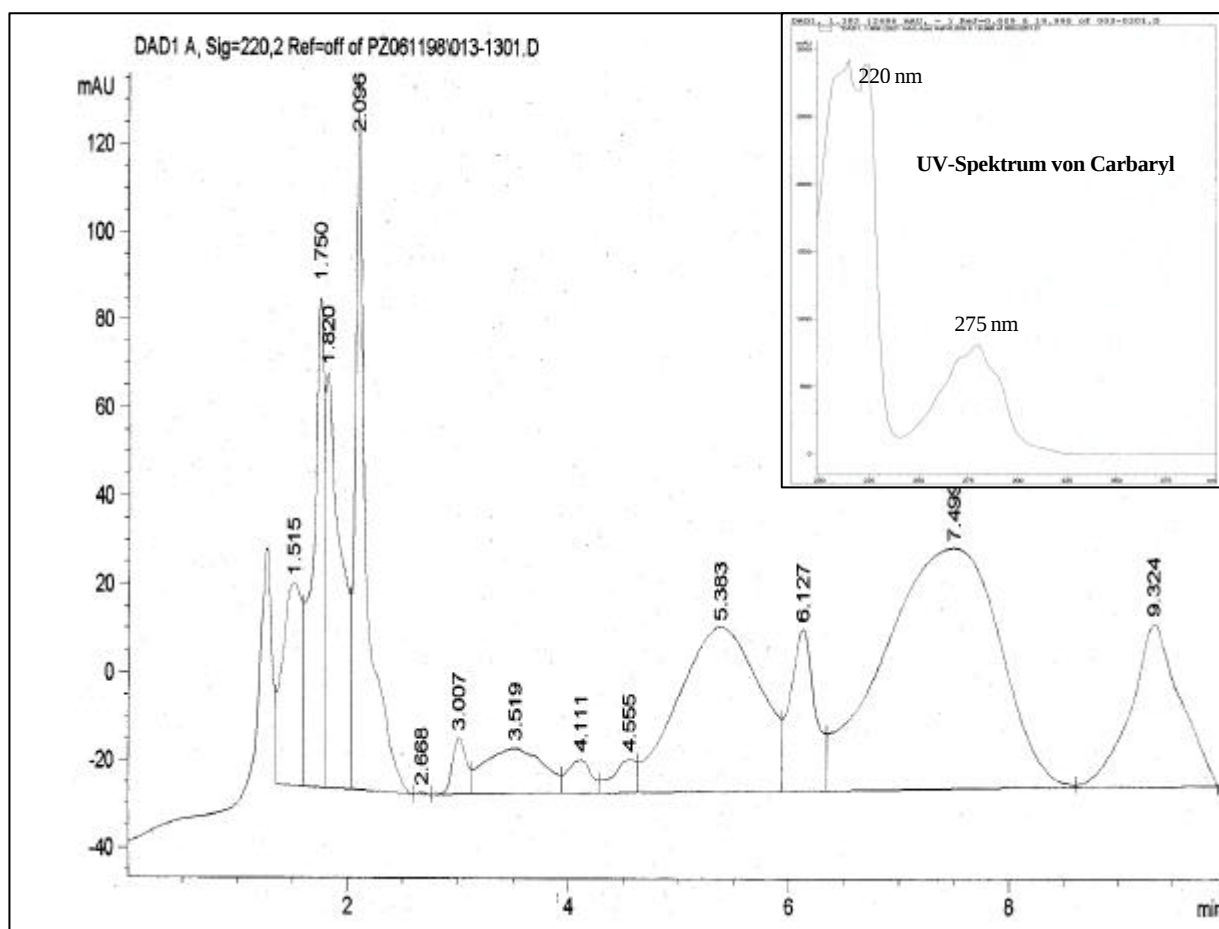


Abbildung 7-6: HPLC-Chromatogramm einer unbelasteten Probe und UV-Spektrum des Carbaryls

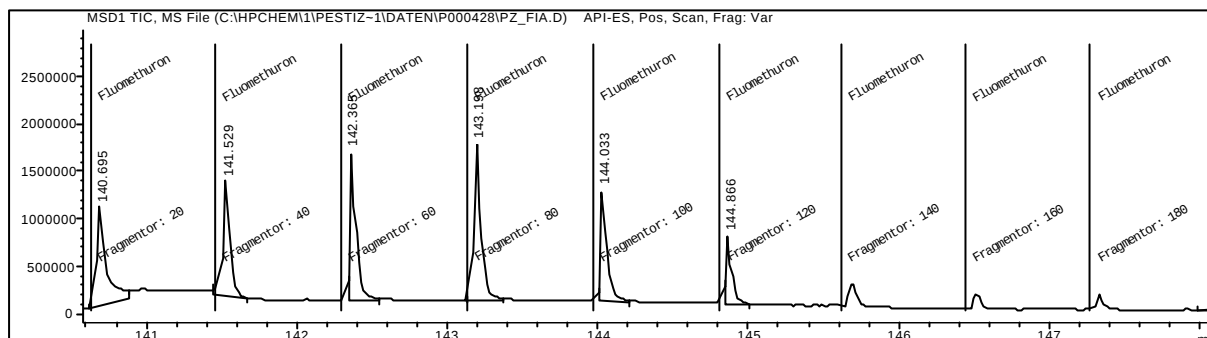
Eine geeignete Aufreinigung der Extrakte, wie sie in den folgenden Kapiteln bearbeitet wird, ist für einen Einsatz dieser chromatographischen Methode unverzichtbar. Aus diesem Grunde wurden die Versuche vorerst ausgesetzt. Weitere Versuche wurden zu einem späteren Zeitpunkt mit der dann zur Verfügung stehenden HPLC-MS durchgeführt.

7.7.3. Versuche mit der HPLC-MS

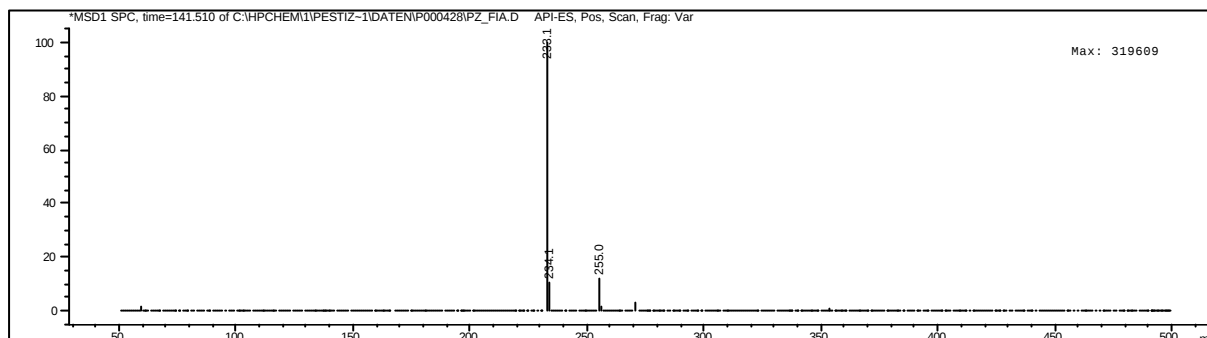
Auf die Vorteile eines MS als Detektor wurde bereits im Zusammenhang mit der GC eingegangen. Diese Vorteile lassen sich auch für das MS in Kombination mit einer HPLC anführen, wobei das MS in der Kombination HPLC-MS einige Besonderheiten aufweist, die bei der Methodenentwicklung beachtet werden müssen. Es stand eine HPLC-Anlage 1100 Series gekoppelt mit einem MS HP1100 Series der Firma HP zur Verfügung. Die Geräteparameter und Meßbedingungen sind in Tabelle 12-2 im Anhang aufgeführt.

Die Bildung von Probenmolekül-Ionen geschieht nicht in einer Ionenquelle, sondern in einer Probenkammer vor dem MS unter atmosphärischen Bedingungen mit Hilfe der Atmospheric Pressure Ionization-Electrospray (API-ES). Für die Bildung der Ionen $[M+H]^+$ ist die Anwesenheit von Protonen im Elutionsmittel notwendig bzw. fördert die Bildung dieser erheblich. Aufgrund eigener Erfahrungen wurde beispielsweise deshalb Ameisensäure statt Essigsäure zum Ansäuern des Elutionsmittels verwendet und dadurch die Empfindlichkeit der Messungen gesteigert. Innerhalb des MS kann die Fragmentierung der Ionen durch Variation der Spannung der Skimmer (Fragmentor), einem speziellen Bereich des MS, gesteuert werden. Man erhält durch diese sogenannte Collision-Induced Dissociation (CID) eine entsprechend starke Fragmentierung mit Strukturinformation. Es kann weiterhin zu einer Adduktbildung zwischen Molekülionen oder Fragmenten und anderen vorhandenen Substanzen wie zum Beispiel Salzen kommen, wie im folgenden Beispiel anhand von Natrium-Addukten zu erkennen ist.

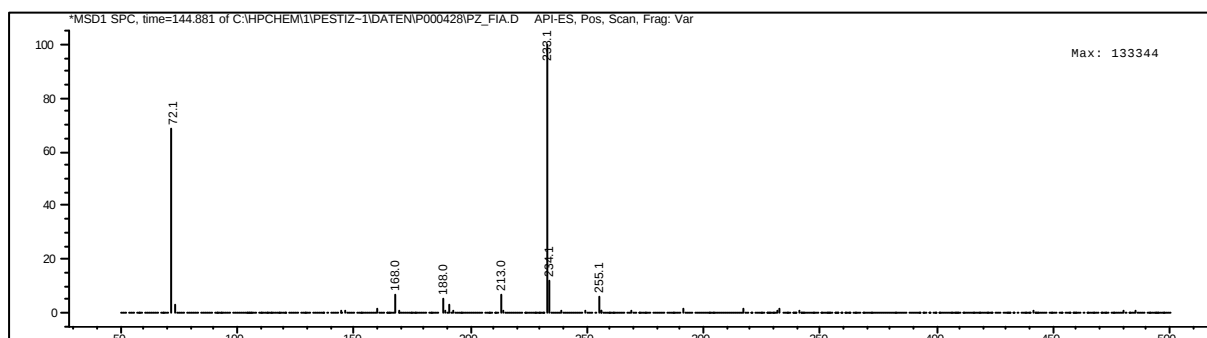
In Abbildung 7-7 ist die Empfindlichkeit des Signals mit Hilfe einer FIA (Flow Injection Analysis) sowie die entsprechende Fragmentierung von Fluomethuron bei den Fragmentorspannungen 60 V, 120 V und 160 V dargestellt.



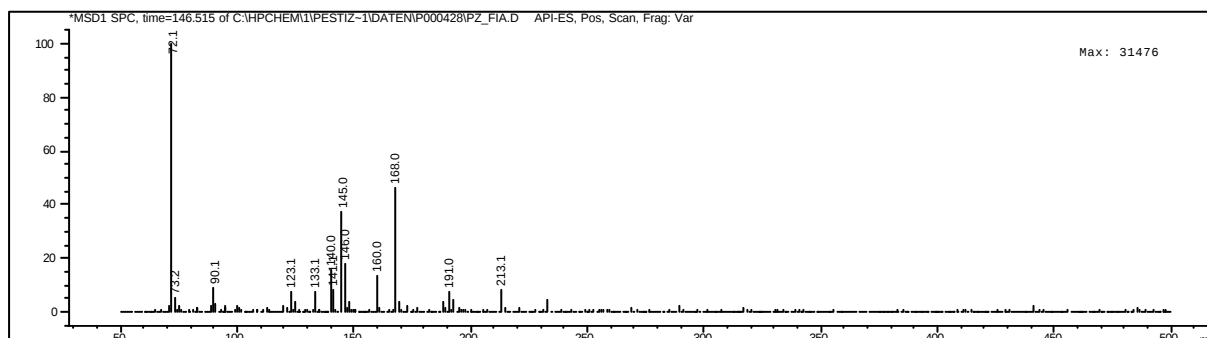
FIA (Flow Injection Analysis)



Fragmentorspannung: 60 V



Fragmentorspannung: 120 V



Fragmentorspannung: 160 V

Abbildung 7-7: Signalstärke und Fragmentierung des Fluomethurons in Abhängigkeit von der Fragmentorspannung (60 V, 120 V und 160 V)

Hierbei wird eine Lösung des Pestizids direkt in das MS, unter Umgehung der Trennsäule, für jede Parameteränderung injiziert und das Ergebnis registriert. Die Variationen vom Elutionsmittel und den resultierenden, möglichen Addukten sowie den verschiedenen Fragmentorspannungen und den daraus resultierenden unterschiedlichen Fragmentierungen läßt die Entwicklung einer allgemeinen Datenbank für Massenspektren, wie sie für das Quadrupol der GC-MS existiert, nicht zu.

Das FIA des Fluomethurons in Abbildung 7-7 zeigt, daß das größte Signal bei einer Fragmentorspannung von 80 V erhalten wird, wie es auch für die meisten anderen Pestizide gefunden wurde. Die drei beispielhaft dargestellten Massenspektren zeigen die Zunahme an Fragmenten und somit auch an Strukturinformationen mit steigender Fragmentorspannung. Während bei 60 V im Prinzip nur die Moleküllenmassen $m/z=233$ (Molekülion und Proton $[M+H]^+$) und $m/z=255$ (Molekülion und Natrium, $[M+Na]^+$) auftreten, lassen sich bei 120 V außerdem Fragmente des Fluomethurons mit den Massen $m/z=213$ (Molekülion minus Fluoratom), $m/z=168$ (Trifluormethylphenyl und Na^+) und $m/z=72$ ($O=C=N^+(CH_3)_2$) erkennen. Im Massenspektrum bei 160 V Fragmentorspannung treten weitere Fragmente wie beispielsweise $m/z=145$ (Trifluormethylphenyl), das dem Natriumaddukt mit $m/z=168$ bei 120 V entspricht, hier jedoch nicht mehr als Addukt stabil zu sein scheint, auf, während die Moleküllenmassen nicht mehr in Erscheinung treten.

Die bereits angeführten Vorteile des MS in Kombination mit der HPLC ließen eine Methodenentwicklung auch ohne Aufreinigung der Proben sinnvoll erscheinen. Die Versuche wurden mit allen Pestiziden durchgeführt, die sich bei vorherigen Versuchen nicht mit der GC-MS erfassen ließen. Im Anhang in Tabelle 12-4 sind die Pestizide zusammengefaßt, die sich mittels HPLC-MS analysieren ließen. Es konnte festgestellt werden, daß es bei den Versuchen mit realen Textilextrakten zu wenig Überlagerungsfällen kam, so daß eine Quantifizierung auch ohne Aufreinigung der Proben gut möglich war. Die Durchführung und die Kenndaten der Methode werden in Kapitel 9 besprochen. Eine tiefergehende Darstellung der Theorie und Anwendung der LC-MS geben beispielsweise COLE (1997) und NIESSEN (1999). Hier wird auch auf andere Möglichkeiten der Ionisierung von Probemolekülen in der Probenkammer der HPLC-MS eingegangen.

8. Methodenentwicklung - Teil II: Probenvorbereitung

8.1. Extraktionsarten

Das Ziel einer Extraktion ist die möglichst quantitative Überführung der gewünschten Komponenten von der Matrix in den Extrakt. Die Auswirkungen der Extraktionsarten auf die Matrixeffekte bei der Analyse mittels GC-MS konnten nur zweitrangig betrachtet werden, da die möglichst quantitative Extraktion der Analyten das entscheidende Kriterium für die Auswahl der Extraktionsmethode darstellt.

Die Grundlage für die Extraktionsversuche von Pestiziden aus Textilien bildete die Extraktion von Pestiziden aus pflanzlichen Materialien, Lebensmitteln und Bodenproben. Im Gegensatz zur Extraktion von Pestiziden aus Textilien, stehen hierfür zahlreiche Applikationen und Vergleiche in der Literatur zur Verfügung. In dieser Arbeit wurden Versuche mit den Extraktionstechniken Soxhlet-Apparatur, Ultraschall und Accelerated Solvent Extraction (ASE) an Textilien durchgeführt.

Entscheidend für eine vollständige Extraktion von Pestiziden aus einer Matrix ist weiterhin das verwendete Lösungsmittel. Eine ausreichende Polarität des Lösungsmittels ist notwendig, da eventuell auf dem Textil vorhandene Pestizide stark an die Matrix gebunden sein könnten. In Hinblick auf die schonende Einengung und weitere Aufarbeitung des Extraktes ist ein möglichst niedriger Siedepunkt des Lösungsmittels ebenfalls wünschenswert. Durch den Vergleich von Polaritäten und Siedepunkten (KRAUS ET AL., 1996) diverser Lösungsmittel wurde Aceton als ein geeignetes Lösungsmittel bestimmt, das neben seiner relativ hohen Polarität einen niedrigen Siedepunkt aufweist. Lösungsmittel wie beispielsweise Methanol weisen zwar eine wesentlich höhere Polarität auf, können dadurch jedoch vermehrt unerwünschte Matrixbestandteile extrahieren (THIER UND FREHSE, 1986) und weisen weiterhin einen höheren Siedepunkt auf.

Eine generelle Schwierigkeit für die folgenden Versuche liegt in der Verwendung eines definiert belasteten Textilmaterials (Referenzmaterial). Da man ein solches zertifiziertes Referenzmaterial nicht kommerziell beziehen kann, muß dieses durch Dotieren von unbelastetem Baumwolltextil mit den entsprechenden Pestiziden hergestellt

werden. Im Folgenden werden die dotierten Baumwolltextilien als synthetische Proben bezeichnet. Ein real belastetes Textil mit seinen zahlreichen durchlaufenen Produktionsschritten muß den synthetisch hergestellten Proben zwangsläufig gleichgestellt werden, da eine andere Möglichkeit der Durchführung der Versuche und im Weiteren auch der Methodenerstellung und abschließenden Validierung nicht gegeben ist. Die aus den folgenden Versuchen erhaltenen Extrakte werden entsprechend Kapitel 7.1. aufgearbeitet und mittels GC-MS analysiert.

8.1.1. Soxhlet-Apparatur

Die Soxhlet-Extraktion ist eine intensive Extraktionsart für nicht oder wenig flüchtige, organische Substanzen, die zum Beispiel bei Bodenproben (WEIL UND HABERER, 1991), Pflanzenmaterialien (CHAPMAN UND HARRIS, 1978) und anderen, nicht flüssigen Matrices, Anwendung findet. Die Soxhlet-Extraktion garantiert einen intensiven Kontakt des Lösungsmittels mit der Probe, wobei sie aufgrund der Anordnung der Apparatur eine Kaltextraktion darstellt. Die Anwendung der Soxhlet-Extraktion ist in offiziellen Methoden dargestellt (EPA 3541, 1994; EPA 3540C, 1996). Für die Extraktion von Pestiziden aus Textilien hat CETINKAYA (1995) die Soxhlet-Extraktion ebenfalls eingesetzt.

Es wurden synthetische Proben mit ausgewählten Pestiziden hergestellt, in Glasfaserhüllen eingewogen und diese in die Soxhlet-Apparatur eingesetzt. Als Extraktionsmittel wurden 150 ml Aceton vorgelegt, die Extraktionszeit betrug minimal sechs Stunden mit circa zehn Extraktionszyklen pro Stunde. Im allgemeinen wurde jedoch über Nacht extrahiert.

In der Literatur werden für die Extraktion von trockenen Pflanzenbestandteilen mehrfach Gemische aus Aceton und Wasser beschrieben (SMITH UND MILWARD, 1983; SPECHT UND TILLKES, 1985). Aus diesem Grund wurden Versuche zur Extraktionsausbeute mit Aceton-Wasser-Gemischen vorgenommen, deren Durchführung und Ergebnisse im folgenden Kapitel 8.1.2. in der Abbildung 8-1 zusammengefaßt sind. Ein Vergleich aller untersuchten Extraktionsarten findet im Kapitel 8.1.3. statt.

8.1.2. Ultraschall

Die Ultraschall-Extraktion wurde ohne Heizbad als Kaltextraktion eingesetzt. Die Verwendung der Ultraschall-Extraktion könnte zum einen mit erheblich kürzeren Extraktionszeiten eine vergleichbare Extraktionsausbeute liefern, zum anderen aber auch weniger störende Matrixanteile extrahieren. Im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion ist die Kontaktzeit des Lösungsmittels mit der Probe kürzer (siehe Versuchsdurchführung), wobei die Ultraschallextraktion in der EPA-METHODE 3550 B (1996) als weniger intensiv im Vergleich zu anderen Extraktionsarten für Feststoffe oder Bodenproben beschrieben wird. Bei der Soxhlet-Extraktion wird die Probe in vielen Zyklen mit verdampftem und wieder kondensiertem Lösungsmittel extrahiert, wobei die Analyten und Matrixanteile in der Vorlage zurückbleiben und sich anreichern.

Für die Versuche wurden mit ausgewählten Pestiziden synthetische Proben hergestellt und mittels Ultraschall extrahiert. Die Proben wurden in Anlehnung an die EPA-METHODE 3550 B (1996) zweimal 20 Minuten mit 70 ml Aceton in einem 250 ml-Jodzahlkolben extrahiert. Die Extraktionsausbeuten lagen im Vergleich zu der Soxhlet-Extraktion bei allen untersuchten Pestiziden etwas niedriger (siehe Abbildung 8-1, Aceton-Wasser-Verhältnis 1:0 (V:V)). Eine qualitative Betrachtung der GC-MS-Analysen zeigte für die Ultraschall-Extrakte ein geringeres Vorkommen von Matrixeffekten in den Chromatogrammen als bei den Soxhlet-Extrakten. Es kann daher geschlossen werden, daß die Ultraschall-Extraktion weniger Matrixbestandteile aus Textilien extrahiert, als die Soxhlet-Extraktion.

Die Versuche mit Aceton-Wasser-Gemischen als Extraktionsmittel wurden mit Verhältnissen von Aceton zu Wasser 1:0, 4:1, 3:1 und 2:1 (V:V) durchgeführt. Um vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurden anschließend alle Extrakte auf ein gleiches Aceton-Wasser-Verhältnis eingestellt und erst dann mit Dichlormethan extrahiert. Die Ergebnisse der Verhältnisse 1:0 und 2:1 (V:V) sind für die Soxhlet- und die Ultraschall-Extraktion ebenfalls in Abbildung 8-1 dargestellt, die Ergebnisse für die anderen Aceton-Wasser-Gemische lagen zwischen diesen beiden Verhältnissen und sind deshalb nicht aufgeführt.

Die Abbildung 8-1 zeigt für die meisten der untersuchten Pestizide leichte Abnahmen der Wiederfindungen bei Extraktionen mit dem Aceton-Wasser-Gemisch im Vergleich zu den Extraktionen mit reinem Aceton. Die aufwendigere Behandlung der Extrakte durch das nochmalige Flüssig-Flüssig-Extrahieren mittels Dichlormethan dürfte für die geringeren Wiederfindungen verantwortlich sein. Das Aceton-Wasser-Gemisch führte bei Textilien somit zu keiner signifikanten Steigerung der Extraktionsausbeute.

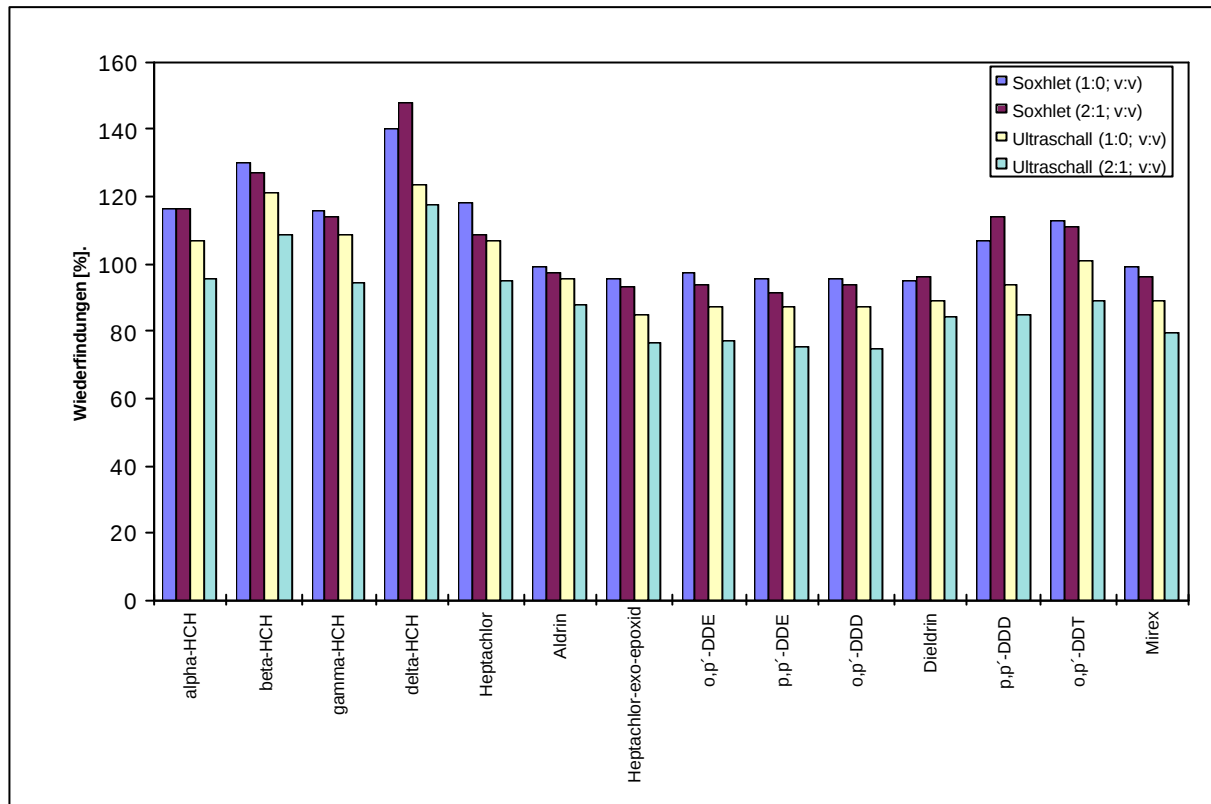


Abbildung 8-1: Extraktausbeuten von Soxhlet- und Ultraschall-Extraktion mit Aceton (1:0; V:V) und Aceton-Wasser-Gemisch (2:1; V:V)

8.1.3. Accelerated Solvent Extraction (ASE)

Die beschleunigte Lösungsmittelextraktion ist eine Technik zur Extraktion von festen und pastösen Proben. Die ASE verwendet konventionelle Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei sich die Probe in einer Extraktionszelle befindet. Während die erhöhte Temperatur die Extraktionskinetik beschleunigt, hält der Druck das Lösemittel, in den Versuchen Aceton, im flüssigen Zustand und erlaubt dadurch die beschleunigte Extraktion.

Die ASE zeichnet sich im Vergleich zu den oben beschriebenen Extraktionsverfahren durch einen geringeren Lösungsmittelverbrauch, kurze Extraktionszeiten und einen hohen Grad der Automation aus. Über den erfolgreichen Einsatz der ASE in der Spurenanalytik berichten u.a. WENZEL ET AL. (1999) und SCHWIND ET AL. (1999) aus der praktischen Anwendung. Eine offizielle Methode zur Extraktion von chlorierten Pestiziden, polychlorierten Biphenylen, Organochlorpestiziden, polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen aus festen Abfällen, Boden und Schlamm mittels ASE besteht in Form der EPA-METHODE 3545 (1996).

Um die Leistungsfähigkeit dieser Extraktionsart zu überprüfen, wurden synthetische Proben mit ausgewählten Pestiziden hergestellt, die mittels Ultraschall, Soxhlet und ASE mit Aceton extrahiert wurden. Bei der Analyse der Extrakte mittels GC-MS wurden die Peakflächen der Substanzen ausgewertet und für die drei Extraktionsarten in Abbildung 8-2 gegenübergestellt. Aus der Abbildung geht hervor, daß die ASE für fast alle untersuchten Pestizide höhere Werte als die beiden anderen Extraktionsarten erreicht und somit eine sehr gute Alternative zu den herkömmlichen Extraktionsarten darstellt.

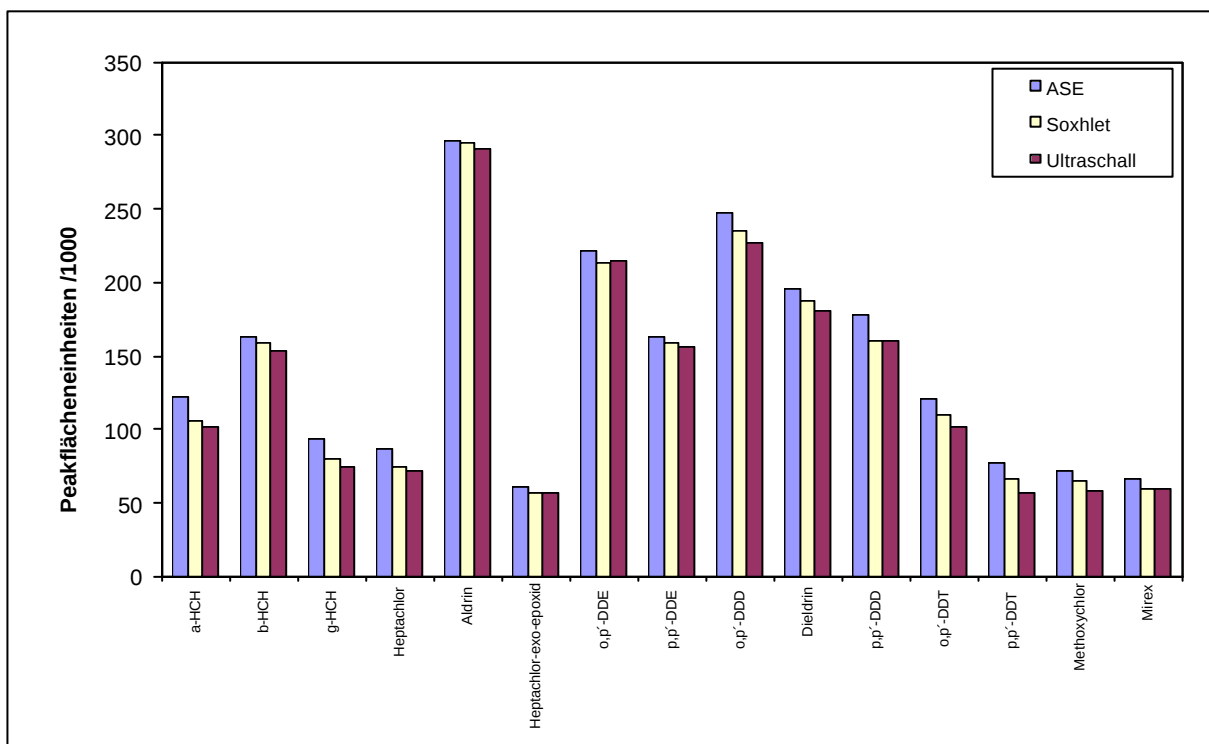


Abbildung 8-2: Vergleich der Extraktausbeute verschiedener Extraktionsarten (Extraktionsmittel: Aceton)

Dies wird weiterhin durch die hohe Extraktionsgeschwindigkeit und den geringeren Lösungsmittelverbrauch unterstützt, da für die ASE die Extraktionsdauer pro Probe bei den Versuchen 20 Minuten bei einem Lösungsmittelverbrauch von ungefähr 60 ml betrug. Die exakten Methodenparameter sind in Tabelle 12-2 im Anhang aufgeführt.

Die im Folgenden in dieser Arbeit durchgeführten Versuche basieren auf Textilextrakten, die nach dem Schema in Kapitel 7.1. und der ASE als Extraktionsmethode erzeugt wurden.

8.2. Extrakteinengung

Die Einengung eines großvolumigen Extraktes ist für eine weitere Analyse mit entsprechenden Nachweisgrenzen unumgänglich. Das Einengen bedingt neben einer Steigerung der Nachweisgrenzen jedoch auch eine Verstärkung der Matrixeffekte. Mit einem Vorversuch sollte überprüft werden, wie sich die Einengung eines Extraktes bis zur Trockne und die anschließende Aufnahme der Rückstände mit einer definierten Lösungsmittelmenge auf die Wiederfindungen von ausgewählten Pestiziden auswirkt. Insbesondere für die Isomere des HCH's wird von Verlusten bei der Einengung berichtet (THIER UND FREHSE, 1986). Für den Vorversuch wurde statt der sonst verwendeten Einengung des Extraktes mittels Rotationsverdampfer ein kleines Volumen vorgegeben und im schonenden Stickstoffstrom abgeblasen.

In vier Vials wurde jeweils 1 ml Standardlösung ausgewählter Pestizide vorgelegt und unter einem Stickstoffstrom, der einen leichten Kegel in der Lösung erzeugte (high N_2), bis zur Trockne abgeblasen. Anschließend wurde jeweils ein Rückstand mit 1 ml der Lösungsmittel Hexan, Aceton und Ethylacetat aufgenommen. Die Vials wurden für zwei Minuten im Ultraschallbad behandelt und mittels GC-MS analysiert. Die Versuchsreihe wurde mit einem geringerem Stickstoffstrom wiederholt (low N_2), der keinen Kegel in der Lösung erzeugte. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 8-1 dargestellt.

Anhand der Wiederfindungen in Tabelle 8-1 muß davon ausgegangen werden, daß nur durch einen geringen und gleichbleibenden Stickstoffstrom (low- N_2) ausreichende Wiederfindungen zu erhalten sind. Die höchsten summarischen Wiederfindungen

für die jeweiligen Lösungsmittel werden bei der Aufnahme des Rückstandes (low-N₂) durch Ethylacetat bzw. Hexan gefunden. ZIMMERLI (1973) beschreibt für eine kontrollierte Extrakteinengung mit guten Wiederfindungen eine spezielle Apparatur für die Einbringung des Stickstoffstroms in ein kleines Volumen, die jedoch für eine rationelle Multimethode ungeeignet erscheint.

Tabelle 8-1: Wiederfindungen von Pestiziden nach der Extrakteinengung mittels starkem und schwachem Stickstoffstrom

Komponenten	Wiederfindung [%]					
	Hexan		Aceton		Ethylacetat	
	high-N ₂	low-N ₂	high-N ₂	low-N ₂	high-N ₂	low-N ₂
b - HCH	44	95	41	77	47	92
g- HCH	21	80	15	71	32	80
d - HCH	43	98	11	79	43	111
Heptachlor	20	75	18	66	31	84
Aldrin	28	84	27	73	40	78
Heptachlor-exo-epoxid	64	104	61	88	68	100
Heptachlor-endo-epox.	61	103	57	87	67	99
o,p`-DDE	74	108	70	85	76	105
p,p`-DDE	82	112	80	91	81	117
o,p`-DDD	87	114	80	88	84	112
Dieldrin	85	109	80	90	86	103
p,p`-DDD	89	100	77	103	81	138
p,p`-DDT	87	93	66	54	78	84
Mirex	87	108	83	87	85	101

Bei der Extrakteinengung am Rotationsverdampfer wird der Einsatz von sogenannten Keepern von RINNE UND GROH (1985) ebenfalls beschreiben. Es handelt sich im allgemeinen um einen hochsiedenden Kohlenwasserstoff (z.B. n-Heptan oder n-Oktanol), der die spätere GC-MS-Analyse nicht stören darf. Verluste von Analyten, die durch das Einengen eines Extraktes bis zur völligen Trockne entstehen können, werden weitestgehend unterbunden. Von dem Keeper wird ein definiertes, kleines Volumen vor dem Einengen zum Analysenextrakt gegeben und der Extrakt am Rotationsverdampfer eingengt, ohne daß der Keeper unter diesen Bedingungen verdampft. RINNE UND GROH (1985) empfehlen weiterhin bei der Benutzung von Rotationsverdampfern den Einsatz von Vakuum-Controlern, die den Unterdruck in vorgegebenen Grenzen konstant halten, um gut reproduzierbare Wiederfindungen von Organochlor-Pestiziden bei der Einengung zu erhalten.

Um den Einfluß der Matrix auf das starke Einengen der Extrakte zu untersuchen, wurden Versuche mit realen Textilproben und einem Keeper durchgeführt. Als Keeper wurde den Extrakten vor dem Einengen am Rotationsverdampfer 0,5 ml n-Nonan hinzugefügt. Beim Einengen der Textil-Extrakte zeigte sich, daß die Matrixbestandteile bei einem Volumen von unter 1 ml zu einer dickflüssigen, flockigen Probe führten, die in dieser Form weder weiter bearbeitet noch einer GC-MS-Analyse zugeführt werden konnten. Eine geeignete Aufreinigung der Extrakte, wie sie in den folgenden Kapiteln untersucht wird, mußte daher weiteren Versuchen vorangehen.

8.3. Versuche zur Aufreinigung der Textilextrakte

Die Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel machen deutlich, daß eine umfangreiche Aufreinigung der Textilextrakte durchgeführt werden muß. Der Einsatz von verschiedenen Aufreinigungsverfahren für die Pestizidanalytik wird in der Literatur oftmals im Zusammenhang mit speziellen Matrices, Substanzklassen oder nur ausgewählten Pestiziden beschrieben. Deshalb muß unter den bestehenden Aufreinigungsverfahren eine für die Pestizidanalytik in Textilien optimale Methode gefunden bzw. adaptiert werden. Dazu wurden im Folgenden Versuche mit der Säulenchromatographie (SC), der Flüssig-Flüssig-Extraktion, der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der Extraktion mittels konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen.

Die Aufreinigung mit Hilfe der SC an Adsorptionsmedien kann dabei als die klassische Aufreinigungsmethode bezeichnet werden. Hierbei sind die Eigenschaften der Analyten bezüglich der Wechselwirkungen mit den Adsorptionsmedien entscheidend. Auf die polaren Eigenschaften der Analyten ist die Aufreinigung der Textilextrakte durch stufenweise Flüssig-Flüssig-Extraktion mit unterschiedlich polaren Lösungsmitteln ausgerichtet. Die GPC als Aufreinigungsmethode stellt dagegen eine universelle Methode für die gesamte Bandbreite der Analyten dar, da hierbei die Wechselwirkungen der Analyten mit dem Gel aufgrund der Molekülgröße entscheidend sind. Die Extraktion der Textilextrakte mit konzentrierter Schwefelsäure, die durch ihre oxidative Wirkung die Matrix zerstört und diese der organischen Phase mit den Analyten entzieht, stellt ebenso eine universelle Methode dar.

Es müssen aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der Pestizide und der Inhaltsstoffe der Textilien auch Kombinationen der Aufreinigungsverfahren nebeneinander oder nacheinander in die Betrachtungen zur Aufreinigung von Textilextrakten einbezogen werden. Statt einer einzigen Aufreinigungsmethode für alle Pestizidgruppen ist eine Art modulares Aufreinigungssystem denkbar, in dem verschiedene Methoden zum Einsatz kommen.

8.3.1. Flüssig-Flüssig-Verteilung

BLAHA UND JACKSON (1985) beschreiben die stufenweise Anwendung von Extraktionsmitteln steigender Polarität innerhalb einer Flüssig-Flüssig-Extraktion eines wäßrigen Aceton-Extraktes aus Lebensmitteln. Durch das Ausschütteln des wässrigen Aceton-Extraktes mit steigend polaren Mischungen von Dichlormethan/Hexan sowie Dichlormethan/Aceton soll die Abtrennung der Matrixbestandteile bereits mit der ersten, relativ unpolaren Fraktion erreicht werden. Hierbei werden jedoch auch die verhältnismäßig unpolaren Chlororganischen-Pestizide extrahiert. Diese könnten anschließend über andere Aufreinigungsverfahren aufgearbeitet werden. Die nachfolgende Fraktion ist stärker polar und bei der dritten Fraktion sollen durch Zugabe von Natriumchlorid auch die stark polaren Organophosphor-Pestizide quantitativ extrahiert werden. Die Versuchsdurchführung wird im Anhang in Tabelle 12-3 nochmals detailliert beschrieben.

Für die Anwendung der Methode auf Textilien wurden die in Aceton vorliegenden Textilextrakte vor der Anwendung der Methode mit Wasser in ein Aceton-Wasser-Gemisch überführt und entsprechend aufgearbeitet. Aufgrund der Matrixeffekte in den Chromatogrammen der aufgearbeiteten Proben wurde deutlich, daß ein großer Teil der Matrix zwar in der ersten Fraktion erfaßt wurde, die beiden folgenden Fraktionen jedoch ebenfalls noch größere Mengen störende Matrixanteile enthielten. Versuche mit ausgewählten Pestiziden, die in einem Aceton-Wasser-Gemisch vorgelegt wurden zeigten weiterhin, daß auch relativ polare Organophosphor-Pestizide, teilweise mit der ersten Fraktion extrahiert wurden. Die Methode wurde aus diesem Grunde und aufgrund des fehlenden Aufreinigungseffekts nicht weiter eingesetzt.

8.3.2. Extraktion mit konzentrierter Schwefelsäure

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Extrakten mittels konzentrierter Schwefelsäure stellt eine "drastischere" Art der Aufreinigung dar. Hierbei kommt es zu oxidativen Reaktionen der Schwefelsäure mit der Matrix, wodurch vielfach schwefelsäurelösliche Fragmente entstehen, die von der organischen Phase in die schwefelsaure Phase übertreten und somit keine Matrixeffekte mehr bei der Analyse der organischen Phase mittels GC-MS erzeugen können.

Das Cleanup mit Schwefelsäure wird bei SPECHT UND TILLKES (1985) innerhalb einer mehrstufigen Aufreinigungsmethode von pestizidhaltigen Lebensmitteln, begrenzt auf zwei pestizidhaltige Fraktionen aus einer SC-Aufreinigung, angewendet. WOLFF UND EBING (1978) berichten im Zusammenhang mit dem Schwefelsäure-Cleanup bei Getreideextrakten von der fast vollständigen Zerstörung von Methoxychlor und Dieldrin. Für die Durchführung eigener Versuche wurden jeweils 500 µl Pestizid-Standard in Hexan mit 500 µl konzentrierter Schwefelsäure in ein Vial gegeben und drei Minuten intensiv geschüttelt. Anschließend wurde die Hexan-Phase mittels GC-MS analysiert. Durch die Versuche wurde nachgewiesen, daß auch Malathion und Parathion von der Zerstörung betroffen sind. Für endo-Heptachlorepoxyd und α -Endosulfan konnte ein teilweiser Abbau festgestellt werden.

Aus diesem Grunde wurde der Einfluß der Kontaktzeit ausgewählter Pestizide mit der Schwefelsäure in Bezug auf die Wiederfindung untersucht. Für die meisten dieser Pestizide hat die Kontaktzeit keinen signifikanten Einfluß. In Abbildung 12-2 im Anhang sind die Kontaktzeiten und Wiederfindungen der Pestizide dargestellt. Es wird deutlich, daß nur für endo-Heptachlorepoxyd und α -Endosulfan bei einer Verlängerung der Kontaktzeit von fünf auf 30 Minuten signifikant schlechtere Wiederfindungen erhalten werden. Daraus ergibt sich, daß entweder eine festgelegte reproduzierbare Kontaktzeit mit der Schwefelsäure, zum Beispiel durch Automatisierung, oder ein alternatives Aufreinigungsmodul für solche Pestizide verwendet werden muß.

In Abbildung 8-3 werden die Überlagerungsfälle vor und nach dem Cleanup für die einzelnen untersuchten Pestizide dargestellt. Vergleicht man die Summe aller Überlagerungen vor (234) und nach (171) der Aufreinigung, führt das Cleanup insgesamt

zu einer Verringerung der Überlagerungsfälle. Die Betrachtung der Abbildung 8-3 zeigt jedoch auch für einige Pestizide mehr Überlagerungsfälle nach dem Cleanup als vor dem Cleanup. Es wäre denkbar, daß höher molekulare Verbindungen der Matrix in Fragmente gespalten werden, die in der organischen Phase verbleiben und mit Massen im Bereich von 181 m/z bis 373 m/z (detektierte Massen: siehe Tabelle 12-5 im Anhang) die teilweise verstärkten Überlagerungen bei der späteren GC-MS-Analyse hervorrufen.

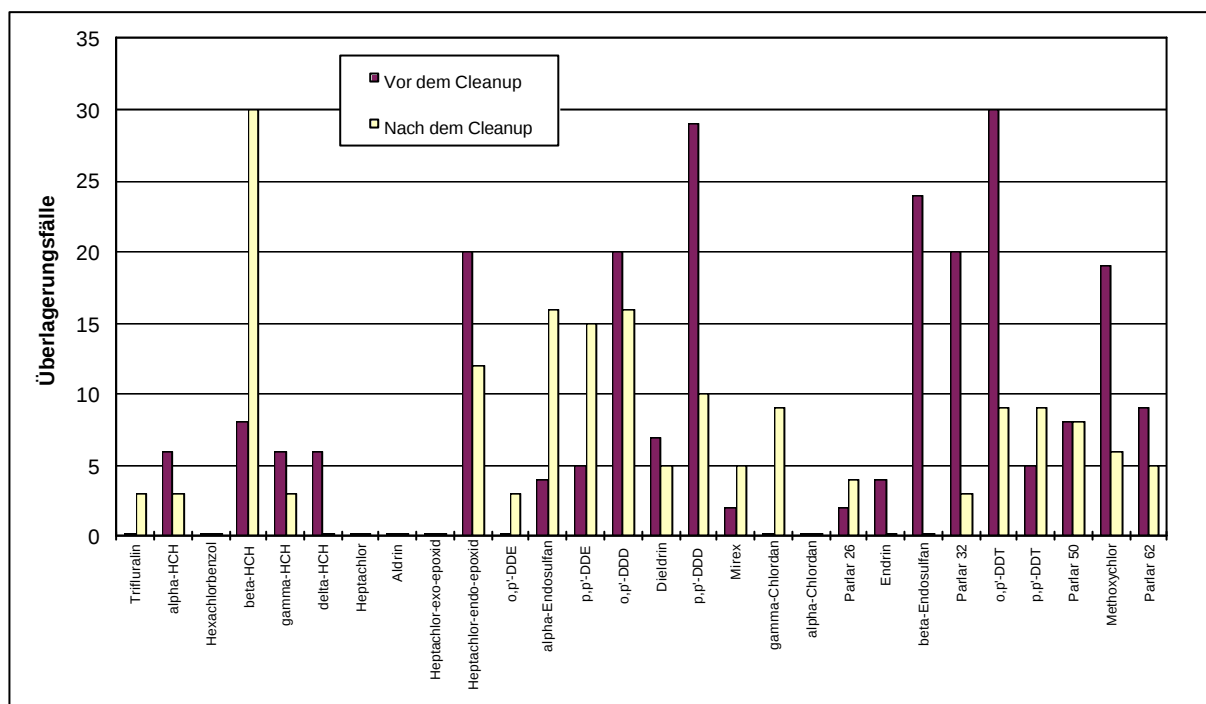


Abbildung 8-3: Anzahl an Überlagerungsfällen vor und nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels konzentrierter Schwefelsäure

8.3.3. Aufreinigung an saurem Kieselgel

Eine Alternative zur Probenaufreinigung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion durch konzentrierte Schwefelsäure stellt die SC-Aufreinigung mit schwefelsaurem Kieselgel dar. Diese Art der Aufreinigung wurde der EPA-METHODE 1613 (1991) und der ABFALL-KLÄRSCHLAMM-VERORDNUNG (1992) entnommen. Es wird hierbei u.a. mit einer Mehrfachsäule aus Schichten in der Reihenfolge: Silbernitrat-Kieselgel, Kieselgel, schwefelsaures Kieselgel, Kieselgel, schwefelsaures Kieselgel, Kieselgel und abschließend, am Boden der Säule, basischem Kieselgel, gearbeitet. Die Schichten

können je nach Beschaffenheit des Extraktes verstärkt bzw. zahlenmäßig erhöht werden.

In qualitativen Versuchen mit Textilextrakten zeigte eine Verfärbung der sauren Kieselgelschichten während der SC die Reaktion mit den Extrakten an. Es wurde festgestellt, daß bei einem Säulendurchmesser von 1 cm und einem Aufgabevolumen von 1 ml Extrakt (Herstellung wie in Kapitel 7.1. beschrieben) drei Schichten aus schwefelsaurem Kieselgel mit mindestens je 5 cm Höhe für eine Mehrfach-Säule benötigt werden. Geringere Schichthöhen zeigten teilweise Durchbrüche der Matrix. Als geeignetes Elutionsmittel wurde Hexan/Dichlormethan (1:1; V:V) gefunden. Die Beurteilung dieses Cleanup-Verfahrens mit Hilfe des Bewertungssystems aus Kapitel 7.5. ist im Vergleich zur Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels konzentrierter Schwefelsäure für einen Textilextrakt in Abbildung 8-4 dargestellt. Es sind bei der SC-Aufreinigung für die hier untersuchten Pestizide nur minimale Überlagerungen der Massenspuren durch die Matrix bei der GC-MS Analyse feststellbar. Die Präparation der Säule wird im Anhang in Tabelle 12-3 beschrieben.

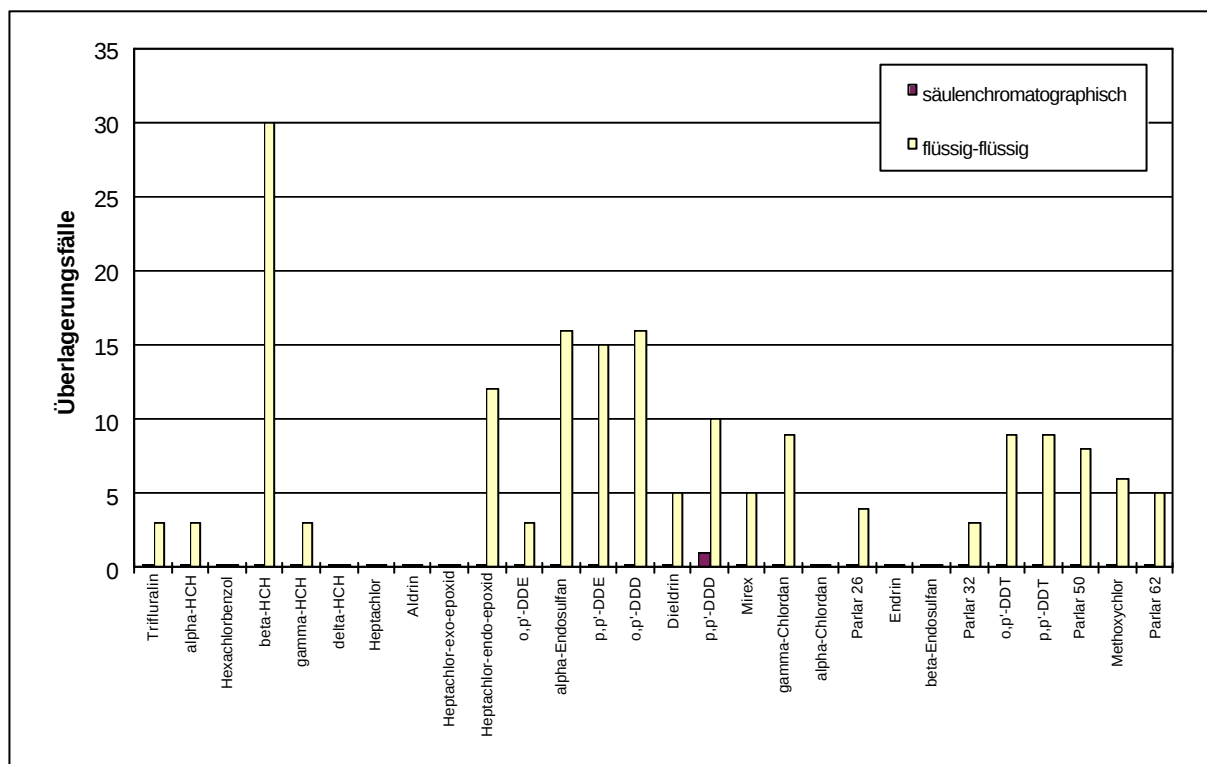


Abbildung 8-4: Vergleich der Überlagerungsfälle eines Textilextrakts nach einer Aufreinigung mittels konz. H₂SO₄ und schwefelsaurem Kieselgel

Durch die Aufreinigung mittels schwefelsaurem Kieselgel wird wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mittels konzentrierter Schwefelsäure ein Teil der Pestizide abgebaut. Diese Aufreinigungsmethode stellt dennoch ein sehr effizientes Modul für die Aufreinigung von Textilextrakten dar und ist der Aufreinigung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion deutlich überlegen. Der Einsatz dieser Aufreinigungsmethode wird in Kapitel 9 diskutiert, die entsprechenden Pestizide sind in Tabelle 12-5 im Anhang aufgeführt.

8.3.4. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC ist ein chromatographisches Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen nach ihrer Molekülgröße (sterisches Ausschlußprinzip) und damit in der Regel nach ihrem Molekulargewicht, so daß sie auf polare und unpolare Substanzen gleichermaßen angewendet werden kann. Die chromatographische Trennung erfolgt an einer stationären Phase aus organischen Substanzen, welche in der mobilen Phase quellen und das sogenannte Gel darstellen. Bringt man ein Substanzgemisch auf die Gelsäule, so wandern Moleküle, die größer sind als die größten Poren des Gels, an diesen vorbei und verlassen beim Eluieren als erste die Säule. Kleinere Moleküle können je nach ihrer Größe unterschiedlich tief in die Poren eindringen und dort stagnieren. Sie brauchen entsprechend länger, um die Säule wieder zu verlassen. Das Elutionsmittel hat bei der GPC lediglich die Aufgabe eines Lösungsmittels und soll eine Adsorption der Probenmoleküle an der Oberfläche des Trägermaterials verhindern. Als ein sehr schonendes und universell anwendbares Reinigungsverfahren hat sich die GPC auch in der Rückstandsanalytik von Pestiziden etabliert.

Nach Berichten in der Literatur wird zur Aufreinigung pestizidhaltiger Extrakte fast ausschließlich mit Bio Beads SX-2 oder SX-3 gearbeitet. Hierbei handelt es sich um ein granuliertes Polystyrolgel, welches mit 2 % bzw. 3 % Divinylbenzol quervernetzt ist. SPECHT UND TILLKES (1985) beispielsweise liefern für das System Bio Beads SX-3 und Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1, V:V) als Elutionsmittel eine umfangreiche Datensammlung mit den Elutionsvolumina zahlreicher Pestizide. Die Anwendung dieses Systems zur Aufreinigung reicht mit leichten Variationen von Fischextrakten bei STALLING ET AL. (1972) über speziell fetthaltige Extrakte bei HOPPER (1982) bis zu pflanzlichen Rohstoffen beispielsweise bei JOHNSON ET AL. (1976) und BEYER (1981).

Es wurden qualitative Versuche mit einem System nach den Angaben von SPECHT UND TILLKES (1985) durchgeführt (Säule H=40cm Bio Beads SX-3, D=2,5cm, Elutionsmittel Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1, V:V) 5ml/min). Durch die Aufgabe eines Pestizidstandards mit ausgewählten Pestiziden und anschließender Elution in 5ml-Fractionen konnten die pestizidhaltigen Fractionen auf einen Bereich von 95 - 175 ml festgelegt werden. Zum Regenerieren der Säule wurden 50 ml als Nachlauf verwendet, so daß insgesamt ein Elutionsvolumen von 225 ml pro Probe vorlag. Bei der Aufreinigung eines unbelasteten Textilextraktes mit dem vorliegenden System wurden die Fractionen von 0 - 95 ml sowie von 95 - 175 ml jeweils zusammengefaßt, auf 1 ml eingengt und mittels GC-MS analysiert. Da bei den Versuchen mit der GPC-Aufreinigung das Bewertungssystem aus Kapitel 7.5. noch nicht zur Verfügung stand, konnte lediglich ein qualitativer Vergleich der Chromatogramme der GC-MS-Analyse vorgenommen werden. Es konnte hierbei eine deutliche Abtrennung bzw. Minderung der Störpeaks durch die GPC-Aufreinigung festgestellt.

Aufgrund der Dauer und des hohen Elutionsvolumens erschien es sinnvoll, die obigen Aufreinigungsversuche mit einer kleineren Säule (Säule H=25cm Bio Beads SX-3, D=1cm, Elutionsmittel Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1, V:V), 3 ml/min) mit geringerem Lösungsmiteileinsatz zu wiederholen. Durch die Aufgabe eines Pestizidstandards mit ausgewählten Pestiziden und anschließender Elution in 1ml-Fractionen konnten die pestizidhaltigen Fractionen auf einen Bereich von 13 - 22 ml festgelegt werden. Mit dem Nachlauf zum Regenerieren der Säule ergab sich ein Elutionsmitteleinsatz für den gesamten Aufreinigungsschritt von 50 ml pro Probe. Bei der Aufreinigung eines unbelasteten Textilextrakts mit dem vorliegenden System wurden die Fractionen von 1 - 12 ml sowie von 13 - 22 ml jeweils zusammengefaßt, auf 1 ml eingengt und mittels GC-MS analysiert. Die SIM-Chromatogramme der zusammengefaßten Fractionen sind in Abbildung 8-5 parallel zueinander dargestellt. Da die Signalintensität für ein Chromatogramm in den negativen Bereich führt, ist durch die Art der parallelen Darstellung bedingt und hat für die Aussagekraft der Chromatogramme keine Bedeutung.

Obwohl es sich um einen unbelasteten Textilextrakt handelt, sind in beiden Chromatogrammen zahlreiche Signale vorhanden. Ohne im Einzelnen zu klären, welche Störsignale aus der Matrix die gleichen Retentionszeiten der Pestizide aufweisen,

zeigt ein qualitativer Vergleich der beiden Chromatogramme in Abbildung 8-5, daß das Chromatogramm für die Fraktionen 13-22 ml eine starke Verminderung von Störpeaks sowie eine niedrigere Basislinie aufweist. Es ist somit bei dieser qualitativen Betrachtung ein Aufreinigungseffekt durch die GPC gegeben.

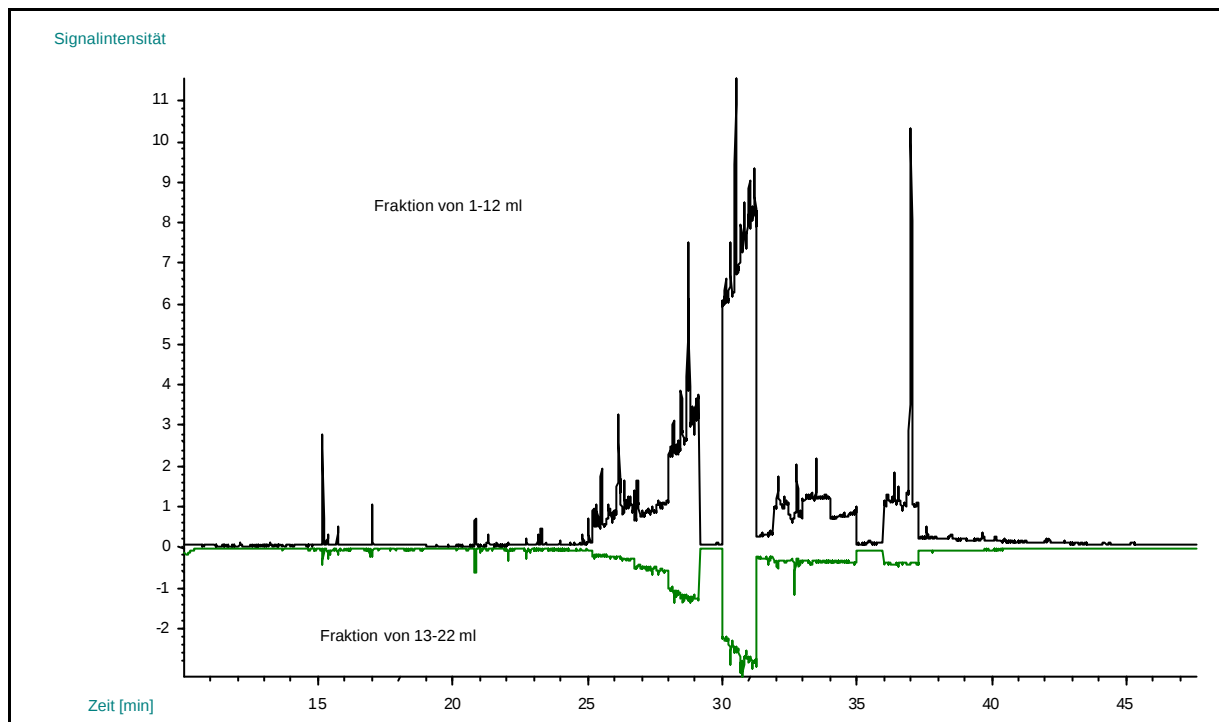


Abbildung 8-5: SIM-Chromatogramme eines unbelasteten Textilextraktes nach der GPC für die jeweils vereinigten Fraktionen 1-12 und 13-22

Durch Variation der Elutionsmittel und Elutionsgeschwindigkeit wurden Versuche unternommen, die Matrixbestandteile von den pestizidhaltigen Fraktionen vollständig abzutrennen. Eine bessere Abtrennung bewirkte jedoch weder das von AULT ET AL. (1979) vorgeschlagene Elutionsmittel Dichlormethan/Cyclohexan (15:85, V:V) noch das bei FUCHSBICHLER (1979) eingesetzte Gemisch Toluol/Essigsäureethylester (1:3, V:V). Auch der Einsatz von unvermischten Elutionsmitteln wie es bei STALLING ET AL. (1972) berichtet wird, führte mit Cyclohexan oder Essigsäureethylester zu keinen Verbesserungen. Änderungen der Elutionsgeschwindigkeit wirkten sich ebenfalls nicht positiv aus, so daß für das oben beschriebene GPC-System die Elutionsgeschwindigkeit von 3 ml/min und das Elutionsmittel Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:1, V:V) als optimal angesehen werden konnten.

Für Versuche mit einem alternativen GPC-System wurde Sephadex LH 20 herangezogen. Bei Sephadex handelt es sich um ein Dextrangel, welches durch Epichlorhydrin oder ähnlichen Agentien quervernetzt und somit unlöslich wird. Es dient zum Aufbau eines Trennsystems mit hydrophilen, polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen.

Der Einsatz von Sephadex LH 20 wird speziell im Zusammenhang mit der Aufreinigung von pflanzlichen Extrakten von WOLFF UND EBING (1978) beschrieben und für zahlreiche Pestizide werden von PFLUGMACHER UND EBING (1977) Elutionsvolumina angegeben. Das Sephadex LH 20 ist für die Aufreinigung von Textilextrakten aus Baumwolltextilien von Interesse, da es sich bei Baumwolle ebenfalls um einen pflanzlichen Rohstoff handelt, auch wenn dieser einen textilen Fertigungsprozeß durchlaufen hat.

Für das GPC-System Sephadex LH 20 wurden Versuche analog zu denen am Bio Beads SX3 durchgeführt (Säule H=25cm Sephadex LH20, D=1cm, Elutionsmittel Ethanol, 1,5ml/min). Eine deutliche Abtrennung bzw. Minderung der Störpeaks wie bei den Versuchen mit Bio Beads SX3 war nicht gegeben. Als nachteilig erwiesen sich weiterhin geringere Fließgeschwindigkeiten mit unter 1 ml/min bei gleichzeitig doppelt so großen Elutionsvolumina. Das Elutionsmittel Ethanol macht einen zusätzlichen Lösungsmittelwechsel bei der Probenvorbereitung nötig und kann dadurch Verluste der Analyten zur Folge haben. Das Gel Sephadex LH 20 stellt daher keine Alternative zu Bio Beads SX3 für die GPC dar und wurde nicht für weitere Versuche herangezogen.

Mit Hilfe eines Cleanup XL Systems der Firma Abimed mit automatischem Fraktionssammler, HPLC-Pumpe und einer Säule mit verstellbaren Einschüben zur Fixierung der Gelbetthöhe der Firma Omnifit (D=1 cm, L=50 cm) konnte die exakte Reproduzierbarkeit bezüglich der konstanten Fließgeschwindigkeit des Eluenten und der Fraktionierung des Eluates im Gegensatz zu den vorher manuell durchgeführten Versuchen erreicht werden. Die Aufreinigung zahlreicher realer Textilextrakte unter diesen optimierten Bedingungen führte hinsichtlich der Effektivität der Abtrennung von Begleitsubstanzen von den für die Pestizide relevanten Fraktionen zu dem Ergebnis, daß der aufreinigende Effekt durch die GPC für die meisten Proben wesent-

lich geringer war, als anhand der manuell durchgeführten Vorversuche mit unbelasteten Textilextrakten zu erwarten gewesen wäre.

Die GPC erweist sich daher für eine umfassende Aufreinigung von Textilextrakten als ungeeignet und wird im Folgenden nicht eingesetzt.

8.3.5. Adsorptionschromatographie

Die Abtrennung der Matrixbestandteile eines Extraktes von den Analyten mittels Adsorbentien in Form der SC spielt in der Pestizidanalytik eine wichtige Rolle. Häufig wird hierfür der Einsatz von Florisil als Adsorbens in der Literatur beschrieben. Es handelt sich um ein synthetisches Magnesiumsilikat großer Oberfläche mit Korngrößen von 150 bis 250 µm (60 bis 100 mesh). Für die Anwendung der SC mit Florisil in der Pestizidanalytik von Lebensmitteln existieren umfangreiche Datensammlungen, wie sie beispielsweise bei WOOD (1969), THIER (1972) oder MCMAHON & BURKE (1978) aufgeführt sind. Die Schwierigkeit der Aufreinigung von Pestiziden an Adsorptionsmedien liegt in deren sehr unterschiedlichen Polarität. Aus diesem Grunde sind die Methoden der oben angeführten Datensammlungen teilweise auf die weniger polaren Pestizide beschränkt, teilweise bedienen sie sich mehrerer Elutionsmittelgemische und führen zu einer Fraktionierung während der Aufreinigung. Dennoch erschienen Versuche mit dieser Art des Cleanups sinnvoll, da zum einen nur wenig Kenntnisse über das Verhalten von Textilmatrix bei der Aufarbeitung an Florisil bestehen und zum anderen ein Cleanup für eine beschränkte Gruppe von Pestiziden neben anderen Aufreinigungsmethoden denkbar wäre.

Die im Folgenden in dieser Arbeit angeführten Adsorbentien werden, falls nicht anders angegeben, in Form von Einmalsäulen verwendet. Kombinierte Phasen werden durch Schichten des Säulenmaterials der entsprechenden Säulen hergestellt. Detaillierte Angaben zu den verwendeten Einmalsäulen werden in Tabelle 12-3 im Anhang gegeben.

Aufgrund von Untersuchungen durch ENDE ET AL. (1980), die Verunreinigungen aus Fertigsäulen beschreiben, sollten die verwendeten Säulen der Firma Baker auf derartige Verunreinigungen überprüft werden. Es wurde festgestellt, daß die verwendete

ten Säulen ebenfalls Blindwerte erzeugten. Nach vorherigem Spülen der Säulen mit 10 ml Toluol, Aceton oder Ethylacetat waren Blindwerte nicht mehr feststellbar. Die Säulen wurden aus diesem Grund zunächst einem Reinigungsschritt unterzogen und dann mit dem betreffenden Elutionsmittel konditioniert. Anschließend wurde 0,5 ml des Textilextraktes auf die Säule gegeben und nach dem Einsinken entsprechend eluiert. Erste Versuche wurden mit 1g-Florisil-Einmalsäulen durchgeführt. Auf die definierte Einstellung der Aktivität des Florisils, wie es z.B. bei STIVJE UND THIER (1976) beschrieben wird, wurde verzichtet. Hierbei werden durch den Zusatz einer definierten Menge Wasser die polaren Stellen des vorher ausgeheizten Adsorbens zum Teil blockiert und seine Aktivität dadurch definiert herabgesetzt. Aus diesem Grunde wurden für die Versuche grundsätzlich nur Säulen aus einer Charge verwendet, um die Ergebnisse der durchgeführten Versuche vergleichen zu können.

Zur Ermittlung des Elutionsvolumens für die Säule wurde ein Pestizidstandard aus ausgewählten Pestiziden in 1 ml-Schritten mit den unten aufgeführten Elutionsmitteln eluiert. Es konnte gezeigt werden, daß ein Elutionsvolumen von 10 ml das vollständige Eluieren der Pestizide sicherstellt. Eine Fraktionierung der Pestizide während der SC-Aufreinigung wurde zu diesem Zeitpunkt der Arbeit nicht angestrebt, da das Ziel darin bestand, die gesamten Pestizide in einem Schritt von den Matrixbestandteilen zu trennen. Wurden mehrere Elutionsschritte innerhalb eines Cleanups in der oben angeführten Literatur angegeben, wurde daher nur das Elutionsmittel gewählt, durch das eine vollständige Elution aller Pestizide erreicht werden konnte.

Die Aufreinigung von Textilextrakten an Florisil wurde in der oben beschriebenen Weise mit den Elutionsmittelgemischen Petrolether/Diethylether (70:30; V:V), Petrolether/Dichlormethan (80:20; V:V) und Hexan/Ethylacetat (70:30; V:V) durchgeführt. Bei der qualitativen Beurteilung der GC-MS-Analysen dieser Eluate wurde festgestellt, daß nur eine minimale Aufreinigung durch diese Form des Cleanups erreicht wird. Für eine Verbesserung der Aufreinigung wurde die Florisilmenge auf 6 g erhöht und eine Glassäule mit Florisil befüllt (Höhe=8cm, d=1cm). Das Elutionsvolumen von 100 ml wurde, wie bei den 1 g-Florisil-Fertigsäulen beschrieben, mit Hilfe eines Pestizidstandards aus ausgewählten Pestiziden bestimmt. Auch bei diesen Versuchen konnte eine zufriedenstellende Trennung der Pestizide und der Matrixbestandteile nicht erreicht werden.

Eine Erklärung dafür liefern VERSINO ET AL. (1971), die mehrere in der Pestizidanalytik eingesetzte Adsorptionsmedien und die mit ihnen benutzten Lösungsmittelsysteme verglichen und beschrieben haben. Der Aufreinigungseffekt bleibt aus, da für eine ausreichende Elution der Pestizide die Bedingungen so gewählt werden müssen, daß grundsätzlich Begleitsubstanzen coeluiert werden.

Weder der Einsatz von Einmalsäulen, die Kieselgel, Styrol-Divenyl-Benzol (SDB), eine kombinierte Phase aus Cyanopropyl- und RP₁₈-Material als Adsorbens enthielten, wie es bei NORDMEYER UND THIER (1997) als Ersatz für einen dichlormethanhaltigen Verteilungsschritt beschrieben wird, noch die beiden Phasen Cyanopropyl und RP₁₈ separat zeigten als Adsorptionsmedien bei qualitativen Aufreinigungsversuchen eines Textilextrakts in der oben beschriebenen Form einen signifikanten Aufreinigungseffekt.

Die Versuche machen deutlich, daß eine universelle SC-Aufreinigung in einem Schritt für die vorliegende Matrix und die ausgewählten Pestizide nicht durchführbar ist. Die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Pestizide sind zu unterschiedlich, so daß zunächst die Fraktionierung der Pestizide vorgenommen und anschließend die SC-Aufreinigung weiter angepaßt werden mußte.

8.3.6. Extraktteilung durch Fraktionierung

Die modulare Aufreinigung von Textilextrakten ist bereits in der Einleitung von Kapitel 8.3. erwähnt worden. Die Anwendung unterschiedlicher Aufreinigungsverfahren ist sowohl für Teile eines Extraktes denkbar als auch für die Fraktionen eines Extraktes nach einem Fraktionierungsschritt. Bei der Fraktionierung werden zwei Effekte genutzt. Zum einen erfolgt bei der Fraktionierung eine Verdünnung der Matrix über alle Fraktionen, während die Konzentrationen der Pestizide in der jeweiligen Fraktion erhalten bleiben. Zum anderen werden Pestizide mit ähnlichen polaren Eigenschaften in der jeweiligen Fraktion vereinigt und können auf diese Weise einer gezielten Anwendung weiterer Aufreinigungsverfahren, wie der SC-Aufreinigung, unterworfen werden. Störkomponenten mit ähnlichen polaren Eigenschaften werden dabei ebenfalls in die betreffenden Fraktionen eluiert.

Für die Fraktionierung von Pestiziden an Kieselgel liegen mit den Arbeiten von SPECHT (1987), die mit der Bezeichnung S19 in der Methodensammlung der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG aufgenommen wurde, oder STEINWANDTER (1980) zahlreiche Elutionsdaten vor. Aus diesem Grunde wurden Versuche zur Fraktionierung einer Standardlösung von ausgewählten Pestiziden in Anlehnung an die DFG S19 Multimethode durchgeführt. Abweichend von der DFG S19, bei der eine 1g-Kieselgelsäule (mit 1,5 % Wasser deaktiviert) für die Fraktionierung eingesetzt wird, wurden Kieselgel-Einmalsäulen der Firma Baker (6 ml, 1g) verwendet, die nicht konditioniert waren. Es wurden nach einem Reinigungsschritt und Aufgabe von 1 ml Standardlösung mit jeweils 8 ml Toluol/Hexan (35:65; V:V), Toluol, Aceton/Toluol (5:95; V:V), Aceton/Toluol (20:80; V:V) und Aceton fünf Fraktionen erhalten, wobei die ausgewählten Pestizide bereits in den ersten drei Fraktionen vollständig eluiert werden konnten. Es konnten die Angaben der DFG S19 Methode bezüglich der Fraktionierung der ausgewählten Pestizide nachvollzogen werden.

Der Einsatz der Einmalsäulen war ebenfalls für die Verwendung eines automatischen Probensamplers notwendig (Firma Abimed Gilson, Aspec XL mit Syringe Pump 402). Das Gerät ist speziell für die Form und Größe der verwendeten Einmalsäulen konzipiert und führt die Fraktionierungs- und Cleanupschritte an den Säulen automatisch durch. Die Automatisierung der Kieselgelfraktionierung bedeutet zum einen ein rationelleres Arbeiten, da die Aufarbeitung von Proben auch über Nacht durchgeführt werden kann, zum anderen sind die Arbeitsabläufe des automatischen Probensamplers reproduzierbarer als von Hand durchgeführte Fraktionierungen. Somit ist auch die Bestimmung von Wiederfindungen und Fraktionierungsdaten der betreffenden Substanzen reproduzierbar. Es wurde ein Programm für den Probensampler entwickelt, das die Arbeiten mit der Kieselgel-Einmalsäule nach der DFG S19 Methode durchführt.

Da die Programmierung des Probensamplers die unterschiedlichen Verhaltensweisen der Textilextrakte, wie zum Beispiel die Zeit bis zum vollständigen Einsinken des aufgegebenen Extraktes in das Kieselgel, nicht berücksichtigen kann, wurden die einzelnen Schritte so programmiert, daß die jeweilige Aktion, wie das Einsinken des Extraktes oder das jeweilige Eluieren für alle Arten von Textilextrakten, sichergestellt war. Die vorangestellten Spül- und Konditionierungsschritte für die Einmalsäulen

konnten exakt eingestellt werden. Aus diesem Grund war es von Interesse, ob sich die Wiederfindungen der Pestizide durch das Trockenlaufen der Säulenpackung zwischen den einzelnen Elutionsschritten verringern. Nach Herstellerangaben ist die Aufgabe des Extrakts auf die „nasse“ Säulenpackung entscheidend, während ein Trockenlaufen zwischen den sich anschließenden einzelnen Elutionsschritten unkritisch ist. Eigene Versuche mit einer Standardlösung von ausgewählten Pestiziden konnten dies bestätigen. In Abbildung 8-6 sind die Wiederfindungen der Pestizide mit und ohne Trockenlaufen der Säulenpackung dargestellt. Man erkennt keine signifikant höheren Wiederfindungen bei einer der beiden Versuchsreihen.

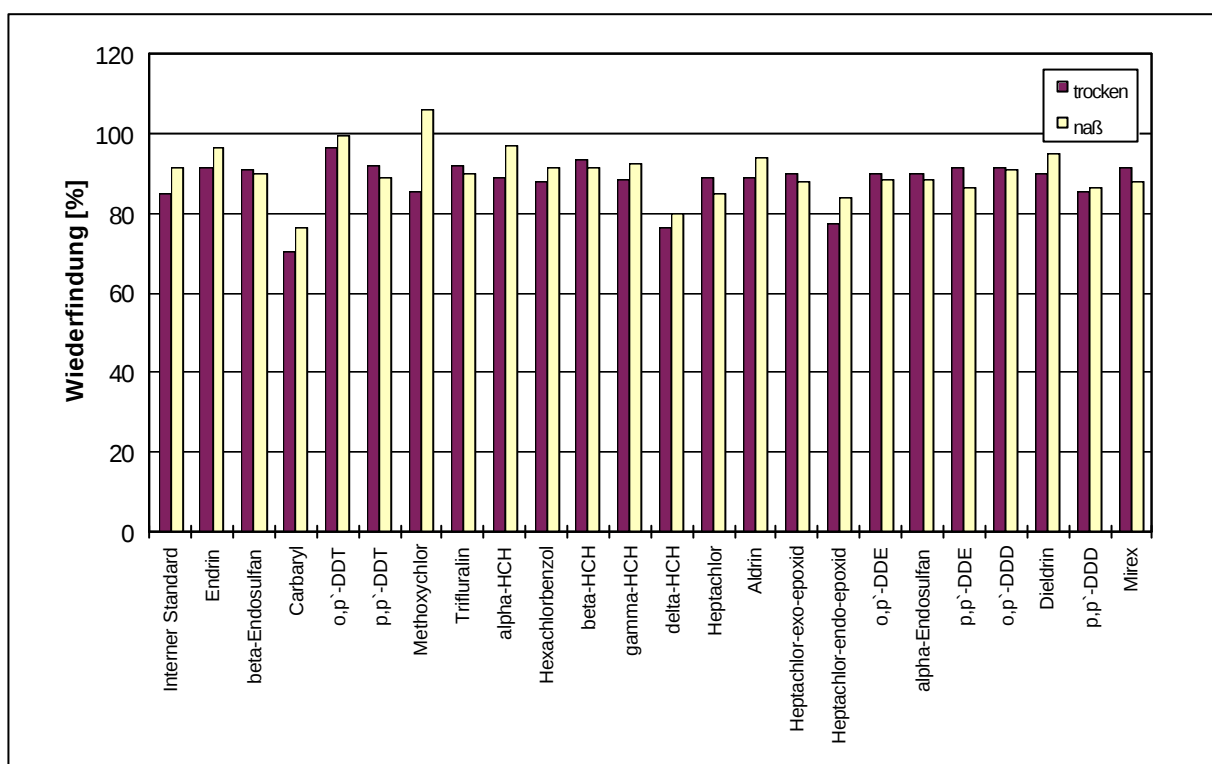


Abbildung 8-6: Wiederfindungen von Pestiziden mit und ohne Trockenlaufen der Kieselgel-Säule zwischen den Elutionsschritten

Ein weiterer wichtiger Aspekt neben der Aufreinigung der Textilextrakte war die Verbesserung der Nachweisgrenzen der zu analysierenden Pestizide. Da das Aufkonzentrieren des Textilextraktes, wie in Kapitel 8.2. diskutiert, nicht unbegrenzt möglich ist und ein Teil des Extraktes auch für weitere Aufreinigungsmodule benötigt wird, ist ein Extraktvolumen von 5 ml als vorgegebene Größe anzusehen. Es wurden daher Fraktionierungen mit 2 ml statt 1 ml Aufgabevolumen einer Standardlösung von aus-

gewählten Pestiziden durchgeführt. Die Menge des Adsorbens und der Elutionsvolumina wurden entsprechend der DFG S19 Methode beibehalten. Bei der Aufgabe von 2 ml Standardlösung konnten im Vergleich zu der vorhergehenden Versuchsdurchführung mit 1 ml Standardlösung keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Wiederfindungen beobachtet werden. Ein verfrühtes Eluieren oder ein Verschleppen von Pestiziden in spätere Fraktionen konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die 2 ml-Aufgabe kann somit zur Steigerung der Nachweisgrenzen herangezogen werden.

Damit schien die Möglichkeit der Automatisierung der Fraktionierung der zu analysierenden Pestiziden an Kieselgel gegeben zu sein und die folgenden Versuche wurden mit Hilfe des automatischen Probensamplers durchgeführt. Die Programmschritte zur automatischen Fraktionierung sind in Tabelle 12-2 im Anhang zusammengefaßt.

Die automatische Fraktionierung wurde für alle in den Tabellen 12-6 bis 12-11 im Anhang aufgeführten Pestizide entsprechend untersucht, wobei zusammen mit der Waschfraktion, abweichend von den obigen Versuchen mit ausgewählten Pestiziden, insgesamt sechs Fraktionen ermittelt wurden, in die die Pestizide eluieren. Es ergaben sich zum Teil Differenzen zwischen Literaturwerten und den ermittelten Werten für die Fraktionierung. Diese Differenzen könnte darauf zurückzuführen sein, daß in der DFG S19 Methode mit 1,5 % Wasser deaktiviertes Kieselgel für die Fraktionierung verwendet wird, während die Einmalkartuschen der Firma Baker nicht konditioniertes Kieselgel enthalten. Da jedoch nur die reproduzierbare Fraktionierung der Substanzen relevant ist, konnte auf die Deaktivierung verzichtet werden, sofern für alle folgenden Versuche Einmalkartuschen aus der gleichen Produktionscharge verwendet wurden. Dadurch sind bei allen Versuchen identische Eigenschaften des Kieselgels gegeben. Die ermittelten Elutionsparameter der Methode müssen für die jeweilige Charge Einmalsäulen neu angepaßt werden.

Die Einteilung der Pestizide in die verschiedenen Fraktionen geht aus den Tabellen 12-6 bis 12-11 im Anhang hervor. Eine Beschreibung des gesamten Ablaufes der Aufreinigung, der eingesetzten Elutionsmittel usw. wird zusammenfassend in Kapitel 9.2. gegeben.

8.3.7. Aufreinigung der Fraktionen

Zu Beginn des vorherigen Kapitels 8.3.6. wird eine Fraktionierung von ausgewählten Pestiziden in drei Fraktionen beschrieben. Parallel zu den weiteren dort beschriebenen Versuchen zur Fraktionierung, wurden verschiedene Adsorbentien für das SC-Cleanup der drei Fraktionen untersucht. Entsprechende Erfahrungen wurden bereits im Kapitel 8.3.5. gesammelt. Nach der Aufgabe auf das entsprechende Säulenmaterial sollen die Störkomponenten durch ein geeignetes Lösungsmittel eluiert werden und die Pestizide auf der Säule verbleiben, um anschließend, von den Störkomponenten befreit, ebenfalls eluiert zu werden. Da die Fraktionen entsprechend der im vorherigen Kapitel 8.3.6. verwendeten Elutionsmittel nach dem Einengen in Toluol vorlagen, wurden die Pestizide nach der Aufgabe auf das Säulenmaterial teilweise im ersten Elutionsschritt wieder eluiert. Um diesen „Durchbruch“ der Pestizide durch das Adsorbens zu verhindern, muß der Textilextrakt in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen. Es wurde daher ein Lösungsmittelwechsel zu Nonan vorgenommen.

Die Auswahl des Adsorbens und des Elutionsmittels wurde anhand eines Standards der Pestizide der jeweiligen Fraktion durchgeführt, die in Nonan auf das jeweilige Säulenmaterial gegeben wurden. Im ersten Elutionsschritt sollen die Pestizide auf dem Adsorbens verbleiben, um so vorhandene Störkomponenten zu entfernen. Im zweiten Schritt soll dann die Elution der Pestizide erfolgen. Die Versuche wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln und zur Ermittlung der Elutionsmittelvolumina in 1 ml-Schritten durchgeführt. Dadurch konnten die im Folgenden aufgeführten Kombinationen von Festphasen und Lösungsmitteln bestimmt werden, die eine selektive Elution von eventuellen Störkomponenten neben den Pestiziden ermöglichen.

Für die Fraktion 1 konnte mit SDB-Florisil-SDB eine kombinierte Phase als geeignet bestimmt werden. Die Störsubstanzen werden mit n-Hexan eluiert, die Pestizide mit Ethylacetat.

Für die Fraktion 2 wurde Florisil als die am besten geeignete Phase bestimmt. Die Störsubstanzen werden mit n-Hexan eluiert, die Pestizide mit Ethylacetat.

Für die Fraktion 3 konnte lediglich für das Pestizid Carbaryl SDB als eine geeignete Phase gefunden werden. Die Störsubstanzen werden mit n-Hexan oder Cyclohexan eluiert, das Pestizid mit Ethylacetat.

Anschließend mußten die ermittelten SC-Cleanups auf ihre Wirkung bei der Aufreinigung von Textilextrakten hin überprüft werden. Die einzelnen Schritte der Aufreinigung sind für die ausgewählten Pestizide mit dem in Kapitel 7.5. beschriebenen Bewertungssystem untersucht worden. Die in Tabelle 8-2 dargestellten Ergebnisse lassen erkennen, daß das SC-Cleanup nach der Kieselgelfraktionierung die Überlagerungsfälle deutlich vermindert, so daß von den insgesamt 139 Überlagerungsfällen des Extrakts ohne Cleanup nach der Fraktionierung und dem SC-Cleanup nur noch 39 ermittelt werden konnten. Im mittleren Teil der Tabelle sind die unaufgereinigten Fraktionen den Fraktionen mit einem SC-Cleanup jeweils für einen direkten Vergleich gegenübergestellt.

Tabelle 8-2: Bewertung des SC-Cleanups der Eluate aus der Fraktionierung eines Textilextrakts an Kieselgel

Ausgangswerte			Überlagerungsfälle vor und nach dem SC-Cleanup						Mögliche Querkontaminationen nach dem SC-Cleanup		
Komponenten	m/z	Ohne Cleanup	Kieselgel Fraktion 1	Fraktion 1 + SC	Kieselgel Fraktion 2	Fraktion 2 + SC	Kieselgel Fraktion 3	Fraktion 3 + SC	Fraktion 1 + SC	Fraktion 2 + SC	Fraktion 3 + SC
Carbaryl	144	9					9	6	9	3	6
	115	9					9	8	9	7	8
	116	9					9	7	9	8	7
Captan	151	3					3	1	0	1	1
	79	6					6	0	1	1	0
	80	3					3	0	0	0	0
Trifluralin	306	0	0	0					0	0	0
	264	5	0	0					0	0	1
	290	0	0	0					0	0	0
endo-Heptachlor epoxid	183	7	3	4					4	0	1
	185	2	2	0					0	0	0
	81	5	5	4					4	2	6
α-Endosulfan	241	9	2	1					1	3	7
	265	6	2	0					0	4	4
	263	8	7	5					5	8	7
Dieldrin	279	9	0	0					0	1	1
	263	0	1	1					1	1	1
	81	9	0	0					0	1	2
Endrin	263	7	0	0					0	0	0
	265	8	1	0					0	0	2
	261	2	0	0					0	0	0
β-Endosulfan	267	6			1	1			2	1	2
	277	0			0	0			0	0	0
	339	2			0	0			0	0	0
Methoxychlor	227	8			0	0			9	0	1
	226	7			2	1			9	1	1
Gesamtsumme		139	23	15	3	2	39	22	63	42	58

Zur Überprüfung, ob die Eluate nach der Aufreinigung wieder vereinigt werden können, wurde die Bewertung der Überlagerungsfälle in jeder Fraktion auch für die Pestizide der anderen Fraktionen durchgeführt. So konnten Überlagerungsfälle in den Fraktionen ermittelt werden, die zwar für die dort aufgereinigten Pestizide nicht relevant waren, bei einer Vereinigung mit einer anderen Fraktion aber zu Überlagerungen führen könnten. Die Werte sind in Tabelle 8-2 im rechten Teil zusammengefaßt und zeigen, daß die Analyse der Eluate mittels GC-MS getrennt erfolgen muß.

Die Anwendung des SC-Cleanups auf alle in Kapitel 8.3.6. untersuchten Pestizide machte eine Anpassung des SC-Cleanups für die dort vorliegenden sechs Fraktionen notwendig. Für die Fraktionen 1-4 wurde die Kombinationssäule SDB-Florisil-SDB als geeignet ermittelt, für die Fraktionen fünf und sechs entsprechend die SDB-Phase. Die Störsubstanzen wurden bei allen Phasen mit n-Hexan, die Pestizide anschließend mit Ethylacetat eluiert. Das Eluat wurde auf 1ml am Rotationsverdampfer und anschließend im Mikro-Vial unter einem schwachem Stickstoffstrom auf 20 µl eingengt und der GC-MS Analyse zugeführt. Um Schwankungen des Endvolumens korrigieren zu können, wurde dem Eluat vor dem letzten Einengungsschritt der Standard 4,4'-Dibromoctafluorbiphenyl (DBOB) zugesetzt. Die Anpassung der Elutionsvolumina sowie der genaue Ablauf des Cleanups wird in Kapitel 9.2., Probenvorbereitung, zusammenfassend beschrieben.

Das Bewertungssystem für Überlagerungsfälle (siehe Kapitel 7.5.) wurde für das SC-Cleanup der Fraktionen nicht durchgeführt, da die stark aufkonzentrierten Eluate nicht mit den ursprünglichen Textilextrakten vergleichbar sind. Durch die hohe Konzentration werden Überlagerungsfälle erfaßt, die bei den ursprünglichen Extrakten nicht detektierbar waren. Bei der qualitativen Betrachtung der Chromatogramme der aufkonzentrierten Eluate wurden jedoch auch nach dem SC-Cleanup weiterhin Überlagerungsfälle gefunden, was zunächst auf eine ungenügende Aufreinigung hindeuten scheint.

Berücksichtigt man jedoch die Schwierigkeiten, die in Kapitel 8.2. bei dem Einengen von 5 ml Textilextrakt auf ein Volumen von 1 ml beschrieben wurden, so zeigt das erfolgreiche Einengen von ursprünglich 2 ml Probenvolumen auf 20 µl Endvolumen die Effektivität der Aufreinigung durch eine Fraktionierung, verbunden mit einer an-

schließenden SC-Aufreinigung. Das Aufkonzentrieren einer Probe um den Faktor 100 senkt einerseits die Nachweisgrenzen der untersuchten Substanzen erheblich, erhöht jedoch andererseits auch die Konzentration der Störkomponenten, die vor dem Aufkonzentrieren so gering war, daß sie nicht detektiert wurden. Die Auswertung von Analysen wird in Kapitel 9 auch in Hinblick auf mögliche Überlagerungseffekte diskutiert.

9. Ergebnisse und Diskussion

9.1. Das analytische System

Das folgende Kapitel über das analytische System beschreibt zusammenfassend die Ergebnisse, die anhand der Versuche in Kapitel 7 gewonnen werden. Es konnte eine Adaption des analytischen Systems für die Bestimmung von Pestiziden in einer komplexen Textilmatrix vorgenommen werden. Die Methodenparameter der GC-MS-ECD-Analysen, die sich durch die Probenvorbereitung ergeben, sind in Tabelle 12-2 im Anhang aufgeführt. Dieses gilt ebenso für die HPLC-MS Methodenparameter.

9.1.1. Injektionssystem des GC

Aufgrund starker Adsorptionerscheinungen nach bereits sehr wenigen Analysen konnte die Cool-On-Column-Technik nicht als Alternative zur Probenaufgabe in einen beheizten Injektorblock verwendet werden. Die Probenaufgabe mittels beheiztem Injektorblock und einseitig verjüngtem Glasliner mit Glaswollepfropfen zeigte auch bei großen Probenzahlen wesentlich geringere Adsorptionseffekte als die Cool-On-Column-Technik. Durch die Verwendung eines silanisierten Glasliners konnten diese annähernd vollständig unterbunden werden. Für die Pestizide Carbaryl und Captafol wurden reproduzierbare und eindeutige Zersetzungsprodukte gefunden, so daß diese stellvertretend für die Ausgangssubstanzen detektiert wurden. Für die Absicherung eines positiven Befundes dieser beiden Pestizide ist daher die Analyse der betreffenden Probe mittels Cool-On-Column-Technik bzw. HPLC-MS notwendig.

Die Aufgabe der Probe auf die Kapillarsäule des GC erfolgt im Splitlessbetrieb. Hierbei ist zu beachten, daß die Dauer des Splitlessbetriebes dem Trägergasfluß angepaßt werden muß (abhängig von der Kapillarsäule), um das gesamte Volumen der injizierten und im Glasliner verdampften Probe auf den Kapillarsäulenanfang zu kondensieren. Hierfür wird die Starttemperatur des GC mindestens 10°C unterhalb des Siedepunktes des eingespritzten Lösungsmittels gewählt. Die Probe wird dadurch am Anfang der Kapillarsäule fokussiert und eine enge Startfront der Substanzen erhalten. Es wurden beim Betrieb des GC mit zwei identischen Kapillarsäulen 2 µl Probe (in Hexan) injiziert, was bei 250°C Injektortemperatur einem ungefähren Gasvolumen

von 390 µl entspricht. Das Volumen des einseitig verjüngten Glasliners beträgt 900 µl.

9.1.2. Kapillarsäule

Die mit den Kapillarsäulen in Kapitel 7 durchgeführten Versuche (Kombinationen von Säulen unterschiedlicher stationärer Phasen) zeigten nach ersten positiven Ansätzen bezüglich der Überlagerung durch Matrixeffekte, daß die Langzeitstabilität der kombinierten Säulen nicht gegeben war. Aus diesem Grund wurde die HP-5-MS 50m (5% diphenyl - 95% dimethyl polysiloxan) der Firma HP weiterhin eingesetzt. Auf eine ausgedehnte Permutation zahlreicher Kapillarsäulen verschiedener Hersteller und stationärer Phasen wurde verzichtet. Zum einen wird die Möglichkeit, mittels einer geeigneten Kapillarsäulenwahl auf die Matrixeffekte von Textilproben einzuwirken, als begrenzt eingeschätzt, zum anderen lag der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Aufarbeitung von Textilproben für die Bestimmung von Pestiziden.

Der Einsatz von zwei parallelen Kapillarsäulen in einem analytischen System wurde für die Verwendung zweier paralleler Detektoren (MS und ECD) notwendig. Es wurden identische HP-5-MS Säulen verwendet. Die Teilung der injizierten Probe auf die Säulen erfolgte durch einen Y-Splitter. Die Verbindung zwischen Injektorblock und Y-Splitter wurde mittels einer unbelegten deaktivierten Vorsäule der Firma Analyt hergestellt. Versuche zeigten, daß die Vorsäule dieses Herstellers sowie eine Begrenzung der Länge auf maximal 30 cm Adsorptionseffekte in diesem Bereich des chromatographischen Systems unterbanden.

9.1.3. Detektoren

Für die Detektion von Pestiziden standen im Rahmen dieser Arbeit zum einen zwei spezifische und hochempfindliche ECD im parallelen Betrieb zur Verfügung, die speziell auf elektronenaffine Verbindungen reagieren, wie sie beispielsweise chlororganische Pestizide darstellen. Zum anderen wurde mit einem Quadrupol-MS gearbeitet, welches bei einer relativ hohen Empfindlichkeit einen höheren Informationsgehalt liefert und als massenselektiver Detektor nicht auf bestimmte Verbindungen beschränkt ist. Es wurde in Versuchen festgestellt, daß die Signale der ECDs bei der

Analyse von Pestiziden aus Textilien oftmals nicht eindeutig zu interpretieren sind, da die Textilmatrix ebenfalls Signale liefert, die sich mit den Retentionszeiten der Pestizide überlagern. Weiterhin können nicht alle zu untersuchenden Pestizide mittels ECD detektiert werden. Daher wurde das MS in weiteren Versuchen als Detektor eingesetzt. Die Massenspektren der mittels GC-MS analysierten Pestizide sind im Anhang unter Abbildung 12-5 aufgeführt.

Es zeigte sich an realen Textilproben, daß auch beim MS in einigen Fällen Überlagerungen von Pestizid-Massenspuren durch Matrixbestandteile auftreten können, so daß die Interpretation der Daten erschwert wurde. In solchen Fällen mußte mittels Standardaddition oder der Durchführung der Analytik auf einem chromatographischen System mit anderer Kapillarsäule eine Absicherung des Ergebnisses erfolgen.

Aus den oben genannten Gründen wurde eine Kombination von MS und ECD als Detektoren verwendet. Die gaschromatographische Trennung der Substanzen wurde mit zwei parallel geschalteten Kapillarsäulen, wie im Kapitel 7.3.2. beschrieben, durchgeführt. Bei nicht eindeutigem Nachweis der Pestizide durch das MS bestand somit bei elektronenaffinen Pestiziden die Möglichkeit, das ECD Signal ebenfalls auszuwerten und den Befund zu bestätigen bzw. auszuschließen.

Der Betrieb der beiden parallelen Detektoren wurde erfolgreich bei allen weiteren Analysen, wie auch bei der Untersuchung der Textilproben am Ende dieser Arbeit, eingesetzt.

9.1.4. HPLC-MS

Eine Bestimmung von Pestiziden aus Textilextrakten mittels HPLC-DAD war aufgrund von starken Überlagerungen der Chromatogramme durch die Matrix nicht möglich. Die Vorteile eines MS wurden eingehend in Kapitel 7.3. diskutiert. Die Verwendung eines MS statt eines DADs lieferte die Möglichkeit, neben einer hohen Empfindlichkeit auch einen hohen Informationsgehalt bezüglich der detektierten Substanzen zu erhalten.

Die Methodenentwicklung für die HPLC-MS wurde in Kapitel 7.7. bereits beschrieben. Da das analytische System erst am Ende dieser Arbeit zur Verfügung stand, wurden die Methodenparameter einheitlich für alle in dieser Arbeit mittels HPLC-MS detektierten Pestizide gewählt. Aus diesem Grunde kann davon ausgegangen werden, daß die entwickelte Methode noch Potential bezüglich der Empfindlichkeit sowie dem Umfang der zu detektierenden Substanzen, bedingt durch die individuelle Anpassung der Methodenparameter auf die einzelnen Pestizide, besitzt. Sowohl das chromatographische System an sich als auch die Parameter des MS selbst sind dabei von Bedeutung.

Die Tatsache, daß die Massenspuren der mittels HPLC-MS detektierten Pestizide auch ohne Aufreinigung der Proben annähernd überlagerungsfrei waren, spricht für das Potential der Ausweitung dieser Analytik auf weitere Pestizide. Aufgrund der relativ niedrigen Nachweisgrenzen dieser Pestizide (siehe Kapitel 9.2.6. Kenndaten) sollten in einer weiteren Untersuchung Versuche durchgeführt werden, auch Pestizide, die bei der Analyse mittels GC-MS hohe Nachweisgrenzen aufzeigen oder wiederholt Probleme bezüglich der Interpretation der Signale aufweisen, mittels HPLC-MS zu analysieren. Die Massenspektren der mittels HPLC-MS analysierten Pestizide sind im Anhang unter Abbildung 12-6 aufgeführt.

9.1.5. Auswertung von HPLC-MS und kombinierten GC-MS- ECD-Daten

Die Auswertung der Signale des MS sind für die HPLC und das GC vergleichbar. Durch das chromatographische System ergibt sich für jede Substanz eine eindeutige Retentionszeit. Das MS liefert im Gegensatz zum ECD durch das Fragmentierungsmuster der Substanz und die Verhältnisse der Massen dieser Fragmente zueinander noch zusätzliche Informationen. Die Besonderheiten des MS in Kombination mit einer HPLC wurde in Kapitel 7.7.3 bereits diskutiert. Mit beiden MS-Systemen wurde grundsätzlich im SIM-Modus detektiert, wodurch die Empfindlichkeit der MS entsprechend gesteigert wird (siehe Kapitel 7.3.2.).

Läßt sich bei der GC-MS-ECD Kombination ein positiver Befund nicht eindeutig anhand der Verhältnisse des Target-Ions und der beiden Qualifier eines Pestizids bestätigen bzw. ausschließen, so ist ein Abgleich mit den Signalen des ECDs, der par-

allel als Detektor fungiert, möglich. In Abbildung 9-1 ist als Beispiel das Chromatogramm eines Teststandards (Konzentration im Nanogrammbereich) gezeigt. Die Signale des MS können durch die Signale des ECD eindeutig bestätigt werden. Substanzen wie beispielsweise Phorat, Disulfoton und Sulprophos sind jedoch durch den spezifisch detektierenden ECD im Picogrammbereich nicht mehr nachweisbar. Aus diesem Grund ist die Standardlösung in Abbildung 9-1 sehr hoch konzentriert, so daß der Detektor bei anderen Substanzen bereits überladen ist, woraus die abgerundeten Peakspitzen resultieren.

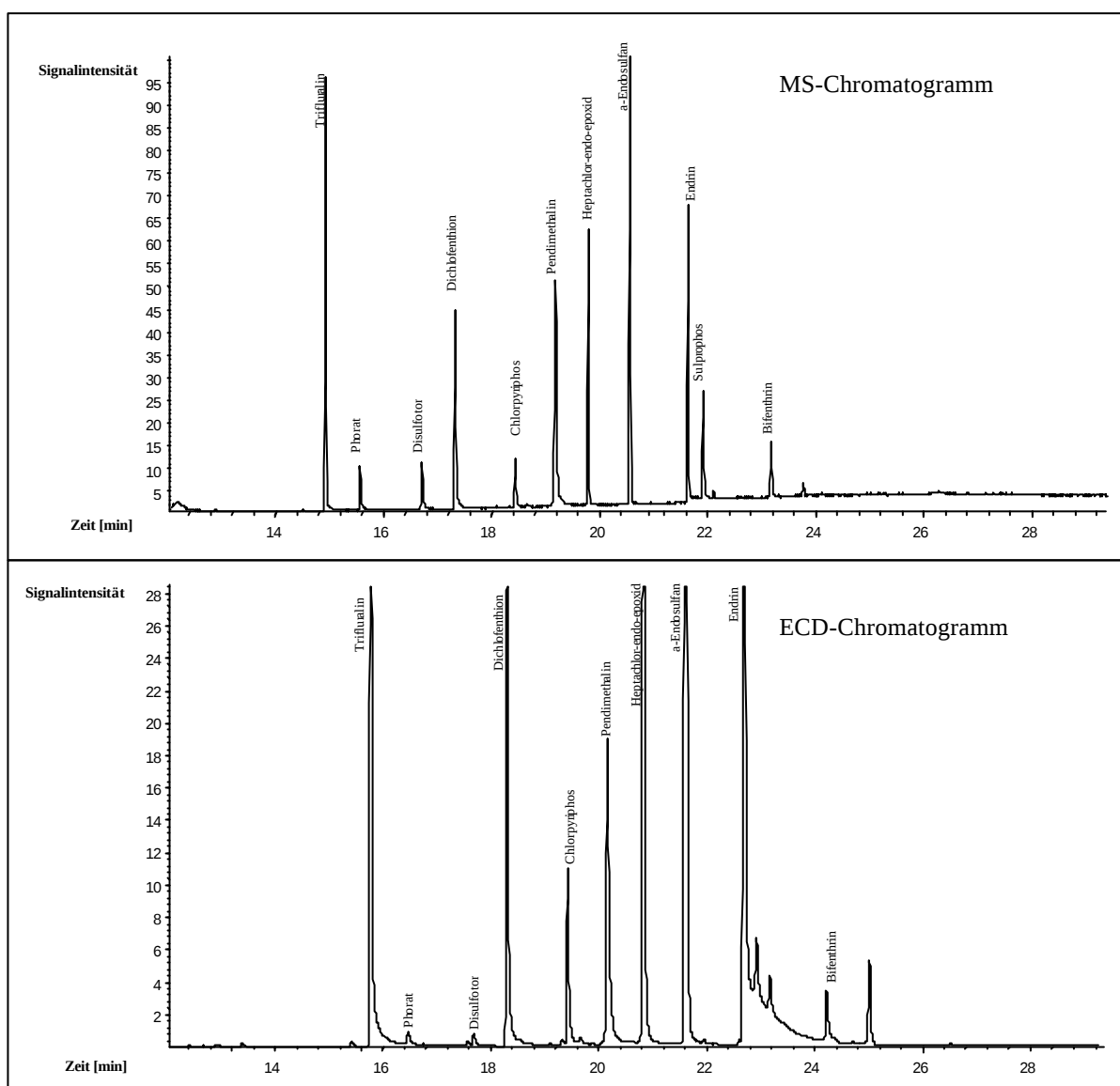


Abbildung 9-1: Paralleles MS-ECD-Chromatogramm einer Standardlösung

Für die Bestätigung des Vorhandenseins von Substanzen, die nicht vom ECD detektiert werden, kann eine Absicherung mittels einer Standardaddition erfolgen, bei der das entsprechende Pestizid in Höhe der gefundenen Konzentration der Probe zugesetzt wird. Eine erneute Analyse zeigt, ob die Retentionszeit des Befundes exakt erhalten bleibt und ob die Verhältnisse der detektierten Massen sich nicht verschieben. Andernfalls ist der Befund nicht bestätigt.

Eine weitere Möglichkeit der Absicherung positiver Befunde ist die Verwendung eines völlig anderen chromatographischen Systems mit anderen Trennbedingungen. Die Analyse eines Standards und der entsprechenden Probe ermöglicht dann ebenfalls mit Hilfe der Retentionszeiten und Verhältnisse der detektierten Massen, den Befund zu bestätigen, bzw. auszuschließen.

Diese Formen der Absicherung mußten im Verlauf dieser Arbeit nur sehr selten angewendet werden, lieferten in diesen Fällen jedoch durchgehend klare Aussagen. Die Analyse mittels HPLC-MS lieferte für die in dieser Arbeit analysierten Textilien eindeutige und nicht überlagerte Signale, so daß eine Absicherung der Befunde nicht notwendig war.

Die Quantifizierung der Signale wird im Zusammenhang mit dem Kapitel 9.2.5. Methodenbeschreibung der Probenvorbereitung diskutiert, da die entsprechenden Schritte der Probenvorbereitung berücksichtigt werden müssen.

9.2. Die Probenvorbereitung

9.2.1. Extraktion

Der Vergleich der Extraktionsausbeuten von Soxhlet-, Ultraschall- und ASE-Extraktion eines unbelasteten Baumwolltextils, dem ausgewählte Pestizide zugesetzt wurden, zeigt, daß die Extraktionsausbeuten der Methoden relativ gleich sind. Es konnte beobachtet werden, daß die Extraktion von Proben mittels Ultraschall bei der anschließenden Analyse mittels GC-MS Chromatogramme lieferte, die, qualitativ betrachtet, weniger Überlagerungen durch Matrixeffekte aufwiesen, als die Chromatogramme von Proben der anderen Extraktionsarten. Da für die Versuche kein real

belastetes Textil vorlag, könnten sich für reale Textilproben andere Aussagen bezüglich der Extraktionsausbeuten der verschiedenen Methoden ergeben.

Von den drei untersuchten Extraktionsarten stellt die ASE-Extraktion als einzige eine Heißextraktion dar, von der eine grtmgliche Extraktionsausbeute auch für reale Proben sicher angenommen werden kann. Desweiteren zeichnet sich das System sowohl durch einen hohen Grad an Automation als auch durch relativ geringe Extraktionszeiten und Lsungsmittelverbruche aus. Es wurde daher auf den Einsatz der Ultraschallextraktion verzichtet und die ASE-Extraktion entsprechend eingesetzt. Die Extraktionsparameter sind in Tabelle 12-2 im Anhang aufgeführt.

9.2.2. Aufreinigung an schwefelsaurem Kieselgel

Die Aufreinigung von Textilextrakten mit konzentrierter Schwefelsäure in einer Flüssig-Flüssig-Extraktion zeigte bezüglich der Matrixeffekte durch Überlagerungen unbefriedigende Ergebnisse. Es ist anzunehmen, daß die oxidative Einwirkung der Schwefelsäure zu Spaltungen von Störkomponenten führt, deren Produkte zu Überlagerungen führen.

Durch die Kombination des schwefelsauren Cleanups mit der SC an Kieselgel wurde eine äußerst effektive Aufreinigung für Textilextrakte erarbeitet, die die oben beschriebenen Schwierigkeiten nicht mehr aufzeigte. Die Herstellung der Säule ist für die Aufreinigung von 1 ml Extrakt optimiert worden und in Tabelle 12-3 im Anhang beschrieben. Mit dem Elutionsmittel Dichlormethan/Hexan (1:1; V:V) wurde eine schnelle Elution der Pestizide erreicht, ohne Störkomponenten oder deren Fragmente ebenfalls zu eluieren.

Diese Form der Aufreinigung ist ausschließlich für die Pestizide in Tabelle 12-5 im Anhang geeignet, die unter den stark schwefelsauren Bedingungen stabil sind. In Abbildung 9-2 im Kapitel 9.2.5. Methodenbeschreibung ist zu erkennen, daß ein Teil des Textilextrakts mit diesem Aufreinigungsmodul parallel zu anderen Aufreinigungsmodulen aufgereinigt wird, um für die entsprechenden Pestizide die Vorteile dieser sehr effektiven Aufreinigung zu nutzen.

9.2.3. Fraktionierung und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie

Die Versuche, den Textilextrakt in einem Schritt aufzureinigen, wurde bereits durch die Einführung des Cleanups mit schwefelsaurem Kieselgel in Richtung einer modularen Aufreinigung des Textilextrakts in mehreren Schritten gelenkt. Es ist nicht möglich - für alle untersuchten Pestizide - eine universelle Aufreinigungsmethode zu entwickeln. Die Eigenschaften der Pestizide sind hinsichtlich ihrer Polarität zu unterschiedlich und der fehlende Aufreinigungseffekt der mittels Größenausschluß arbeitenden GPC wurde in Kapitel 8.3.4. ausgiebig diskutiert.

Es war daher notwendig, den Extrakt zu fraktionieren, um dadurch Pestizide mit ähnlichen Eigenschaften in den entsprechenden Fraktionen zusammenzufassen. Die Fraktionierung erfolgte an Kieselgel-Einmalsäulen in sechs Fraktionen. Die Zuordnung der Pestizide in die Fraktionen ist in den Tabellen 12-6 bis 12-11 im Anhang zusammen mit den Kenndaten wiedergegeben. Die Elutionsmittel sowie deren Volumina werden im Kapitel 9.2.5. Methodenbeschreibung zusammenfassend angegeben. In einem zweiten Schritt erfolgten die SC-Aufreinigungen der Eluate. Die meisten Eluate enthielten nach der Fraktionierung Toluol, wodurch zunächst ein Lösungsmittelwechsel zu n-Nonan, einem Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt aber geringerer Polarität, durchgeführt werden mußte. Die kombinierte Phase SDB-Florisil-SDB wurde für die Fraktionen eins bis vier und die Phase SDB für die Fraktionen fünf und sechs erfolgreich für ein Cleanup eingesetzt. Elutionsmittel waren n-Hexan für den Spülschritt zum Entfernen der Störkomponenten und Ethylacetat zum Eluieren der Pestizide. Das Eluat wurde entsprechend der Methodenbeschreibung eingengt und der GC-MS-ECD-Analyse zugeführt.

Die Vielzahl der Schritte lassen die Aufarbeitung von Textilextrakten als relativ aufwendig erscheinen. Angesichts der großen Bandbreite der in dieser Arbeit untersuchten Pestizide war die Fraktionierung und anschließende Aufreinigung der Pestizide in verschiedenen Modulen trotz zahlreicher Versuche nicht zu umgehen, um die gewünschte Aufreinigung von Textilextrakten zu gewährleisten.

9.2.4. Automatisierung der Probenaufreinigung

Mit der teilweisen Automatisierung der Probenaufarbeitung mittels eines Probensamplers Aspec XL der Firma Abimed Gilson wurde eine rationelle Durchführung der einzelnen Aufarbeitungsschritte, wie sie im vorherigen Kapitel 9.2.3. dargestellt wurden, ermöglicht. Es wurde nicht beobachtet, daß Textilextrakte nicht mit dem Probensamplers aufgereinigt werden konnten, während sich die manuelle SC- Probenaufarbeitung oftmals problematisch gestaltete. Bei dem manuellen Cleanup werden die Elutionsmittel mittels Vakuum durch die Einmal-Säulen gesaugt, während dieses bei dem automatischen Probensamplers durch Druck von oben geschieht, wodurch ein Verstopfen des Säulenmaterials anscheinend vermieden wird.

Die exakt reproduzierbaren Abläufe durch den automatischen Probensamplers ergeben, in Verbindung mit Einmal-Säulen aus immer der gleichen Produktions-Charge, die relativ gute Präzision der Methode, auf die noch in Kapitel 9.2.6. Kenndaten eingegangen werden wird. Die Anpassung des Probensamplers an die Aufreinigung der sechs Fraktionen wurde durch drei Methoden vorgenommen, die bezüglich der eingesetzten Elutionsvolumina unterschiedlich programmiert wurden. Die Programme sind zusammen mit dem Programm für die Fraktionierung des Textilextrakts in Tabelle 12-2 im Anhang wiedergegeben. Sollte eine neue Charge verwendet werden, müssen die Anpassungen und damit auch die Kenndaten neu erstellt werden. Es besteht jedoch bei vielen Herstellern die Möglichkeit, große Mengen von Einmal-Säulen aus einer Charge zu reservieren und nach und nach zum Verbrauch abzurufen.

9.2.5. Methodenbeschreibung der Probenvorbereitung

Die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Pestiziden stellte die zentrale Aufgabe dieser Arbeit dar. Neben den oben diskutierten verschiedenen Aufreinigungsmodulen, die aus den Versuchen ausgewählt und zu einer Methode kombiniert wurden, soll daher im Folgenden der praktische Ablauf der Probenaufarbeitung, wie im Schema der Abbildung 9-2 skizziert, kurz beschrieben werden:

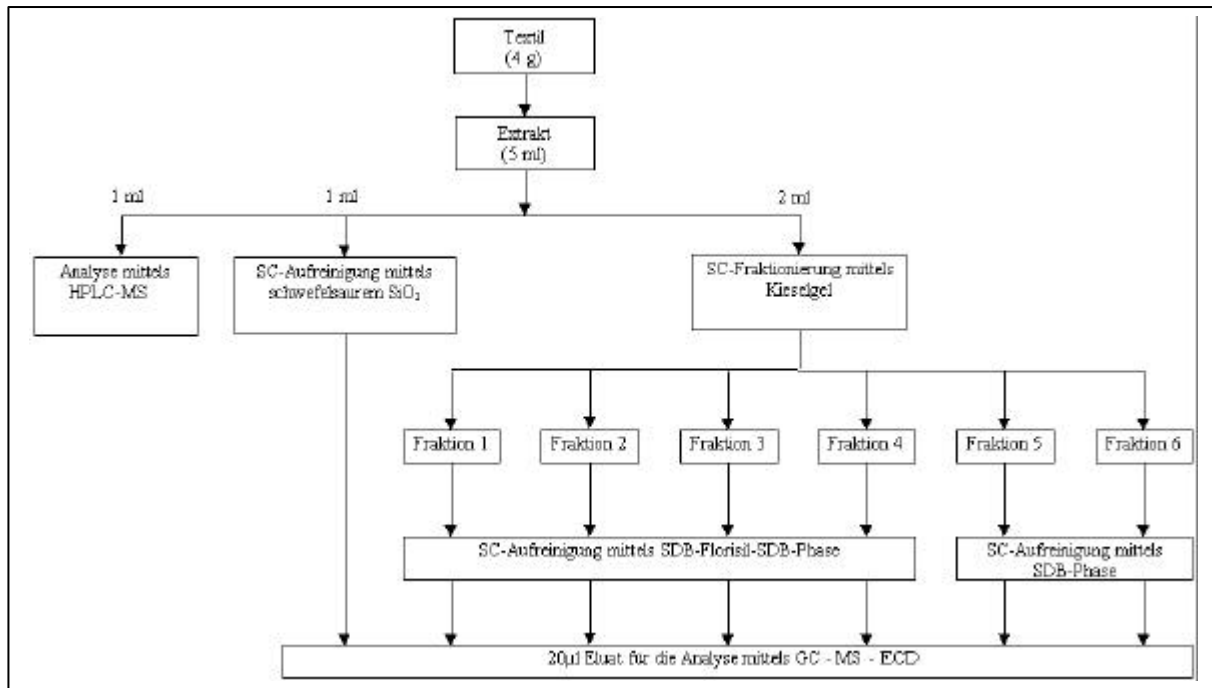


Abbildung 9-2: Schema der Probenvorbereitung für die Bestimmung von Pestiziden aus Textilien

Extraktgewinnung

- 4 g repräsentative Probennahme mittels Schere, Überführung in Extraktionszelle
- Extraktion mittels ASE und Aceton, Extrakt liegt in Schraubgläsern vor
- Quantitative Überführung des Extraktes in Rundkolben, Einengen am Rotationsverdampfer und Lösungsmittelwechsel auf Hexan, Überführen in Meßkolben und einstellen auf 5 ml

Analyse mittels HPLC-MS

- 1 ml Extrakt im Vial unter leichtem N₂-Strom bis zur Trockne abblasen, in 1 ml Methanol aufnehmen, Membranfiltrieren und im Vial zur HPLC-MS-Analyse bereitstellen

SC-Aufreinigung mittels schwefelsaures Kieselgel

- 1 ml Extrakt auf eine entsprechend mit schwefelsaurem Kieselgel präparierte und dem Elutionsmittel Hexan/Dichlormethan (1:1; V:V) konditionierte Säule geben, einsinken lassen und mit 50 ml Elutionsmittel eluieren, Einengen am Rotationsverdampfer auf circa 1 ml, quantitativ in ein Vial überführen, Zugabe des externen Standards DBOB zur späteren Volumenkorrektur, Einengen unter leichtem N₂-Strom, quantitativ in Mikrovial überführen und weiter auf 20 µl einengen, Analyse mittels GC-MS-ECD

SC-Fraktionierung mittels Kieselgel

- 2 ml Extrakt entsprechend der Programmierung mit dem automatischen Proben-sampler in sechs Fraktionen eluieren, Eluate liegen in Reagenzgläsern vor
- Eluate quantitativ in Spitzkolben überführen, 500 µl n-Nonan addieren, Lösungsmittelwechsel auf Nonan, quantitativ in Reagenzgläser überführen und automatischem SC-Cleanup zuführen (circa 1,5 ml)
- SC-Cleanup der Fraktionen 1-4 mit kombinierter SDB-Florisil-SDB-Säule entsprechend der Programmierung des automatischen Probensamplers mit Elution der Pestizide durch Ethylacetat
- SC-Cleanup der Fraktionen 5-6 mit SDB-Säule entsprechend der Programmierung des automatischen Probensamplers mit Elution der Pestizide durch Ethylacetat
- Einengen der Eluate am Rotationsverdampfer auf circa 1 ml, quantitativ in ein Vial überführen, Zugabe des externen Standards DBOB zur späteren Volumenkorrektur, Einengen unter leichtem N₂-Strom, quantitativ in Mikrovial überführen und weiter auf 20 µl einengen, Analyse mittels GC-MS-ECD

Die Quantifizierung von Signalen aus den Analysen durch die HPLC-MS und die GC-MS-ECD wird unterschiedlich durchgeführt.

Für die HPLC-MS-Analyse lagen Extrakte mit einem definierten Endvolumen vor. Die Quantifizierung wurde über einen Flächenvergleich mit einer entsprechenden Kalibrierung durchgeführt. In Versuchen wurde mit Alachlor als ISTD gearbeitet. Der

ISTD wird am Beginn der Probenvorbereitung der Probe in definierter Menge zugesetzt. Kommt es während der Probenvorbereitung oder der Analyse zu Verlusten des ISTD, so wird die Differenz zur erwarteten ISTD-Konzentration berechnet und der Faktor für die Quantifizierung aller Pestizide dieser Analyse verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Wiederfindungsraten zwischen den untersuchten Pestiziden selbst wie auch des ISTD führt eine Quantifizierung mit dieser Methode jedoch zu falschen Ergebnissen. Es wurde daher auf einen ISTD verzichtet und statt dessen die einzelnen Wiederfindungsraten der Pestizide für die Quantifizierung herangezogen.

Die Extrakte für die GC-MS-Analysen hatten mit circa 20 µl kein exakt definiertes Endvolumen. Mit Hilfe des externen Standards DBOB wurde für jede Probe ein Faktor ermittelt, mit dem ein Volumenfehler ausgeglichen und eine korrekte Quantifizierung ermöglicht wurde. Die Quantifizierung wurde aus den oben genannten Gründen auch bei diesen Proben mit den einzelnen Wiederfindungen der Pestizide durchgeführt.

Für Pestizide, die bei der Fraktionierung in zwei Fraktionen eluierten, wurden die aufgereinigten Extrakte der betreffenden Fraktionen vor dem Einengen vereinigt und die Quantifizierung wie oben beschrieben durchgeführt. Die Ermittlung der im folgenden Kapitel diskutierten Kenndaten der Methode wurde nur anhand einer Fraktion der entsprechenden Pestizide vorgenommen. In den Tabellen 12-5 bis 12-11 sind vorhandene Nebenfraktionen angegeben.

9.2.6. Statistische Kenndaten zur Methode

Die Kenndaten der entwickelten Methode wurden mit Hilfe von zehn synthetisch hergestellten Proben ermittelt. Hierzu wurde unbehandeltes Baumwolltextil mit Pestizidstandard dotiert und mittels der entwickelten Methode aufgearbeitet und analysiert. Die Präzision (als Variationskoeffizient ausgedrückt) und die Wiederfindung wurden für zwei Konzentrationsbereiche von 50 % (hoher Level) und 25 % (niedriger Level) der oberen Kalibriergrenze der Pestizide bestimmt. Die Kalibrierfunktionen wurden anhand von 5-Punkt-Kalibrierungen ermittelt. Mit Hilfe von aufgearbeiteten Extrakten unterschiedlich konzentrierter synthetischer Proben wurde als Nachweisgrenze diejenige Konzentration ermittelt, die den dreifachen Wert des Basislinienrauschens er-

gab. Die analytischen Kenndaten der Methode sind in den Tabellen 12-6 bis 12-11 im Anhang als Einzelergebnisse dargestellt.

Der Hauptteil der ermittelten Korrelationskoeffizienten r liegt im Bereich von 1,00 bis 0,99 und weist damit eine gute bis sehr gute Linearität auf. Eine Ausnahme bildet das Pestizid Parlar 62, das erfahrungsgemäß leicht im chromatographischen System adsorbierte. Aus diesem Grunde ergibt sich ein niedriger Korrelationskoeffizient von $r=0,806$. Die Variationskoeffizienten (CV) liegen in einem zufriedenstellendem Bereich von 2,02 % bis 25,03 %, wobei drei Viertel der CV kleiner als 10 % sind. Ebenso liegen drei Viertel der mittleren Wiederfindungen (WDF) der Pestizide über 80 % und damit als gut einzustufen. Auf einen generellen Zusammenhang zwischen niedrigen Korrelationskoeffizienten, niedrigen WDF und hohen Variationskoeffizienten konnte anhand der Daten nicht geschlossen werden. Die Nachweisgrenzen wurden im Bereich von 0,05 µg/kg bis 15,38 µg/kg bestimmt, wobei 70 % der ermittelten Nachweisgrenzen kleiner 2 µg/kg sind. Im Vergleich zu beispielsweise den Anforderungen der EG (1999) zur Festlegung von Umweltkriterien für die Vergabe eines Umweltzeichens für Textilerzeugnisse (Einzelgrenzwerte Pestizide 50 µg/kg) oder dem Öko-Tex Standard 100 (nur Summenwert Pestizide 1 mg/kg), ist die in dieser Arbeit entwickelte Methode mit Nachweisgrenzen größtenteils 2 µg/kg relativ empfindlich.

Signifikante Unterschiede der analytischen Kenndaten zwischen den verschiedenen Aufreinigungsmodulen sind ebenfalls nicht zu beobachten.

9.3. Untersuchung realer Textilproben auf biozide Rückstände

9.3.1. Auswahl der Proben

Es wurden willkürlich 50 Baumwolltextilien aus 100 % Baumwolle für eine Bestimmung von Pestiziden mit der oben vorgestellten Methode ausgewählt. Die untersuchten realen Textilproben lassen sich den in Tabelle 9-1 aufgeführten Herkunftsland zuordnen.

Tabelle 9-1: Anzahl der Proben und Herkunftsland

Anzahl der Proben	Herstellerland
8	Deutschland
9	Indien
10	Hongkong
10	Türkei
5	Vietnam
5	Macao
2	Bali
1	Brasilien

Am Beispiel von Deutschland ist jedoch klar zu erkennen, daß der Anbau der Baumwolle und die Herstellung der Textilien an völlig getrennten Orten erfolgen kann. Die textile Kette von Baumwollanbau, Textilherstellung und Vertrieb ist teilweise unter Beteiligung mehrerer Länder sehr komplex. Eine Zuordnung von Anbaugebieten der Baumwolle, die in den untersuchten Proben eingesetzt wurde, ist daher aufgrund der Angabe des Herkunftslandes nicht möglich. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß Indien sowie die Türkei im Land selbst angebaute Baumwolle für die Produktion von Textilien einsetzen. Der Einsatz von Entlaubungsmitteln, die bei der maschinellen Ernte in Industrieländern verwendet werden, kann in Indien und der Türkei sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da die Baumwolle von Hand geerntet wird (siehe Kapitel 4.2.).

9.3.2. Auswertung, Plausibilität und Interpretation der Daten

In den 50 untersuchten Textilproben konnten keine der in den Tabellen 12-6 bis 12-11 im Anhang aufgeführten Pestizide nachgewiesen werden. Wie in Kapitel 9.2.5. Methodenbeschreibung der Probenvorbereitung bereits dargelegt, waren die Analysergebnisse aller Proben eindeutig, so daß an dieser Stelle keine Unsicherheiten bei der Interpretation der aus den Analysen erhaltenen Signale bestanden. Die Absicherung der Methode ist durch Erstellung der Kenndaten erfolgt und die obigen Ergebnisse sind unter Berücksichtigung der angegebenen Nachweisgrenzen aus dem Blickwinkel der gesamten Methode als plausibel anzusehen.

Die Plausibilität der Ergebnisse ist auch unter Berücksichtigung der Aussagen, die in den Kapiteln 4 und 5 gemacht wurden, gegeben. Im Zusammenhang mit der Kultivierung der Baumwolle und der abschließenden Ernte konnte deutlich gemacht werden,

daß von den vielen Wirkstoffen, die vor der Ausbildung und Reife der Baumwollkapsel eingesetzt werden, keine Rückstände auf den relevanten Samenhaaren zu erwarten sind. Sollten dennoch Pestizide in diesem Zeitraum auf die Baumwollfasern aufgebracht worden sein, werden sich diese verstärkt in der wachsartigen Schicht, die jedes Samenhaar umgibt konzentrieren. Das Baumwollwachs wird nach der Ernte entfernt und damit auch die in ihm enthaltenen Rückstände.

Weiterhin zeigt die Betrachtung der Textilfertigung aus Baumwolle zahlreiche Schritte, in denen die Baumwolle bzw. das Textil immer wieder gewaschen und mit diversen Ausrüstungschemikalien behandelt wird. Dabei können gegebenenfalls vorhandene Pestizidrückstände sowohl herausgewaschen, als auch durch entsprechende Textilhilfsmittel chemisch zersetzt werden, wobei gleichzeitig noch Druck und Hitze auf eventuelle Pestizidrückstände einwirken kann.

Obwohl die 50 untersuchten Textilproben nur einen marginalen Ausschnitt der produzierten Baumwolltextilien darstellt, kann man in Hinblick auf die Kultivierung der Baumwolle sowie der Herstellung von Textilien davon ausgehen, daß sich das erhaltene Ergebnis, bis auf eventuelle Einzelfälle, generell auf Baumwolltextilien übertragen läßt. Unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit entwickelten Methode bzw. der dort untersuchten Pestizide und ihrer Nachweisgrenzen stellt sich die Frage, wie sinnvoll die Untersuchung von Baumwolltextilien auf Pestizidrückstände ist. Diese Frage stellt sich um so mehr, wenn man die begrenzte und teilweise sehr fragwürdige Auswahl von untersuchten Pestiziden in den Anforderungen von Öko-Labels betrachtet, wie sie beispielsweise der häufig verwendete Öko-Tex 100 Standard aufweist.

10. Zusammenfassung - Summary

10.1. Zusammenfassung

Die Frage nach den Grundlagen gesundheitlichen Verbraucherschutzes bei Bekleidungstextilien wird seit einigen Jahren nicht nur durch die Medien und sensibilisierte Verbraucher gestellt, auch offizielle Stellen wie das BgVV beschäftigen sich mit dem Gefährdungspotential von Substanzen in textilen Bedarfsgegenständen.

Das Fehlen einer einheitlichen gesetzlichen Regelung hat zu einer Entwicklung von verschiedenen Prüfsiegeln mit unterschiedlichen Prüfkriterien, wie beispielsweise dem verbreiteten Öko-Tex Standard 100, geführt. Durch Recherchen konnten zahlreiche Pestizide gefunden werden, die im Baumwollanbau eine Rolle spielen. Es wurde deutlich, daß die Prüfparameter des Öko-Labels sich sehr eng an die gesetzlich geregelten Pestizide hält und nicht die Vielzahl an Pestiziden berücksichtigt, die aktuell im Baumwollanbau eingesetzt werden, auch wenn die spezielle Auswahl der Parameter des Öko-Labels aus gesetzlicher Sicht gerechtfertigt erscheinen mag.

Die genauere Betrachtung des Baumwollanbaus sowie der Herstellung von Textilien aus Baumwolle zeigen, daß Pestizide während des Wachstums nur in einem begrenzten Zeitintervall auf die Baumwollfasern gelangen können, und daß sie durch die Produktion der Textilien zum größten Teil bzw. vollständig entfernt sein dürften.

Zur Klärung der Frage ob dennoch Rückstände von Pestiziden auf Baumwolltextilien gefunden werden können, wurden auf der Grundlage von recherchierten Pestiziden, die im Baumwollanbau eine Rolle spielen, eigene Untersuchungen an Baumwolltextilien durchgeführt. Hierzu wurde eine Methode zur Analytik von 77 Pestiziden aus Baumwolltextilien entwickelt bzw. adaptiert. In einem ersten Schritt wurde ein Cleanup der Textilproben erarbeitet, welches sich mehrerer Module bedient, um eine möglichst optimale Aufreinigung der relativ komplexen textilen Matrix zu erreichen. Dabei kommen verschiedene SC-Schritte zum Einsatz, in denen die verwendeten Adsorbentien speziell den Eigenschaften der jeweiligen Pestizide angepaßt wurden. Durch die Adaption eines automatischen Probensamplers konnten die SC-Aufreinigungsschritte rationell und mit guter Wiederholbarkeit durchgeführt werden.

Für die Analyse der meisten Pestizide konnte die GC verwendet werden. Hierfür wurde eine Detektorkombination aus MS-ECD adaptiert. Andere Pestizide wurden mit sehr guten Ergebnissen mittels HPLC-MS analysiert. Im Vergleich zu beispielsweise den Anforderungen der EG zur Festlegung von Umweltkriterien für die Vergabe eines Umweltzeichens für Textilerzeugnisse (Einzelgrenzwerte Pestizide 50 µg/kg) oder dem Öko-Tex Standard 100 (nur Summenwert Pestizide 1 mg/kg), ist die in dieser Arbeit entwickelte Methode mit Nachweisgrenzen von größtenteils 2 µg/kg relativ empfindlich.

Bei der Untersuchung von 50 realen, willkürlich ausgewählten Baumwoll-Textilproben aus verschiedenen Herkunftsländern mit Hilfe der erarbeiteten Methode konnte keines der 77 untersuchten Pestizide nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis unterstützt die obigen Annahmen, daß durch die eingeschränkte Kontaktmöglichkeit der Baumwollfasern mit Pestiziden und der anschließenden Textilproduktion am Ende der "textilen Kette" (vor der Entsorgung/Recycling) überhaupt noch Pestizide in den Baumwolltextilien zu finden sind. Dies gilt auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich bei den ausgewählten Proben nur um einen relativ kleinen Ausschnitt der verschiedenartigsten Baumwolltextilien handelt.

Es stellt sich somit die Frage, an welcher Stelle der textilen Kette eine Betrachtung von Pestizidrückständen sinnvoll erscheint. Die im Baumwollanbau eingesetzten Pestizide und ihre Rückstände stellen für den Endverbraucher keine akute toxikologische Gefahr dar. Dafür sind die Menschen und die Umwelt in den Baumwolle produzierenden Ländern entsprechend stark betroffen. Öko-Label wie beispielsweise „eco-tex“ beinhalten Vorschriften für den gesamten Produktionsablauf und die eingesetzten Chemikalien und sind damit weitreichender als beispielsweise der verbreitete Öko-Tex Standard 100. Man kann davon ausgehen, daß die zahlreichen textilen Hilfsmittel für den gesundheitlichen Verbraucherschutz am Ende der textilen Kette eine viel größere Relevanz haben als die Pestizide, da sie weder offiziell deklariert noch ihre Auswirkungen auf den Menschen umfassend dokumentiert sind.

10.2. Summary

The hazard potential to the consumer of chemicals found in textiles has for a number of years been discussed by the media and sensitised individuals. Also official organisations such as the BgVV have investigated this hazard potential.

The absence of uniform legal regulations has led to the development of different test standards and test criteria, an example of which is the well known "Öko-Tex Standard 100". Literature studies identified numerous pesticides, which plays a role in cotton cultivation. Resulting from this information it became clear that although the "Öko-Tex Standard 100" standard seem appropriate from a legal point of view, (as he is very similar to the legal regulations relating to pesticides), he is unsuitable because he do not consider the number and types of pesticides actually used in cotton cultivation.

A deeper study of cotton cultivation and the subsequent processing steps used in cotton manufacture showed that pesticides can contaminate the cotton fibres only during one restricted phase in the cultivation, and that the pesticide residues are partly or even totally removed during textile production.

The aim of this study was to determine if pesticide residues could be found in cotton textiles. Based on the above literature studies a method for the determination of 77 pesticides was developed. In addition, work was carried out to develop suitable preparation procedures to obtain clean sample matrices for analysis. These sample cleanup procedures involved the use of a variety of chromatographic columns containing special adsorbents, which were selected based on their properties as regards the analysed pesticides. The adaptation of an automatic sampler led to an efficient, precise and reproducible cleanup method. Most of the pesticides were determined using gas chromatography together with an adapted MS-ECD. Some pesticides were determined using HPLC-MS. In comparison to the EU requirements for the establishment of environmental criteria for the allocation of an environmental label for textiles (limit single pesticide = 50µg/kg) or even the " Öko-Tex Standard 100" (limit sum pesticides = 1mg/kg), the developed method in this study with detection limits of about 2 µg/kg is relatively sensitive.

50 arbitrarily selected cotton textiles, produced in different countries were analysed using the developed method, and the results showed that none of the 77 pesticides or pesticide residues were found. This result supports the above assumption that because of the limited contact possibility of pesticides with the cotton fibres and the subsequent cotton processing, no or extremely low pesticides levels (i.e. below the detection limits of the developed method) are found in finished textiles. This result is valid even when considering the fact that the 50 textiles tested in this investigation is only a very small sample of the cotton textiles on the market.

It must be discussed at which point in the “textile chain” the determination of pesticides makes sense. The pesticides used in cotton cultivation and their residues do not represent acute toxicological danger for the consumer. On the other hand, the people and the environment in the cotton cultivating countries are strongly affected. Eco-labels such as “Eco-Tex” also consider the entire production process and the chemicals used and are therefore more extensive than the well-known “Öko-Tex Standard 100”. One can only assume that the numerous chemical textile aids have a much bigger relevance for the consumer at the end of the “textile chain” as pesticides. These substances are not officially declared and their effect on human health is only rarely investigated.

11. Literatur

Abfall-Klärschlamm-Verordnung, Anhang 1: Probenahme, Probevorbereitung und Untersuchung von Klärschlamm und Boden, Fassung vom 28. April 1992 zu Bonn, BGBl. Teil 1, Nr. 21

Aizawa, H.: Metabolic maps of pesticides, Academic Press, New York London 1982

Ault, A. J.: Automated gel permeation chromatographic preparation of vegetables, fruits and crops for organophosphate residue determination utilizing flame photometric detection, J. Agric. Food Chem. 27, 825-828 (1979)

Bedarfsgegenständeverordnung (BGVO): Neufassung vom 23. Dezember 1997 zu Bonn, BGBl. Teil 1, Nr. 1

Beyer, G.: Zur Analytik von Chlorkohlenwasserstoffen in Zwiebeln nach Reinigung mit der Gelpermeationschromatographie, Z. Lebensm. Unters. Forsch. 173, 275-278 (1981)

BGA: Arbeitsgruppe „Textilien“ im BGA neu konstituiert; Ergebnisse der Sitzung am 3.4.1992, Bundesgesundhbl. 7, 347 (1992)

BgVV: Arbeitsgruppe „Textilien“ beim BgVV; Bericht über die 4. Sitzung am 23.11.1994, Bundesgesundhbl. 3, 101-103 (1995)

BgVV: BgVV fordert besseren Verbraucherschutz beim Einsatz von Pyrethroiden, Pressedienst, 30. März (1995)

Blaha, J. J., Jackson, J. P.: Multiresidue method for quantitative determination of organophosphorus pesticides in foods, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 68, 1095-1099 (1985)

Blaicher, G., Pfannhauser, W., Woidich, H.: Problems encountered with the routine application of HPLC to the analysis of carbamate pesticides, *Chromatographia* 13, 438-446 (1980)

Bodner, H., Schindler, W.: DC-Nachweis von Pestizidrückständen in Textilien, *Melliand Textilberichte* 3, 195-197 (1999)

Bottomley, P., Baker, P. G.: Multi-residue determination of organachlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in grain by gas-liquid and high-performance liquid chromatography, *Analyst* 109, 85-90 (1984)

Bremer Wollbörse: Untersuchungen von Rohbaumwolle auf mögliche Schadstoffe, Sonderdruck (1993)

Bremer Wollbörse: Schadstoffanalyse von Rohbaumwolle – Pestizide, Untersuchungen in 2000, Internetauskunft

Cejka, R.: T-Shirts aus Baumwolle – Abrüsten statt Ausrüsten, *Öko Test Heft* 5, 24-31 (1992)

Cetinkaya, M.: Bestimmung von Pestizidrückständen in Textilien, *Melliand Textilberichte* 1-2, 39-42 (1995)

Cetinkaya, M., Schenk, A.: Untersuchung verschiedener Rohbaumwollen auf Organochlorpestizidrückstände, *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 10, 150-153 (1986)

Chapman, R. A., Harris, C. R.: Extraction and liquid-solid chromatography cleanup procedures for the direct analysis of four Pyrethroid insecticides in crops by gas-liquid chromatography, *J. Chromatogr.* 166, 513-518 (1978)

Chemikalien-Verbotsverordnung: Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, Neufassung vom 20. Juli 1996 zu Bonn, BGBl. Teil 1, S. 1151

Cole, R. B.: Electrospray ionization mass spectrometry, Verlag John Wiley & Sons Inc., New York 1997

Der Spiegel: Trubel um Trikots, Ausgabe 2/2000, S. 67

Die Welt: Verkaufs-Stopp für angeblich giftige Fußball-Trikots, Ausgabe vom 6.1.2000, Seite 1 und 36

Dollacker, A.: Rolle des Pflanzenschutzes im Baumwollanbau, Melliand Textilberichte 12, 829-834 (1996)

Dreier, E., Stuurman, H. W.: Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln, Applikationen-Sammlung HPLC der Firma Shimadzu, (1993)

Ebing, W., Kirchhoff, J.: Gaschromatographie der Pflanzenschutzmittel: tabellarische Literaturreferate – Gas chromatographie of pesticides, Parey Verlag, Berlin Hamburg 1997

Ende, M., Pfeiffer, P., Spiteller, G.: Über das Einschleppen von Verunreinigungen bei Verwendung von Extrelut-Fertigsäulen, J. Chromatogr. 183, 1-7 (1980)

Enquete-Kommission des 12. deutschen Bundestages: Schutz des Menschen und der Umwelt-Bewertungskriterien und Perspektiven für umweltverträgliche Stoffkreisläufe in der Industriegesellschaft, Economica Verlag, Bonn 1994

EPA: Environmental protection agency: Tetra- through Octa- Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HR-GC/HR-MS, Method 1613, Dezember 1991

EPA: Environmental protection agency: Soxhlet Extraction, Method 3540C Revision 3, Dezember 1996

EPA: Environmental protection agency: Automated Soxhlet Extraction, Method 3541 Revision 0, Dezember 1994

EPA: Environmental protection agency: Pressurized fluid extraction, Method 3545 Revision 0, Dezember 1996

EPA: Environmental protection agency: Ultrasonic extraction, Method 3550B Revision 2, Dezember 1996

EG: Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften: Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (98/8/EG), Nr. L123/5-6 , (1998)

EG: Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften: Entscheidung der Kommission vom 27. Dezember 2000 über die Nichtaufnahme von Permethrin in Anhang I der Richtlinie 91/414/EWG des Rates und Widerrufung der Zulassungen für Pflanzenschutzmittel mit diesem Wirkstoff (2000/817/EG), Nr. L332/1-3, (2000)

EG: Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften: Entscheidung der Kommission vom 17. Februar 1999 zur Festlegung von Umweltkriterien für die Vergabe eines Umweltzeichens für Textilerzeugnisse (1999/178/EG), Nr. L57/21-30, (1999)

Falbe, J., Regitz, M.: Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992

FAZ: Frankfurter Allgemeine Zeitung: Nike hält seine Fußballtrikots nicht für gesundheitsgefährdend, Ausgabe vom 12.1.2000 Nr. 9, S. 23

Food and Agriculture Organization (FAO): Yearbook Production 52, 182 (1998)

Frahne, D.: Chemie im Kleiderschrank oder: der Sturm im Wasserglas, Textilveredlung 3/4, 4-10 (2000)

Franke, W.: Nutzpflanzenkunde, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1992

Frisbie, R. E., El-Zik, K. M., Wilson, L. T.: Integrated pest management systems and cotton production, John Wiley & Sons, New York 1989

Fuchsbichler, G.: Der Einsatz der automatischen Gelpermeationschromatographie zur Reinigung von Pestizidextrakten, Landwirtsch. Forsch. 32, 341-354 (1979)

Gefahrstoffverordnung: Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, Neufassung vom 15. November 1999 zu Bonn, BGBl. Teil 1, S. 2233

Geisler-Kroll, C.: Belastung der Rohstoffe für Naturtextilien durch Pestizideinsatz. In: Arbeitskreis Naturtextil e. V.: Ökologie und Bekleidung. Deutscher Fachverlag, 69-78 (1993)

Grob, K.: On-Column Injection in Capillary Gas Chromatography, Hüthig Verlag, Heidelberg 1987

Grob, K.: Classical Split and Splitless Injection in Capillary Gas Chromatography, Hüthig Verlag, Heidelberg 1988

GuT: Gemeinschaft umweltfreundlicher Teppichboden e.V.: Vergabekriterien für das GuT-Signet, 1998

Haider, K., Schäffer, A.: Umwandlung und Abbau von Pflanzenschutzmitteln in Böden – Auswirkungen auf die Umwelt, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 2000

Hassall, K. A.: The chemistry of pesticides – Their metabolism, mode of action and uses in crop protection, Verlag Chemie, Weinheim 1982

Hein, H., Kunze, W.: Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie, Weinheim 1994

Heine, E., Thomas, H., Höcker, H.: Chemische Substanzen – Eine Methode zur Erfassung ihrer Freisetzung aus Textilien, Textilveredlung 3/4, 6-15 (1999)

Hock, B., Fedtke, C., Schmidt, R. R.: Herbizide – Entwicklung, Anwendung, Wirkungen, Nebenwirkungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995

Hofer, A.: Stoffe 1: Textilrohstoffe, Garne, Effekte, 7. Aufl., Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main 1992

Hopper, M. L.: Automated gel permeation system for rapid separation of industrial chemicals and organophosphate and chlorinated pesticides from fats, J. Agric. Food Chem. 30, 1038-1041 (1982)

Hübschmann, H.-J.: Handbuch der GC/MS, Grundlagen und Anwendung, VCH Verlag, Weinheim 1996

IUPAC: Definition of persistence in pesticide chemistry, Pure Appl. Chem. 52, 2563-2566 (1980)

Johnson, L. D., Waltz, H. R., Ussary, J. P., Kaiser, F. E.: Automated gel permeation chromatographic cleanup of animal and plant extracts for pesticide residue determination, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 59, 174-187 (1976)

Kicinski, H. G.: Multi-Residue-Analytik von Pflanzenschutzmitteln und Metaboliten in Wasserproben mittels HPLC und Dioden-Array-Detektion, Chemie in Labor und Biotechnik 9, 487-493 (1991)

Knirsch, J.: Pestizideinsatz bei der Primärproduktion von Naturfasern: Baumwolle, Leinen (Flachs), (Schaf-) Wolle und Seide, Pestizid Aktions-Netzwerk (PAN), Hamburg, 58-59 (1993)

Kraus, Lj., Koch, A., Hoffstetter-Kuhn, S.: Dünnschichtchromatographie, Springer Labor Manual, Springer Verlag, Berlin 1996

Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz (LMBG): BGBl Teil1, S. 1169, Bonn 8. Juni 1993

Maier, H. G.: Lebensmittel und Umweltanalytik – Methoden und Anwendungen, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1990

Matthews, G. A.: Cotton insect pests and their management, Longman scientific & technical, UK 1989

Maute-Daul, G.: Mode und Chemie, Fasern, Farben, Stoffe, Springer Verlag, Berlin 1995

McMahon, B., Burke, J. A.: Analytical behaviour data for chemicals determined using AOAC multiresidue methodology for pesticide residues in foods, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61, 640-652 (1978)

Meier, H. J.: Gibt es Alternativen zur chemischen Ausrüstung von Textilien ? Aus: Arbeitskreis Naturtextil e. V.: Ökologie und Bekleidung. Deutscher Fachverlag, 69-78 (1993)

Meyer, V.: Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, Verlag Diesterweg Salle Sauerländer, Frankfurt am Main 1984

Naurer, H., Adelhelm, M.: Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik, 3 erw. und Neubearb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1997

Niessen, W. M. A.: Liquid chromatography - mass spectrometry, Verlag Marcel Dekker Inc, New York, Basel 1999

Nordmeyer, K., Thier, H. P.: Gaschromatographische Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln in Obst und Gemüse nach Probenvorbereitung mit Festphasenextraktion, Lebensmittelchemie 51, 85 (1997)

Oehme, M.: Gas-Chromatographische Detektoren, Hüthig Verlag, Heidelberg 1982

Oehme, M.: Praktische Einführung in die GC/MS-Analytik mit Quadrupolen, Hüthig Verlag, Heidelberg 1996

Oosterhuis, D. M.: Growth and development of a cotton plant. In: Cooperative extension service, University of Arkansas, United state department of agriculture and county government cooperation, 1-24 (1990)

Öko-Tex Standard 100: Herausgeber: Internationale Gemeinschaft für Forschung und Prüfung auf dem Gebiet der Textilökologie (Öko-Tex), Zürich, Schweiz, Ausgabe März 2000

Parlar, H., Angerhöfer, D.: Chemische Ökotoxikologie, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1995

Pflanzenschutzgesetz: Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1998, BGBl. I, S.971, 1527, Bonn

Pflanzenschutzmittel-Anwendungs-Verordnung: Fassung der Bekanntmachung vom 25. Juli 1994, BGBl. I, S.1416, Bonn

Pflugmacher, J., Ebing, W.: Zur Kenntnis des Elutionsverhaltens einiger Pflanzenschutzmittelwirkstoffklassen bei der Gelchromatographie, J. Chromatogr. 151, 171-179 (1978)

Platzek, T.: Wie groß ist die gesundheitliche Gefährdung durch Textilien wirklich ?, Melland Sonderdruck (1996)

Ried, M.: Chemie im Kleiderschrank, Rohwohlt Verlag, Reinbek bei Hamburg, 67-148 (1993)

Rinne, D., Groth, H.: Verhalten von Organochlorpestiziden bei der Extrakteinengung, Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 462-464 (1985)

Rückstands-Höchstmengen-Verordnung: Ausgabe vom 5. November 1999, BGBl. I, Nr. 49, S.2083, Bonn

Schomburg, G: Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik, 2. Auflage, Weinheim 1987

Schwind, K., H., Kaltenecker, M., Ueberschär, H., Petz, M.: Zur Extraktion von Toxaphenen aus Fett, Fleisch und Eiern von Legehühnern-Ein Vergleich zwischen Soxhlet- und ASE-Technik, Lebensmittelchemie 53, 39 (1999)

Smith, A. E., Milward, L. J.: Comparison of solvent systems for the extraction of Dichlofop acid, Picloram, Simazine and Triallate from weathered field soils, J. Agric. Food Chem. 31, 633-637 (1983)

Specht, K.: Organochlor- und Organophosphor-Verbindungen sowie stickstoffhaltige und andere Pflanzenschutzmittel, DFG-Methodensammlung, Methode S19 in: Manual of pesticide residue analysis volume 1, VCH Verlag, Weinheim 1987

Specht, K.; Platzek, T.: Mittel zum Färben und Ausrüsten von Textilien – Anmerkungen zu gesundheitlichen und analytischen Aspekten, Dtsch. Lebensm. Rundsch. 11, 352-358 (1995)

Specht, W., Tillkes, M.: Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Cleanup über Gel-Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie, Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 443-455 (1985)

Stalling, D. L., Roger, C. T., Johnson, J. L.: Cleanup of pesticide and polychlorinated biphenyl residues in fish extracts by gel permeation chromatography, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 55, 32-38 (1972)

Steinwandter, H.: Analytik und Kapillar-Gas-Chromatographie von d-HCH und anderen Chlorkohlenwasserstoff-Pestiziden, Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 137-140 (1980)

Stivje, T., Thier, H. P.: "Organochlor- und Organophosphorpestizide, DFG-Methodensammlung, Methode S9" in: Manual of pesticide residue analysis volume 1, VCH Verlag, Weinheim 1987

Textil Hilfsmittel Katalog 2000: Deutscher Fachverlag (1999)

Textilkennzeichnungsgesetz: Neufassung vom 14. August 1986 zu Bonn, BGBl. Teil 1, S. 1285

Thier, H. P.: Analysengang zur Ermittlung von Pestizid-Rückständen in Pflanzenmaterial, Dtsch. Lebensm. Rundsch. 11, 345-401 (1972)

Thier, H.-P., Frehse, H.: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1986

Umweltbundesamt: Ökologisch ausgerichtete Kennzeichen für Produkte und Dienstleistungen, Hrsg. Umweltbundesamt, Fachgebiet „Methoden der Produktbewertung, Umweltzeichen“ 1998

Unger, K. K., Weber, E.: Handbuch der HPLC: Teil1 - Leitfaden für Praktiker und Anfänger, 2. Überarbeitete Aufl., GIT Verlag, Darmstadt 1995

Versino, B., van der Venne, M.-Th., Vissers, H.: Comparison of some cleanup columns for residue analysis of chlorinated and phosphorus-containing pesticides, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54, 147-149 (1971)

Weil, H., Haberer, K.: Multimethod for pesticides in soil at trace level, Fresenius J. Anal. Chem. 339, 405-408 (1991)

Wenzel, K., D., Hubert, A., Engewald, W., Schüürmann, G.: ASE von POPs aus realen pflanzlichen Proben, GIT Spezial Separation 2, (1999)

Wiley 138 - Massenspektrensammlung: Hewlett Packard, Chem-Station-Library, Palo Alto, USA (1992)

Wolff, G., Ebing, W.: Eine Methode zur einheitlichen Reinigung und Bestimmung von Chlorkohlenwasserstoffinsektizidrückständen in verschiedenen Getreidearten, J. Chromatogr. 147, 213-219 (1978)

Wood, N. F.: Extraction and Cleanup of Organochlorine Pesticide Residues by Column Chromatography, Analyst 94, 399-405 (1969)

Worthing, C. R.: The pesticide manual – A world compendium, Eighth edit, The royal society of chemistry, Lavenham Press Limited, Lavenham Suffolk 1987

Yelverton, F. H.: Protecting water quality and reducing pesticide exposure, Cotton Production Guide, NC State University , North Carolina 1996, Internetauskunft

Zimmerli, B.: Erfahrungen bei der Konzentrierung pestizidhaltiger Extrakte, Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 64, 528-533 (1973)

12. Anhang

Öko-Tex Standard 100			Seite / Page 18
Anhang/Appendix/Annexe 6			
Auflistung der Einzelsubstanzen / Compilation of the individual substances / Liste des substances individuels			
Pestizide	Pesticides	Pesticides	CAS-Nr.
Name	Name	Nom	
2,4,5-T	2,4,5-T	2,4,5-T	93-76-5
2,4-D	2,4-D	2,4-D	97-75-7
Aldrin	Aldrine	Aldrine	309-00-2
Carbaryl	Carbaryl	Carbaryl	63-25-3
DDD	DDD	DDD	53-19-0, 72-54-8
DDE	DDE	DDE	3424-82-6, 72-55-9
DDT	DDT	DDT	50-29-3, 789-02-6
Dieldrin	Dieldrine	Dieldrine	60-57-1
Endosulfan, α -	Endosulfan, α -	Endosulfan, α -	115-29-7
Endosulfan, β -	Endosulfan, β -	Endosulfan, β -	33213-65-9
Endrin	Endrine	Endrine	72-20-8
Heptachlor	Heptachlor	Heptachlor	76-44-8
Heptachlorepoxyd	Heptachloroepoxide	Heptachloroepoxide	1024-57-3
Hexachlorbenzol	Hexachlorobenzene	Hexachlorobenzene	118-74-1
Hexachlorcyclohexan, α -	Hexachlorcyclohexane, α -	Hexachlorcyclohexane, α -	319-84-6
Hexachlorcyclohexan, β -	Hexachlorcyclohexane, β -	Hexachlorcyclohexane, β -	319-85-7
Hexachlorcyclohexan, δ -	Hexachlorcyclohexane, δ -	Hexachlorcyclohexane, δ -	319-86-8
Lindan	Lindane	Lindane	58-89-9
Methoxychlor	Methoxychlor	Methoxychlor	72-43-5
Mirex	Mirex	Mirex	2385-85-5
Toxaphen (Camphechlor)	Toxaphene	Toxaphen	8001-35-2
Trifluralin	Trifluralin	Trifluralin	1582-09-8

Abbildung 12-1: Parameter des Öko-Tex 100 Standards (auszugsweise)

„Baumwollfasern dürfen nicht mehr als 0,05 ppm (Nachweisgrenze Methode) folgender Stoffe enthalten: Aldrin, Captafol, Chlordan, DDT, Dieldrin, Endrin Heptachlor, Hexachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan (Isomere insgesamt), 2,4,5-T, Chlordimeform, Chlornbenzilat, Dinoseb und seine Salze und Monocrotophos.

Abbildung 12-2: Auszug aus dem Amtsblatt der EG, Kommission zur Festlegung von Umweltkriterien für die Vergabe eines Umweltzeichens für Textilerzeugnisse (Pestizide in Baumwolle)

Folgende gesundheitsgefährdende Pestizide dürfen im Produkt nicht nachweisbar sein: Hexachlorcyclohexan (alle Isomere), Aldrin, Diazinon, Dichlorofenthion, Dichlorphos, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Heptachloroepoxid, Hexachlorbenzol, Malathion, Methoxychlor, Mirex, o,p'-DDD, o,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, Parathion-ethyl, Parathion-methyl, Pentachlorphenol

Abbildung 12-3: Auszug aus den Vergabekriterien für das GuT-Signet, Schadstoffprüfung Pestizide

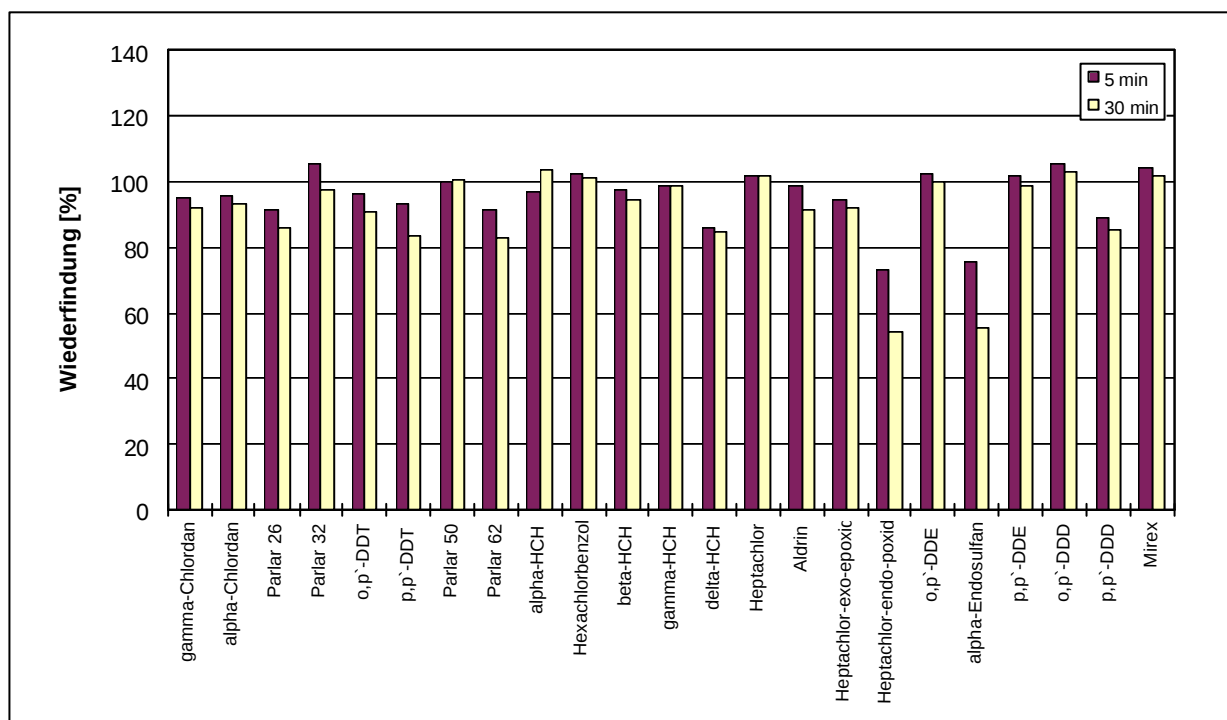


Abbildung 12-4: Einfluß der Kontaktzeit ausgewählter Pestizide mit Schwefelsäure in Bezug auf die Wiederfindung

Tabelle 12-1: Für den Baumwollanbau relevante Pestizide und Metabolite

Substanzname	CAS-Nr.	Synonyme	Metaboliten	Ausgangsverbindung
1-Naphthol	90-15-3			Carbaryl, Devinol
2,4,5-T	93-76-5	(2,4,5-Trichlorophenoxy)acetic acid	2,4,5-Trichlorophenol	
2,4-D	94-75-7	2,4-Dichlorophenoxy acetic acid	2,4-Dichlorophenol	2,4-D butyl ester
2,4-Dichloroaniline	554-00-7			Linuron, 3-Amino-2,5-dichlorobenzoic acid
2-Chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine	3397-62-4			Bladex, Atrazine, Terbutylazine, Simazine
3-(4-Chlorophenyl)methyl urea	55986-03-3			Linuron, Diuron
3,5-Dichloroaniline	626-43-7			Iprodione, Vinclozolin
3-Phenoxybenzoic acid	3739-38-6			Cypermethrin, Mavrik, Permethrin
a -Endosulfan	959-98-8			
Accent	111991-09-4	Nicosulfuron		
Acephate	30560-19-1		Methamidophos	
a-Chlordane	5103-71-9			
a-HCH	319-84-6	a-BHC		
Aldicarb	116-06-3		Aldicarb sulfoxide, Aldoxycarb	
Aldoxycarb	1646-88-4	Aldicarb sulfone		Aldicarb
Aldrin	309-00-2		Dieldrin	
Atrazine desisopropyl	1007-28-9	6-Deisopropylatrazine, 2-Amino-4-chloro-6-ethylamino-s-triazinen		
b-Endosulfan	33213-65-9			
b-HCH	319-85-7	b-BHC		
Bifenthrin	82657-04-3	Capture		
Buprofezin	69327-76-0	Applaud		
Captan	133-06-2	Orthocide 406	cis-1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	
Carbendazim	10605-21-7		2-Aminobenzimidazole	Benomyl, Thiophanate-methyl
Carbofuran	1563-66-2		3-Hydroxycarbofuran, 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzo-furan-7-ol, 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-3,7-diol, Carbofuran-3-keto, Carbofuran phenol-3-keto	
Carbosulfan, in acetonitrile (5mL)	55285-14-8	Advantage		
Chlordimeform	6164-98-3		4-Chloro-o-methylaniline	
Chlorethephon	16672-87-0	(2-Chloroethyl)phosphonic acid		
Chlorpyrifos	2921-88-2	Dursban, Chlorpyrifos ethyl	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol	
cis-Permethrin	61949-76-6			
Cyanazine	21725-46-2	Bladex	2-Chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine, Atrazine desethyl desisopropyl-2-hydroxy, Atrazine desisopropyl	
Cyfluthrin	68359-37-5			
Cyhalothrin	68085-85-8			
Cypermethrin	52315-07-8		3-Phenoxybenzoic acid	
DEF	78-48-8	S,S,S-Tributylphosphorotrithioate, Butifos		Tributylphosphorotrithioate
Deltamethrin	52918-63-5	Butox, Decamethrin		
Demeton S	126-75-0	Isosystox		Disulfoton

Tabelle 12-1: Für den Baumwollanbau relevante Pestizide und Metabolite (Fortsetzung)

Substanzname	CAS-Nr.	Synonyme	Metaboliten	Ausgangsverbindung
α-HCH	319-86-8	α-BHC		
Diazinon	333-41-5		2-Isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol, Diethyl phosphate	
Dichlofenthion	97-17-6	Mobilawn, Bromex	2,4-Dichlorophenol	
Dichlorvos	62-73-7	DDVP		Dibrom, Dyllox
Dicofol	115-32-2	Kelthane	4,4'-Dichlorobenzophenone, o,p'-Dicofol	
Dicrotophos	141-66-2	Bidrin		
Dieldrin	60-57-1	Heod		Aldrin
Dimethipin	55290-64-7	Oxidimethiin		
Dimethoate	60-51-5	Cygon	Omethoate	
Dinoseb	88-85-7	DNBP		
Disulfoton	298-04-4	Di-Syston	Disulfoton sulfone, Disulfoton sulfoxide, Demeton S	
Disulfoton sulfone	2497-06-5			Disulfoton
Disulfoton sulfoxide	2497-07-6			Disulfoton
Diuron	330-54-1	DCMU, Drexel	3,4-Dichloraniline, Bis(p-chlorophenyl)urea, N,N'-Bis(3,4-dichlorophenyl)urea, 3-(4-Chlorophenyl)methyl urea	
ε-HCH	-			
endo-Heptachlorepoxid	10224-57-3			Heptachlor
Endrin	72-20-8		Endrin aldehyde, Endrin ketone	
exo-Heptachlorepoxid	28044-83-9			Heptachlor
Fenpropathrin	64257-84-7	Danitol		
Fenvalerate	51630-58-1	Sanmarton		
Fluometuron	2164-17-2	Cotoran		
γ-HCH	58-89-9	Lindane, γ-BHC	1,2,4-Trichlorobenzene, 2,3,4-Trichlorophenol, 2,3,5-Trichlorophenol, 2,3,6-Trichlorophenol, 2,4,5-Trichlorophenol, 2,4,6-Trichlorophenol, 3,4,5-Trichlorophenol	
Glyphosphate	1071-83-6	Roundup	Aminomethyl phosphonic acid	
Guthion	86-50-0	Azinphos methyl	Azinphos-methyl oxon	
Heptachlor	76-44-8	Heptox	Heptachlor epoxide	
Hexachlorobenzene	118-74-1	HCB, Perchlorobenzene	Pentachlorophenol, Tetrachlorohydroquinone, Pentachlorothiophenol, 1,2,4,5-Tetrachlorobenzene, Pentachlorobenzene, 2,3,5,6-Tetrachlorophenol, 2,4,5-Trichlorophenol, 2,4,6-Trichlorophenol, 2,3,4,6-Tetrachlorophenol	
Linuron	330-55-2	Lorox, Afalon	2,4-Dichloroaniline, 3,4-Dichloroaniline, 3-(4-Chlorophenyl)methyl urea	
Mepiquat chloride	24307-26-4	Pix	N-Methyl piperidine	
Merphos	150-50-5	Tributylphosphorotriithioite, Folex	S,S,S-Tributylphosphorotriithioate	
Methamidophos	10265-92-6	Monitor		Acephate
Methidathion	950-37-8	Supracide		
Methomyl	16752-77-5	Lannate		Thiodicarb
Methoxychlor	72-43-5	Marlate	o,p'-Methoxychlor, p,p'-Methoxychlor-olefin	
Methyl parathion	298-00-0	Parathion-methyl, Metacide	4-Nitrophenol, Dimethyl-p-nitrophenyl phosphate	
Mirex	2385-85-5	Dechlorane		
Monocrotophos	6923-22-4	Azodrin		

Tabelle 12-1: Für den Baumwollanbau relevante Pestizide und Metabolite (Fortsetzung)

Substanzname	CAS-Nr.	Synonyme	Metaboliten	Ausgangsverbindung
Norflurazon	27314-13-2		Norflurazondesmethyl	
o,p'-DDD	53-19-0		o,p'-DDD olefin	o,p'-DDT
o,p'-DDD olefin				o,p'-DDD, o,p'-DDT
o,p'-DDE	3424-82-6	2,4'-DDE		o,p'-DDT
o,p'-DDT	789-02-6	2,4'-DDT	o,p'-DDD, o,p'-DDE, o,p'-DDD olefin	
Oxamyl	23135-22-0	Vydate		
Oxydemeton-methyl	301-12-2			
Oxyfluorfen	42874-03-3	Goal		
o,p'-DDD	72-54-8	4,4'-DDD		p,p'-DDT
o,p'-DDT	50-29-3	4,4'-DDT	p,p'-DDA, p,p',-DDD, p,p'-DDE	
p,p'-Methoxychlor-olefin	2132-70-9			Methoxychlor
p,p'-DDE	72-55-9	4,4'-DDE		p,p'-DDT
Paraquat CL tetrahydrate	1910-42-5	Weedol	Methylamine hydrochloride	
p-Bromoaniline	106-40-1			Metobromuron
Pendimethalin	40487-42-1			
Pentachlorophenol	87-86-5	PCP	2,3,4,6-Tetrachlorophenol, 2,3,5,6-Tetrachlorophenol	Pentachloronitrobenzene, Hexachlorobenzene
Pentachlorophenol	87-86-5	PCP	2,3,4,6-Tetrachlorophenol, 2,3,5,6-Tetrachlorophenol	Pentachloronitrobenzene, Hexachlorobenzene
Phenamiphos	22224-92-6	Fenamiphos, Nema-cur		
Phorate	298-02-2	Thimet	Phorate-oxon, Phorate sulfone, Phorate sulfoxide	
Phosalone	2310-17-0	Zolone		
Phosphamidon	13171-21-6	Dimecron		
Profenofos	41198-08-7	Curacron		
Propargite	2312-35-8	Omite	2-(4-tert-Butylphenoxy)cyclohexanol, 4-tert-Butylphenol, cis-Cyclohexanediol, trans-Cyclohexanediol	
Quinalphos	13593-03-8			
Quintozen	82-68-8	Pentachloronitrobenzene (PCNB)	Pentachloroaniline, Pentachlorobenzene, Pentachlorophenol	
Sethoxydim	74051-80-2	Poast, Expand		
Simazine	122-34-9	Princep	Atrazine desisopropyl, Simazine hydroxy, 2-Chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine, Atrazine desethyl desisopropyl-2-hydroxy	
Sulprofos	35400-43-2	Bolstar	Sulprofos sulfone, Sulprofos-sulfone-O-analog, Sulprofos-sulfoxide	
Thidiazuron	51707-55-2	Dropp		
Thiodicarb	59669-26-0	Semevin	Methomyl	
Thiram	137-26-8	Tetramethylthiuram disulfide	2-Imidazolidinethione	
Toxaphene	8001-35-2	Campechlor, Chlorinated camphene		
Tralomethrin	66841-25-6			
trans-Permethrin				
Trifluralin	1582-09-8	Treflan		

Tabelle 12-2: Geräteparameter und Meßbedingungen**12.2.1. HPLC-MS**

Gesamtes System von Hewlett Packard, HP 1100 Series

- Automatischer Probengeber
- Binäre Pumpe
- Vakuumentgaser
- Thermostatisierter Säulenraum
- Dioden-Array-Detektor mit Halbmikro-Durchflußzelle (5 µl, 6 mm Weglänge)
- Massenspektrometer mit API-ES
- Nitrogen Generator, Whatman Modul 75-72 (für MS)

Säule: Zorbax Eclipse XDB-C18; 2,1x150 mm; 3,5 µm; 4x20 mm Vorsäule (XDB-C8)

Säulentemperatur: 35°C

Injektionsvolumen: 5 µl

Flußrate: 0,3 ml/min

Eluenten: A: Methanol; B: 0,1 %ige Ameisensäure (pH 2,8)

Gradient:

Laufzeit [min]	Eluent A [%]
0	5
8	40
20	98
22	98
23	5
30	5

MS-Bedingungen:

- Elektrospray, positiv
- Gas Temp.: 350°C
- Drying Gas: 10 l/min
- Nebulizer Pressure: 30 psig
- V-Cap: 4000 V
- Fragmentor: 80 V

Scan: 50-600 amu; SIM: 50-400 amu

12.2.2. ASE

ASE-Einheit (Firma Dionex)

Zellvolumen	11 ml
Preheat	5 min
Static	5 min
Flush	120 vol%
Purge	60 s
Temperature	100°C
Pressure	10 MPa
Extraktionsmittel	Aceton

12.2.3. GC-MS-ECD

Gerät:	5890 Series II (Hewlett Packard, USA)
Injektor:	250°C, Splitless 2 min, dann Split 1:10
Injektion:	7673 Autosampler (Hewlett Packard, USA)
Injektionsvolumen:	2 µl
Trennsäulen:	Vorsäule unbelegt deaktiviert 30 cm x 0,53 mm (Analyt), Y-Splitter deaktiviert (Hewlett Packard, USA), zweimal: HP 5 MS, 50 m x 0,20 mm ID, 0,33 µm Filmdicke (Hewlett Packard, USA)
Trärgas:	Helium, 0,7 ml/min
Detektoren:	5972 Mass Selective Detector (Hewlett Packard) EI 70 eV, Transferline 280°C 61223A Electron capture detector (Hewlett Packard), 300°C
Temperaturprogramme:	Pestizide Fraktion 1 und 2 50°C 2 min, 50-210°C (20°C/min), 2 min isotherm 210-260°C (12°C/min), 1 min isotherm 260-310°C (9°C/min), 6,5 min isotherm

Pestizide Fraktion 3

50°C 2 min, 50-210°C (20°C/min), 2 min isotherm

210-260°C (12°C/min), 1 min isotherm

260-310°C (9°C/min), 4,5 min isotherm

Pestizide Fraktion 4

50°C 2 min, 50-210°C (20°C/min), 2 min isotherm

210-250°C (12°C/min), 5 min isotherm

260-310°C (9°C/min), 1 min isotherm

Pestizide Fraktion 5 und 6

50°C 2 min, 50-300°C (22°C/min), 4 min isotherm

Pestizide des schwefelsauren SC-Cleanups

50°C 2 min, 50-210°C (20°C/min), 2 min isotherm

210-250°C (12°C/min), 5 min isotherm

260-310°C (9°C/min), 1 min isotherm

12.2.4. Programme des automatischen Probensamplers Aspec XL der Firma Abimed Gilson, Übersicht der Programmschritte

Fraktionierung an Kieselgel

```
***** Programm *****
1 DECInit          Pos.: 3
2 DECInit          Pos.: 4
3 DECInit          Pos.: 5
4 Rinse            5000 / 5000 µl
5 PrimePort        5000 µl TPORT 9
6 BeginLoop
7   LoadCartridge 8000 SOLVENT_A-Kartuschen1
8   LoadCartridge 3000 TRPORT 8-Kartuschen1
9   LoadCartridge 24000 Reservoir-Kartuschen1
10  LoadCartridge 800 TRPORT 8-Proben1
11  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 1
12  LoadCartridge 500 TRPORT 8-Proben1
13  LoadCartridge 2000 Proben1-Kartuschen1
14  LoadCartridge 8000 Reservoir-Kartuschen1
15  LoadCartridge 1500 TRPORT 8-Kartuschen1
16  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 2
17  LoadCartridge 7000 SOLVENT_B-Kartuschen1
18  LoadCartridge 2500 TRPORT 8-Kartuschen1
19  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 3
20  LoadCartridge 8000 TRPORT 9-Kartuschen1
21  LoadCartridge 2500 TRPORT 8-Kartuschen1
22  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 4
23  LoadCartridge 8000 SOLVENT_C-Kartuschen1
24  LoadCartridge 2500 TRPORT 8-Kartuschen1
25  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 5
26  LoadCartridge 8000 SOLVENT_D-Kartuschen1
27  LoadCartridge 2500 TRPORT 8-Kartuschen1
28  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 1
29  LoadCartridge 8000 SOLVENT_A-Kartuschen1
30  LoadCartridge 2500 TRPORT 8-Kartuschen1
31  DECToWash       Pos.: 3
32 EndLoop
```

Bezeichnungen:

Kartuschen1:	Kieselgelsäulen; Rack 3
Proben1:	Probenextrakte; Rack 1
Reservoir:	Hexan
Solvent_A:	Aceton
Solvent_B:	Toluol:Hexan (35:65; V:V)
Solvent_C:	Aceton:Toluol (5:95; V:V)
Solvent_D:	Aceton:Toluol (20:80; V:V)
Trport 8:	Luft
Trport 9:	Toluol

Säulenchromatographisches Cleanup der Fraktionen

Fraktion 1

```
1 DECInit          Pos.: 3
2 DECInit          Pos.: 4
3 DECInit          Pos.: 5
4 Rinse            5000 / 5000 æl
5 BeginLoop
6   LoadCartridge 5000 SOLVENT_A-Baker 1
7   LoadCartridge 24000 Reservoir-Baker 1
8   LoadCartridge 1000 TRPORT 8-Baker 1
9   LoadCartridge 1000 TRPORT 8-Fraktion 1
10  LoadCartridge 2500 Fraktion 1-Baker 1
11  LoadCartridge 3500 Reservoir-Baker 1
12  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 1
13  LoadCartridge 4000 SOLVENT_B-Baker 1
14  DECToWash       Pos.: 3
15 EndLoop
```

Bezeichnungen:

Baker1: Kombinierte Säulen SDB-Florisil-SDB; Rack 3
Fraktion1: Probenextrakte; Rack 1
Reservoir: Hexan
Solvent_A: Aceton
Solvent_B: Ethylacetat
Trport 8: Luft

Fraktion 2-4

```
1 DECInit          Pos.: 3
2 Rinse            5000 / 5000 æl
3 BeginLoop
4   LoadCartridge 5000 SOLVENT_A-Baker 1
5   LoadCartridge 24000 Reservoir-Baker 1
6   LoadCartridge 1000 TRPORT 8-Baker 1
7   LoadCartridge 1000 TRPORT 8-Fraktion 1
8   LoadCartridge 2500 Fraktion 1-Baker 1
9   LoadCartridge 4500 Reservoir-Baker 1
10  DECToColl       Pos.: 3 Reihe: 1
11  LoadCartridge 4000 SOLVENT_B-Baker 1
12  DECToWash       Pos.: 3
13 EndLoop
```

Bezeichnungen:

Baker1: Kombinierte Säulen SDB-Florisil-SDB; Rack 3
Fraktion1: Probenextrakte; Rack 1
Reservoir: Hexan
Solvent_A: Aceton
Solvent_B: Ethylacetat
Trport 8: Luft

Fraktion 5-6

```
1 DECInit          Pos.: 3
2 Rinse            5000 / 5000 æl
3 BeginLoop
4   LoadCartridge 24000 Reservoir-Baker 1
5   LoadCartridge 1100 TRPORT 8-Baker 1
6   LoadCartridge 1000 TRPORT 8-Fraktion 1
7   LoadCartridge 2500 Fraktion 1-Baker 1
8   LoadCartridge 4000 Reservoir-Baker 1
9   DECToColl      Pos.: 3 Reihe: 1
10  LoadCartridge 4000 SOLVENT_A-Baker 1
11  DECToWash      Pos.: 3
12 EndLoop
```

Bezeichnungen:

Baker1:	Säulen SDB; Rack 3
Fraktion1:	Probenextrakte; Rack 1
Reservoir:	Hexan
Solvent_A:	Ethylacetat
Trport 8:	Luft

Tabelle 12-3: Material und Methoden**12.3.1. Probenaufreinigung mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion**

Extrakt 1:

Ausschütteln von 80 ml Extrakt mit dreimal 30 ml Dichlormethan/Hexan (1:9; V:V)

Extrakt 2:

Ausschütteln der verbleibenden wässrigen Phase mit dreimal 30 ml Dichlormethan /Aceton (3:1; V:V)

Extrakt 3:

Sättigen der verbleibenden wässrigen Phase von Schritt 2 mit NaCl; Ausschütteln mit dreimal 30 ml Dichlormethan/Aceton (3:1; V:V)

Die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und zur Analyse eingeengt.

12.3.2. Probenaufreinigung mittels schwefelsaurem Kieselgel

Herstellung des schwefelsauren Kieselgels (44%ig):

56 g SiO₂ (63-200 mesh) im Rundkolben vorlegen, 44 g konz. H₂SO₄ hinzugeben, am Rotationsverdampfer bei maximalem Unterdruck drehen, bis das SiO₂ völlig homogen und rieselfähig ist.

Herstellung des basischen Kieselgels:

33 g NaOH in Methanol lösen. 67 g SiO₂ (63-200 mesh) im Rundkolben vorlegen, gelöstes NaOH portionsweise hinzugeben, kontrolliert am Rotationsverdampfer abdampfen bis die Mischung nur noch feucht ist, anschließend bei maximalem Unterdruck drehen bis das SiO₂ völlig homogen und rieselfähig ist.

Herstellung des Silbernitrat-Kieselgels:

10 g AgNO₃ in 20 ml H₂O lösen. 90 g SiO₂ (63-200 mesh) im Rundkolben vorlegen, gelöstes AgNO₃ hinzugeben, am Rotationsverdampfer 1 h bei 30°C dann 3 h bei 70°C bei maximalem Unterdruck abdampfen. Aktivierung der Mischung 12 h im Trockenschrank bei 150°C.

Aufbau der Säule von unten nach oben:

SiO₂ - SiO₂/NaOH - SiO₂ - (SiO₂/H₂SO₄ - SiO₂)₃ - SiO₂/AgNO₃

12.3.3. Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Gef. Symb.	R-Sätze	S-Sätze
2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene	Ehrenstorfer	Xn	20,22-36	26
2,4-Dichloraniline	Supelco	T	23,24,25-33-50,53	28-36,37-45-60-61
3(4-Chlorophenyl)meth.urea	Supelco	Xi	36,37,38	26-36
3,5-Dichloraniline	Supelco	T	23,24,25-33-50,53	28-36,37-45-60-61
4,4'-Dibromo-octafluorobiphenyl	Baker	Xn	20,22-36	26
α - HCH	Riedel de Häen	T	21-25-40	22-36,37-45
Accent	Riedel de Häen	Xn	36-40-43	36,37
Aceton	Merck	F, Xi	11-36-66-67	9-16-26
Acetonitril	Merck	F,T	11-23/24/25	16-27-45
α -Chlordan	Riedel de Häen	Xn	21,22-40-50,53	36,37-60-61
α-Endosulfan	Riedel de Häen	T	24,25-36-50,53	28.1-36,37-45-60-61
Alachlor (ISTD)	Riedel de Häen	Xn	22-4043	36,37,38
Aldicarb	Riedel de Häen	T	24-26,28-50,53	22-36,37-45-60-61
Aldrin	Riedel de Häen	T	24,25-40-48,24,25-50,53	22-36,37-45-60-61
Atrazin-desisopropyl	Supelco	Xn	20,22-36	26
β- HCH	Riedel de Häen	T	21-25-40	22-36,37-45
α -Endosulfan	Riedel de Häen	T	24,25-36-50,53	28.1-36,37-45-60-61
Bifenthrin	Riedel de Häen	T	20,21-25	2-13-45
Captafol	Riedel de Häen	T	45-43	53-45
Captan	Riedel de Häen	Xn	36-40-43	36,37
Carbaryl	Riedel de Häen	Xn	22-40-50	22-24-36,37-46-61
Chlorpyrifos	Riedel de Häen	T	24,25-50,53	28.1-36,37-45-60-61
cis-Permethrin	Riedel de Häen	F	11	9-16-33
Cyanazin	Riedel de Häen	Xn	22	37
Cyclohexan	Merck	F,Xn,N	11-38-50/53-65-67	9-16-33-60-61-62
DEF	Riedel de Häen	-	-	-
d-HCH	Riedel de Häen	T	21-25-40	22-36,37-45
Diazinon	Riedel de Häen	Xn	22-50,53	24,25-60-61
Dichlofenthion	Riedel de Häen	Xn	22-50,53	60-61
Dichlormethan	Merck	Xn	40	23-24,25-36,37
Dichlorvos	Riedel de Häen	T	24-28-50,52	28.1-36,37-45-60-60
Dicrotophos	Riedel de Häen	T	24-28-50,53	28.1-36,37-45-60-61
Dieldrin	Supelco	T+	11-23,24,25	16-27-45
Dimethipin-Lösung	Riedel de Häen	F	11	16-23-29-33
Dimethoat	Riedel de Häen	Xn	21,22	36,37
Disulfoton	Riedel de Häen	T	27,28-50,53	28.1-36,37-45-60-61
Disulfoton sulfoxid	Supelco	T	24-28	28.1-36,37-45
Diuron	Riedel de Häen	Xn	22-40-48,22-50,53	13-22-23-37-46-60-61
e - HCH	Promochem	T	21-25-40	22-36,37-45
Endrin	Riedel de Häen	T	24-28-50,53	22-36,37-45-60-61
Ethylacetat	Merck	F, Xi	11-36-66-67	16-26-33
Ethyl-Parathion	Riedel de Häen	T	27,28-50,53	28.1-36,37-45-60-61
Florisil	Baker		-	-
Fluomethuron	Riedel de Häen	Xn	22	-
g - HCH	Riedel de Häen	T	21-25-40	22-36,37-45
g-Chlordan	Riedel de Häen	Xn	21,22-40-50,53	36,37-60-61
Heptachlor	Riedel de Häen	T	24,25-33-40-50,53	36,37-45-60-61
Heptachlor-endo-epoxid	Riedel de Häen	T	24,25-33-40-50,53	36,37-45-60-61
Heptachlor-exo-epoxid	Riedel de Häen	T	24,25-33-40-50,53	36,37-45-60-61
Hexachlorbenzol	Riedel de Häen	T	45-48,28-50,53	53-45-60-61
Hexan	Merck	F,Xn,N	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62

12.3.3. Verwendete Chemikalien (Fortsetzung)

Substanz	Hersteller	Gef. Symb.	R-Sätze	S-Sätze
Kieselgel	Merck/Baker	Xn	40/20	22
Linuron	Riedel de Häen	Xn	22-40-48,22-50,53	36,37-60-61
Malathion	Riedel de Häen	Xn	22	24
Mepiquatchlorid	Riedel de Häen	Xn	22-52,53	61
Merphos	Supelco	T	24-26,28	36,37,39-45
Methanol	Merck	F,T	11-23,24,25-39,23,24,25	7-16-36,37-45
Methomyl	Supelco	T	28-50,53	22-36,37-45-60-61
Methoxychlor	Riedel de Häen	T	11-23/25	7-16-24-45
Methyl-Parathion	Riedel de Häen	T	24-28	28.1-36,37-45
Mirex	Riedel de Häen	Xn	21,22-40-50,53-62-63-64	13-36,37-46-60-61
n-Nonan	Merck	Xn	10-65	23.2-24-62
o,p`-DDD	Riedel de Häen	T	-	22-24,25
o,p`-DDD-olefin	Supelco	T	-	22-24,26
o,p`-DDE	Supelco	Xn	22-40	22-24,25
o,p`-DDT	Riedel de Häen	T	25-40-48	22-36,37-45
Oxyfluorfen	Riedel de Häen	-	20-24/25	-
p,p`-DDD	Supelco	T	21-25	22-25-45
p,p`-DDE	Riedel de Häen	Xn	22-40	22-24,25
p,p`-DDT	Riedel de Häen	T	25-40-48,25-50,53	22-36,37-45-60-61
p,p`-Methoxychlorolefin	Supelco	Xn	22-40	22-24,25
p-Bromanilline	Supelco	Xn	20,21,22-33	28-36,37
Pendimethalin	Riedel de Häen	Xn	22	-
Petrolether (50°C-70°C)	Merck	F,Xn	11-52/53-65	9-16-23.2-24-33-62
Phenamidophos	Riedel de Häen	T	24-26,28	36,37,39-45
Phorate	Riedel de Häen	T	27,28	28.1-36,37-45
Phosphamidon	Riedel de Häen	T	24-28-40-50,53	23-36,37-45-60-61
Profenophos	Riedel de Häen	Xn	20,21,22	36,37
Propargit	Riedel de Häen	Xn	22-36	24
Quintozen	Riedel de Häen	Xi	43	-
Schwefelsäure konz	Merck	C	35	26-30-45
Sethoxydim	Riedel de Häen	-	-	-
Simazin	Riedel de Häen	Xn	40	36,37
Styrol-diveny-benzol	Baker		-	-
Sulprophos	Riedel de Häen	T	21-25	23-45
Thidiazuron	Riedel de Häen	Xn	21	22-25
Thiodicarb	Riedel de Häen	T	23,25	26-45
Toluol	Merck	F,Xn	11-20	16-25-29-33
Toxaphen-Lösung	Ehrenstorfer	F	11	9-16-29-33
trans-Permethrin	Riedel de Häen	F	11	9-16-33
Trifluralin	Riedel de Häen	Xi	36-43	24-37

Tabelle 12-4: Kenndaten der mittels HPLC-MS bestimmten Pestizide

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]		[%]	MW [%]	[%]	MW [%]	[µg/kg]
Diuron	233	255	235	8,4 - 168,0	10,5 - 210,0	1,000	11,87	74,6	5,43	82,6	4,20
Thiodicarb	377	355	88	6,2 - 123,0	7,7 - 153,8	1,000	10,39	75,4	12,89	77,8	0,77
Thidiazuron	221	243	102	5,2 - 104,0	6,5 - 130,0	1,000	7,12	81,0	21,03	88,1	6,50
Merphos	315	337	259	9,5 - 190,0	11,9 - 237,5	0,996	4,99	83,6	8,78	86,2	2,38
Phenamidophos	304	326	276	5,2 - 104,0	6,5 - 130,0	1,000	3,97	80,9	7,02	89,9	2,60
Methomyl*	185	106	88	12,3 - 123,0	15,4 - 153,8	1,000	4,52	95,8	4,77	82,8	15,38
Sethoxydim	328	350	282	5,7 - 114,0	7,1 - 142,5	0,996	3,14	104,5	4,63	93,7	1,43
Dimethoat	199	252	171	6,6 - 131,0	8,2 - 163,8	1,000	5,63	88,1	11,39	86,2	1,64
3(4-Chlorophenyl)meth.urea	185	207	128	5,8 - 115,0	7,2 - 143,8	0,997	9,94	96,6	15,56	93,5	7,19
Aldicarb	213	89	116	6,4 - 127,0	7,9 - 158,8	0,999	4,79	78,9	9,77	83,2	3,18
Dicrotophos	238	260	193	6,8 - 135,0	8,4 - 168,8	1,000	6,95	90,1	5,72	101,2	1,69
Mepiquatchlorid	114	115	-	6,0 - 119,0	7,4 - 148,8	0,999	19,66	23,9	12,88	47,5	1,49
Chlorpyriphos	350	372	322	8,1 - 161,0	10,1 - 201,3	1,000	7,98	87,6	7,74	102,3	2,01
Fluomethuron	233	255	234	6,6 - 132,0	8,3 - 165,0	1,000	3,83	79,4	12,51	74,8	1,65
Alachlor (ISTD)	292	238	162	-	-	-	3,14	84,5	7,88	88,5	1,31

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-5: Kenndaten der mittels schwefelsaurem Kieselgel aufgereinigten Pestizide

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]		[%]	MW [%]	[%]	MW [%]	[µg/kg]
a - HCH	219	183	181	9,4 - 147,5	11,8 - 184,4	0,971	8,03	93,4	n.b.	n.b.	0,59
β - HCH	183	219	181	8,1 - 127,0	10,1 - 158,8	0,987	25,03	81,0	n.b.	n.b.	0,51
g - HCH	219	183	181	8,0 - 124,7	10,0 - 155,9	0,985	8,56	113,4	n.b.	n.b.	0,50
d - HCH	219	183	181	25,6 - 400,0	32,0 - 500,0	0,924	23,44	94,7	n.b.	n.b.	0,13
Hexachlorbenzol	284	282	286	8,1 - 125,8	10,1 - 157,3	0,987	2,42	77,5	n.b.	n.b.	1,60
Heptachlor	272	274	100	8,1 - 126,0	10,1 - 157,5	0,998	5,60	109,0	n.b.	n.b.	0,50
Aldrin	66	263	293	12,0 - 188,3	15,0 - 235,4	0,980	21,11	26,3	n.b.	n.b.	1,13
Heptachlor-exo-epoxid	353	355	81	8,2 - 128,5	10,3 - 160,6	0,995	9,30	82,1	n.b.	n.b.	0,26
p,p`-DDD	235	237	165	8,0 - 125,5	10,0 - 156,9	0,993	8,02	111,6	n.b.	n.b.	0,50
o,p`-DDD	235	237	165	8,2 - 128,8	10,3 - 161,0	0,994	3,78	97,5	n.b.	n.b.	0,26
p,p`-DDE	246	248	318	8,1 - 127,0	10,1 - 158,8	0,994	10,19	79,9	n.b.	n.b.	0,13
o,p`-DDE	246	248	318	8,4 - 131,3	10,5 - 164,1	0,991	3,40	94,2	n.b.	n.b.	0,13
Mirex	272	274	237	8,3 - 129,0	10,4 - 161,3	0,993	4,29	80,4	n.b.	n.b.	0,26
p,p`-DDT	235	237	165	8,2 - 128,5	10,3 - 160,6	0,994	4,49	128,8	n.b.	n.b.	0,26
o,p`-DDT	235	237	165	8,3 - 129,8	10,4 - 162,3	0,998	12,39	94,2	n.b.	n.b.	0,26
Quintozen	295	293	297	33,0 - 515,0	41,3 - 643,8	0,999	2,58	98,1	n.b.	n.b.	0,52
o,p`-DDD-olefin	282	284	212	9,3 - 145,0	11,6 - 181,3	0,993	10,94	91,0	n.b.	n.b.	0,58
α -Chlordan	373	375	377	8,0 - 125,0	10,0 - 156,3	0,992	3,27	100,4	n.b.	n.b.	0,13
g-Chlordan	373	375	377	8,0 - 125,0	10,0 - 156,3	0,992	2,97	107,2	n.b.	n.b.	0,13
Parlar 26	231	161	329	16,0 - 250,0	20,0 - 312,5	0,998	14,22	106,2	n.b.	n.b.	1,00
Parlar 32	161	197	233	16,0 - 250,0	20,0 - 312,5	0,989	11,52	86,9	n.b.	n.b.	1,50
Parlar 50	339	195	159	16,0 - 250,0	20,0 - 312,5	0,974	11,73	92,3	n.b.	n.b.	1,50
Parlar 62	195	159	339	16,0 - 250,0	20,0 - 312,5	0,806	16,01	81,6	n.b.	n.b.	1,50

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-6: Kenndaten der mittels Fraktionierung und Adsorptionschromatographie aufgereinigten Pestizide, Fraktion 1

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]			[%]	MW [%]	[%]	
Trifluralin	306	264	290	16,3 - 260,5	20,4 - 325,6	1,000	5,07	80,7	7,56	73,8	0,07
Phorate	121	75	97	2,7 - 42,9	3,4 - 53,6	0,993	6,89	83,7	9,19	76,6	0,34
Disulfoton	97	88	89	2,8 - 45,0	3,5 - 56,3	0,998	3,88	108,8	6,62	106,1	0,42
Dichlofenthion	279	223	162	12,9 - 205,6	16,1 - 257,0	1,000	3,12	106,8	2,74	89,1	0,15
Pendimethalin	252	281	162	26,2 - 419,2	32,8 - 524,0	0,997	14,40	86,2	5,34	106,5	1,05
Heptachlor-endo-epoxid	217	237	253	12,6 - 201,2	15,7 - 251,5	1,000	18,09	75,4	21,50	83,1	0,35
α-Endosulfan	241	265	263	19,6 - 313,2	24,5 - 391,5	1,000	8,40	106,9	15,30	93,3	0,63
Endrin	263	265	261	18,8 - 300,6	23,5 - 375,8	0,998	7,59	118,1	11,05	108,5	0,56
Sulprophos	322	156	140	6,5 - 103,2	8,1 - 129,0	1,000	6,23	53,1	17,67	66,9	0,31
Bifenthrin	181	166	165	2,7 - 43,9	3,4 - 54,9	1,000	11,05	48,8	20,97	33,4	0,11
cis-Permethrin	183	163	165	12,5 - 200,0	15,6 - 250,0	0,999	22,77	86,1	18,45	89,7	0,25
trans-Permethrin	183	163	165	12,5 - 200,0	15,6 - 250,0	0,989	14,80	79,0	12,16	75,9	0,25

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-7: Kenndaten der mittels Fraktionierung und Adsorptionschromatographie aufgereinigten Pestizide, Fraktion 2

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]		[%]	MW [%]	[%]	MW [%]	
d-HCH	219	183	181	15,9 - 254,0	19,8 - 317,5	0,994	8,69	60,4	6,33	63,1	1,08
Ethyl-Parathion	291	109	186	20,1 - 322,2	25,2 - 402,8	0,999	2,02	99,4	9,44	94,8	0,97
Oxyfluorfen	252	300	361	32,4 - 519,0	40,5 - 648,8	0,999	8,39	53,8	24,51	45,1	1,56
Dieldrin	79	263	81	18,8 - 300,0	23,4 - 375,0	0,991	9,30	72,4	6,62	52,9	1,58
p,p'-Methoxychlorolefin	308	310	238	1,8 - 29,0	2,3 - 36,3	0,991	8,38	72,7	8,66	54,1	0,19
Methoxychlor	227	228	-	12,8 - 204,0	15,9 - 255,0	1,000	3,01	84,7	5,53	72,3	0,20
Kenndaten siehe Fraktion 1											
Pendimethalin											
Heptachlor-endo-epoxid											
Endrin											
Bifenthrin											
cis-Permethrin											
trans-Permethrin											
Kenndaten siehe Fraktion 3											
Propargit											

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-8: Kenndaten der mittels Fraktionierung und Adsorptionschromatographie aufgereinigten Pestizide, Fraktion 3

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]		[%]	MW [%]	[%]	MW [%]	
2,4-Dichloranilline	161	163	126	6,1 - 97,4	7,6 - 121,7	0,997	6,29	82,1	18,22	78,2	0,16
3,5-Dichloranilline	161	163	126	6,3 - 101,0	7,9 - 126,3	0,995	12,66	63,9	16,64	64,3	0,91
Methyl-Parathion	263	125	109	16,7 - 266,5	20,8 - 333,1	0,999	11,62	67,9	24,58	46,7	0,33
b-Endosulfan	267	277	339	18,8 - 301,2	23,5 - 376,5	0,993	15,14	86,2	6,89	89,4	3,77
Propargit	173	135	201	16,2 - 259,0	20,2 - 323,8	0,996	12,01	66,6	22,71	42,7	3,24
Kenndaten siehe Fraktion 2											
Ethyl-Parathion											
Oxyfluorfen											
Methoxychlor											

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-9: Kenndaten der mittels Fraktionierung und Adsorptionschromatographie aufgereinigten Pestizide, Fraktion 4

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]			[%]	MW [%]	[%]	
Dichlorvos	185	109	79	17,6 - 281,5	22,0 - 351,9	1,000	14,89	86,3	18,10	82,3	1,41
p-Bromanilline	171	173	92	18,2 - 290,5	22,7 - 363,1	0,894	2,51	82,5	7,98	79,6	0,73
Captafol	151	79	80	16,0 - 256,5	20,0 - 320,6	0,998	14,30	127,1	8,93	109,3	1,92
Carbaryl	144	115	116	19,9 - 318,6	24,9 - 398,3	0,998	13,20	52,1	13,94	53,9	2,39
Simazin	201	186	173	9,4 - 150,0	11,7 - 187,5	0,999	2,74	97,5	2,10	79,2	1,88
Dimethipin	118	76	54	31,3 - 500,0	39,1 - 625,0	0,999	6,50	122,1	19,58	108,1	1,25
Diazinon	199	179	152	13,3 - 212,8	16,6 - 266,0	0,995	4,17	91,0	7,14	74,9	0,53
Linuron	188	160	248	100,7 - 1611,0	125,9 - 2013,8	0,959	15,33	73,5	20,41	77,3	1,21
Malathion	125	127	173	13,7 - 218,4	17,1 - 273,0	0,999	18,53	47,1	18,83	43,4	1,37
Cyanazin	225	240	198	26,1 - 416,8	32,6 - 521,0	0,990	5,84	66,1	8,35	49,2	2,08
Captan	79	117	119	25,7 - 410,4	32,1 - 513,0	0,933	6,92	92,6	5,85	89,5	3,08
Profenophos	339	337	139	9,5 - 152,7	11,9 - 190,9	0,957	6,35	77,2	3,34	82,3	1,15
DEF	169	170	202	35,1 - 561,0	43,8 - 701,3	0,999	7,22	86,2	6,51	81,4	0,28

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-10: Kenndaten der mittels Fraktionierung und Adsorptionschromatographie aufgereinigten Pestizide, Fraktion 5

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]		[%]	MW [%]	[%]	MW [%]	[µg/kg]
Accent	155	154	125	45,1 - 721,0	56,3 - 901,3	0,999	3,49	86,3	6,38	77,4	1,24
Atrazin-desisopropyl	145	147	173	10,0 - 160,2	12,5 - 200,3	0,904	8,49	96,3	5,16	105,0	2,00
Kenndaten siehe Fraktion 4											
Dichlorvos											
Simazin											
Cyanazin											

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Tabelle 12-11: Kenndaten der mittels Fraktionierung und Adsorptionschromatographie aufgereinigten Pestizide, Fraktion 6

Komponenten	Detektierte Massen [m/z]			Kalibrierbereich		r	CV	WDF	CV	WDF	NG
							hoher Level		niedriger Level		
	Target	Q 1	Q 2	[pg/µl]	[µg/kg]		[%]	MW [%]	[%]	MW [%]	[µg/kg]
Disulfoton sulfoxid	153	97	125	14,0 - 112,2	17,5 - 140,3	0,968	12,42	88,8	15,03	80,5	1,40
Phosphamidon	264	127	138	51,9 - 415,2	64,9 - 519,0	0,976	6,24	77,3	12,56	72,2	3,11

r: Korrelationskoeffizient; CV: Variationskoeffizient; WDF: Wiederfindung; MW: Mittelwert; NG: Nachweisgrenze

Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge

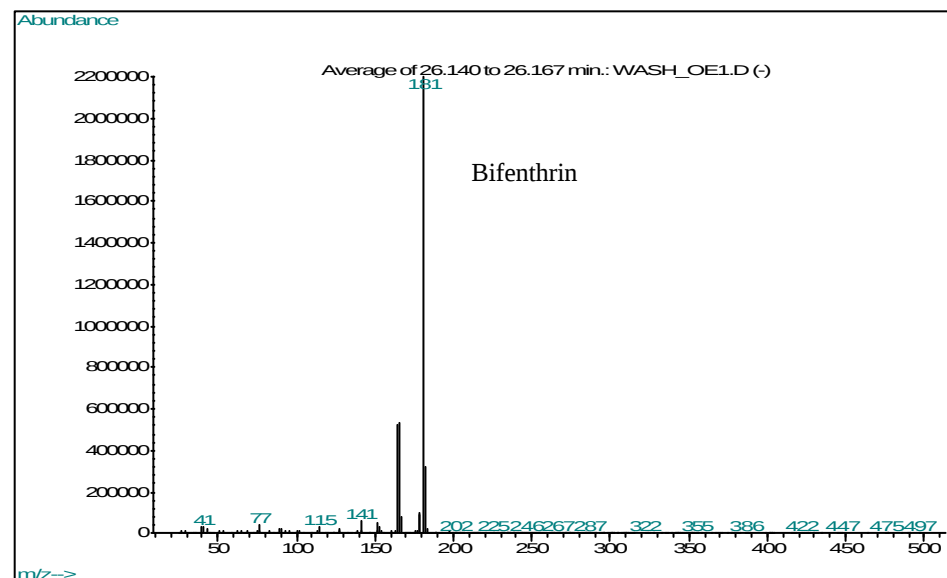
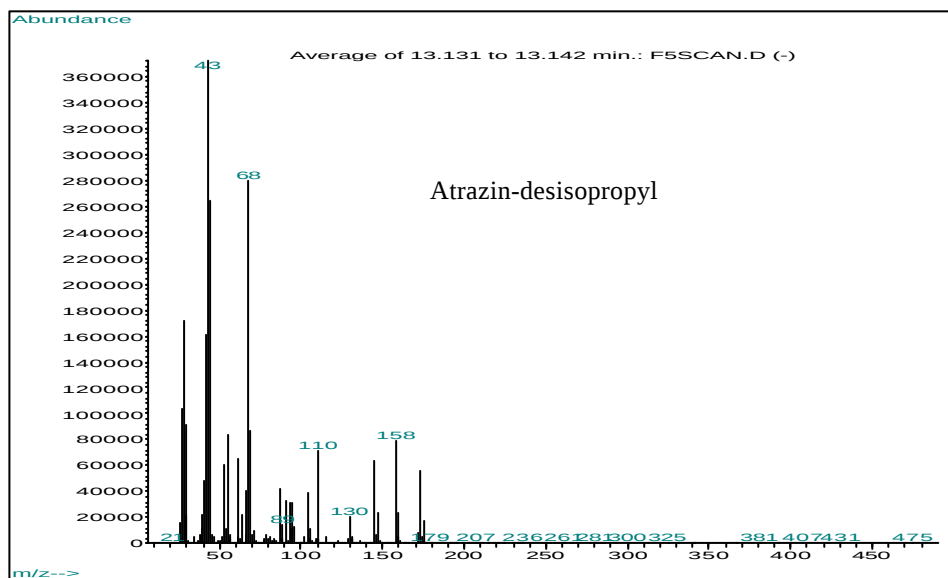
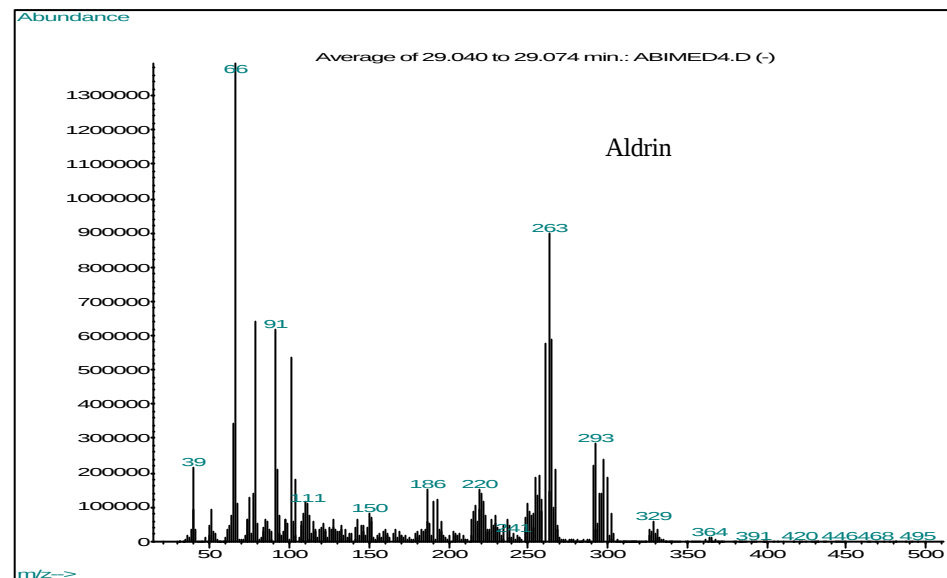
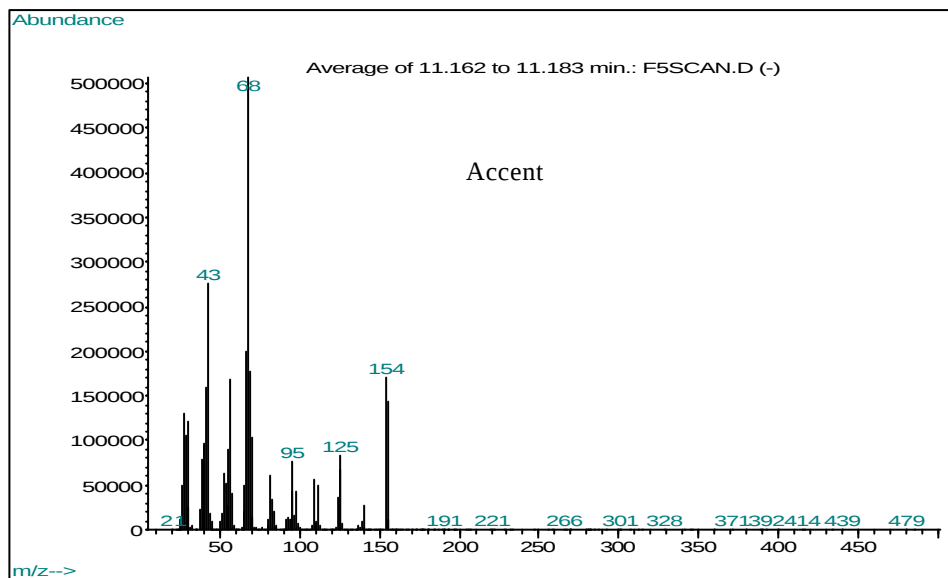


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

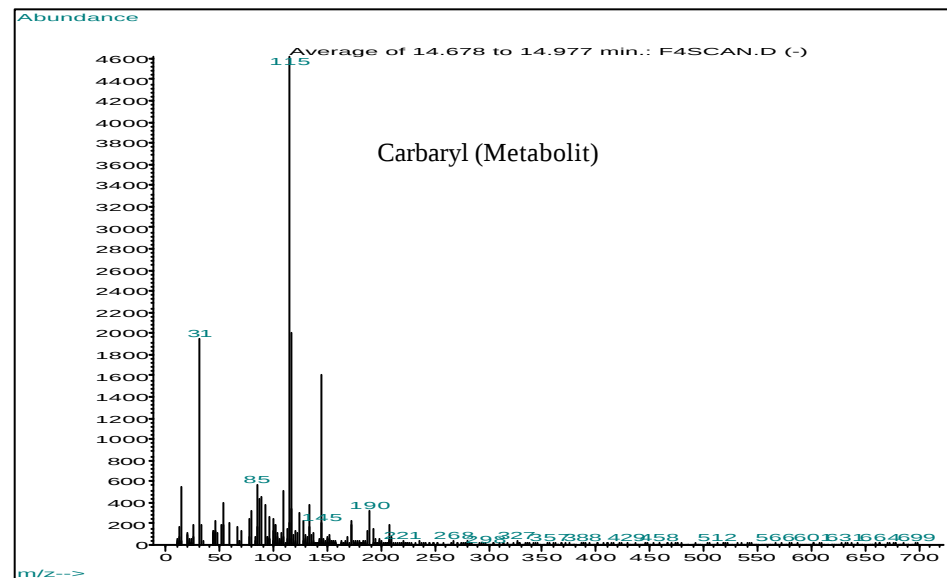
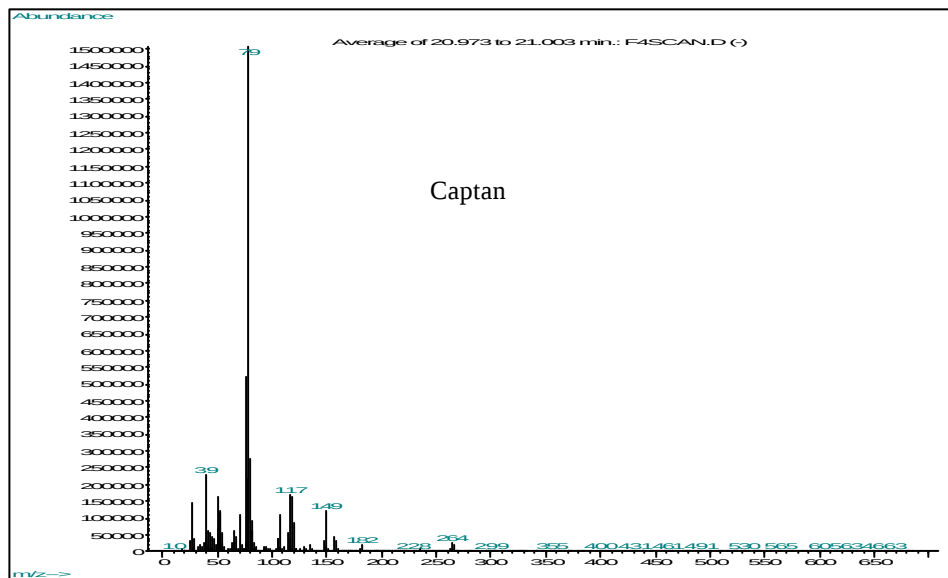
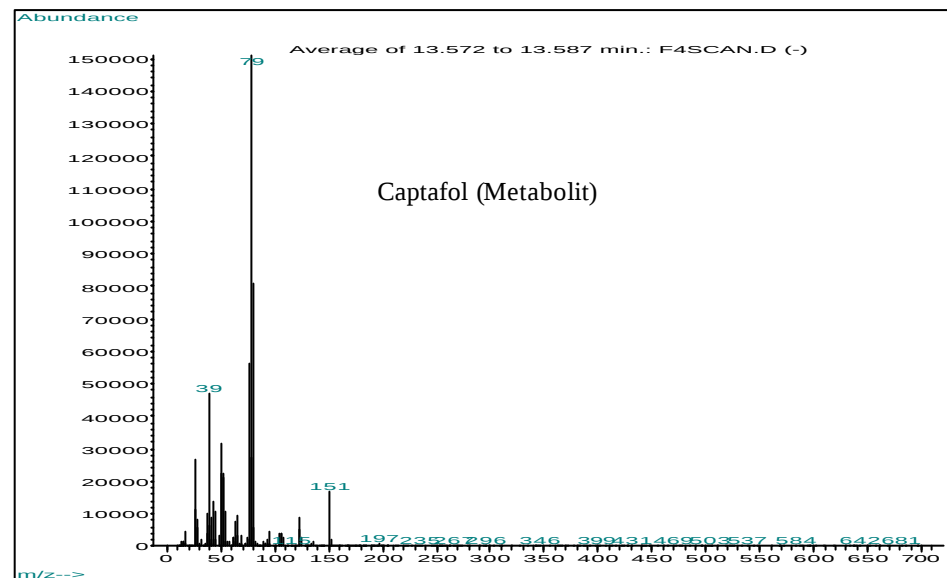
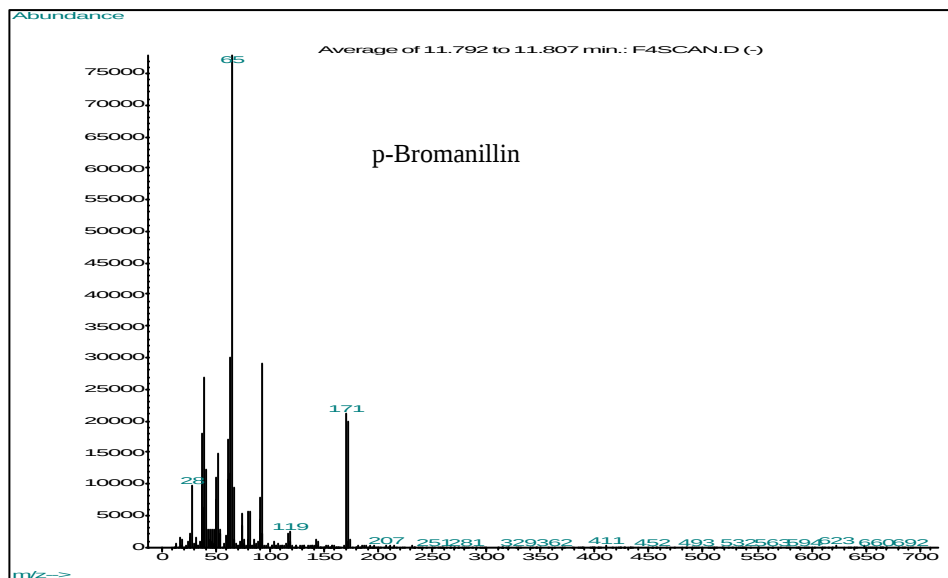


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

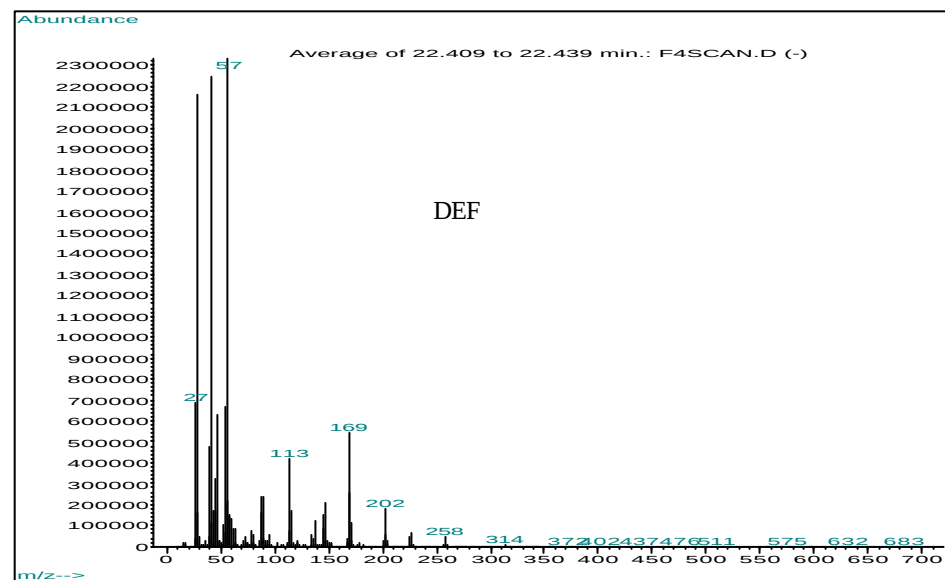
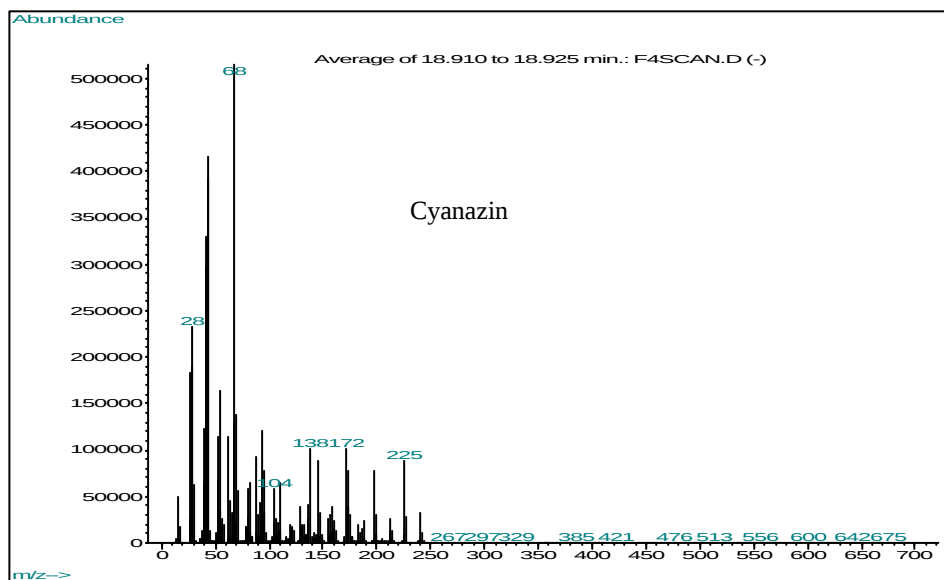
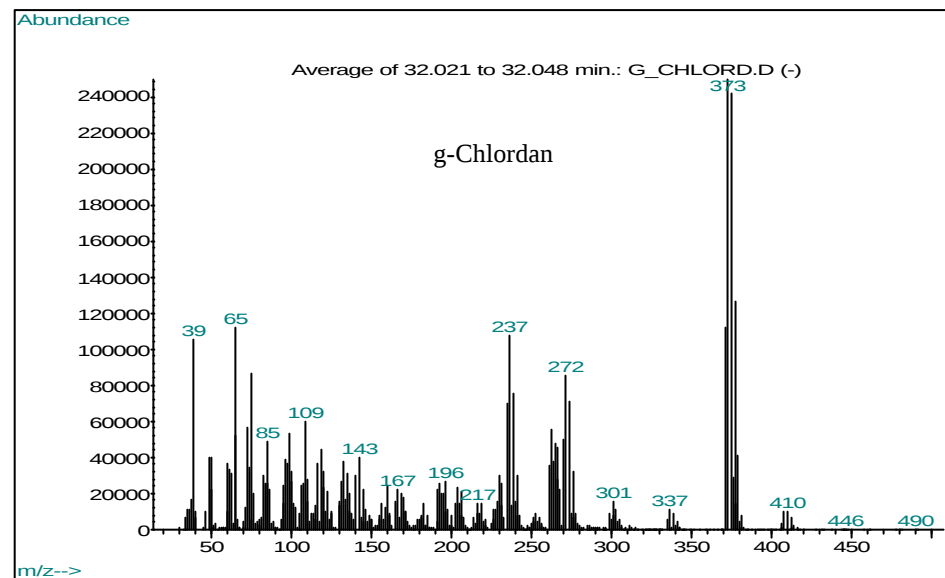
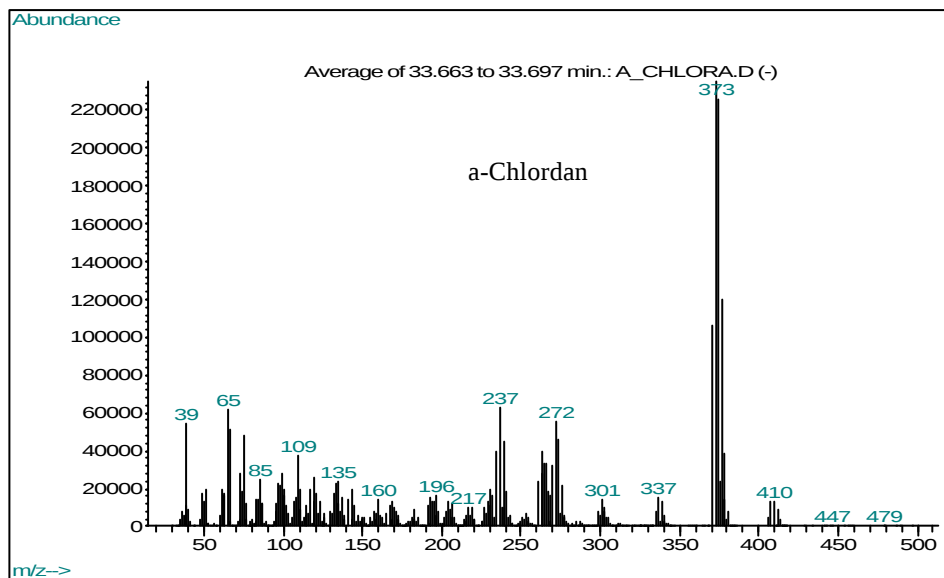


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

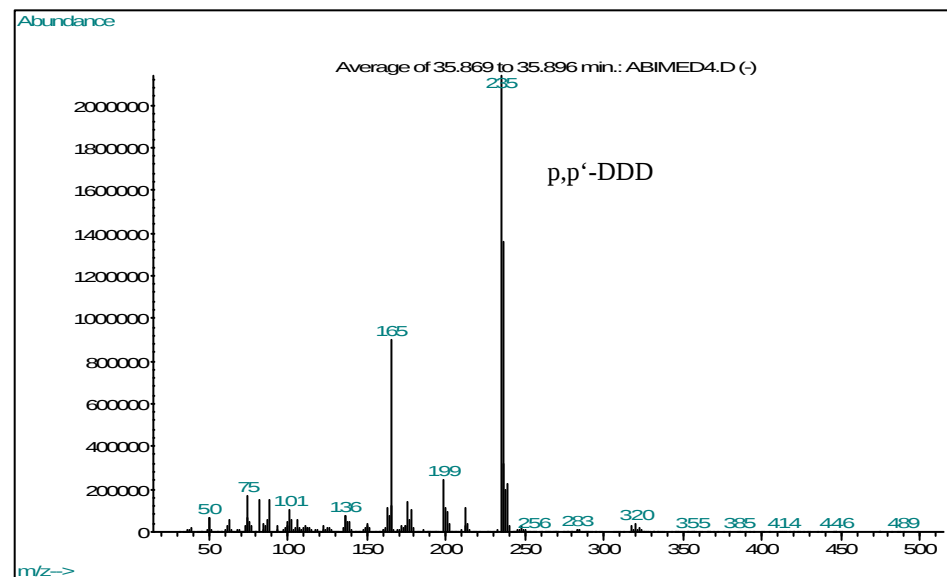
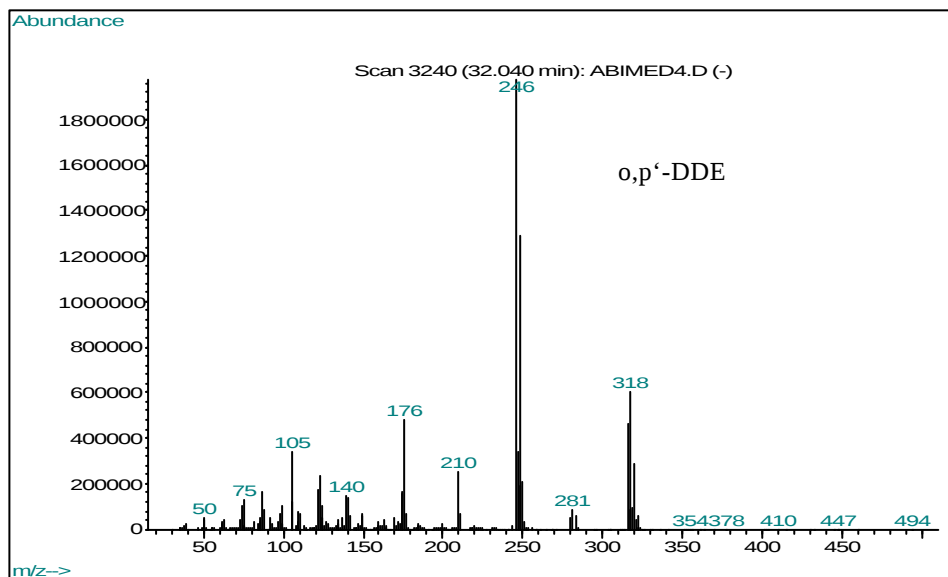
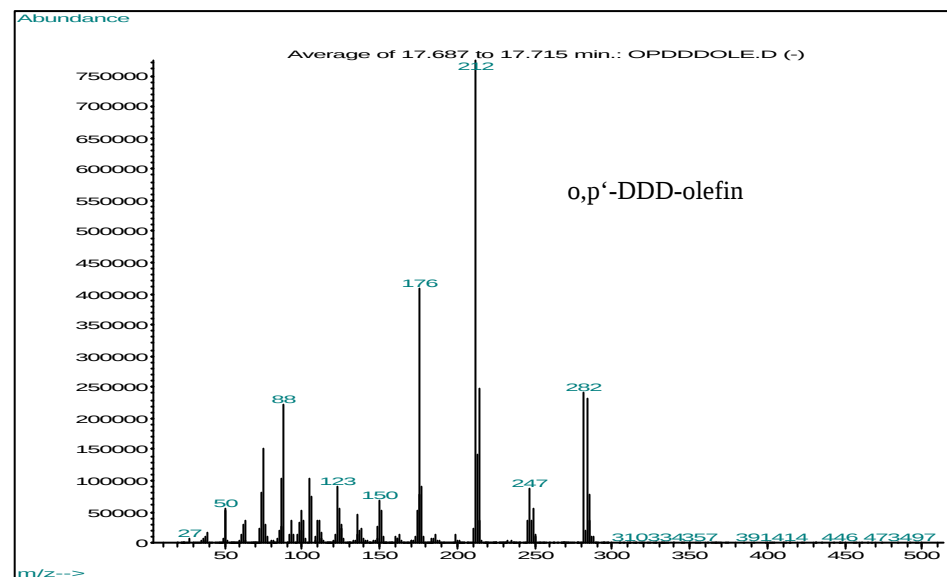
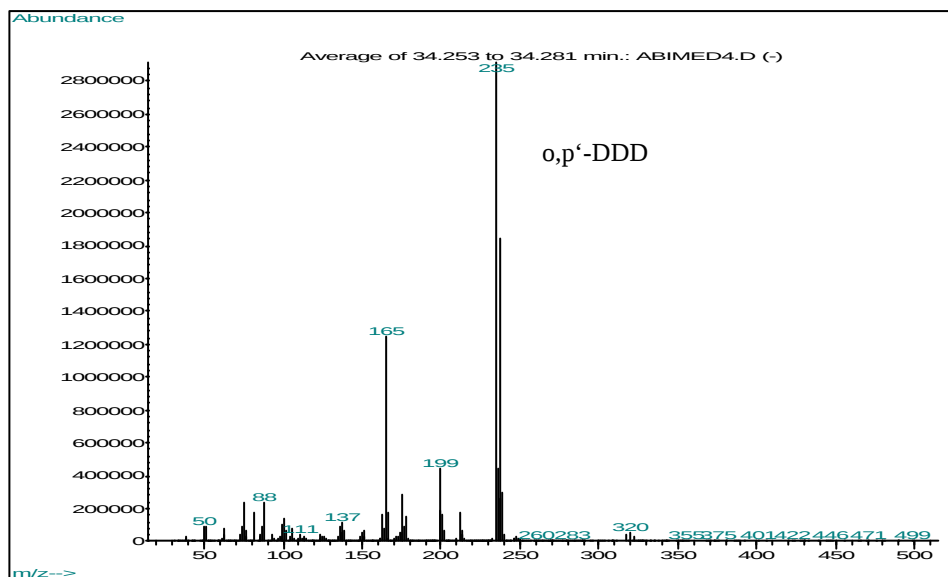


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

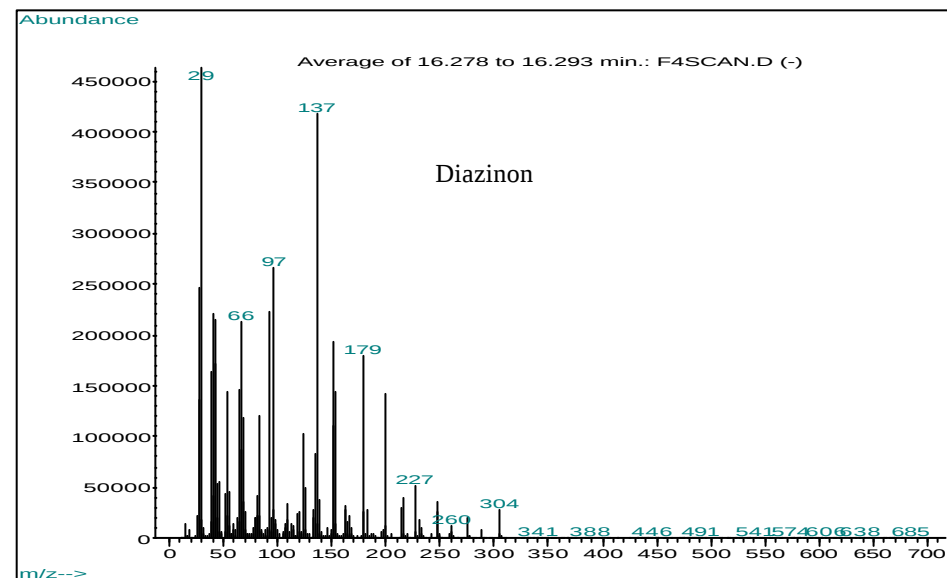
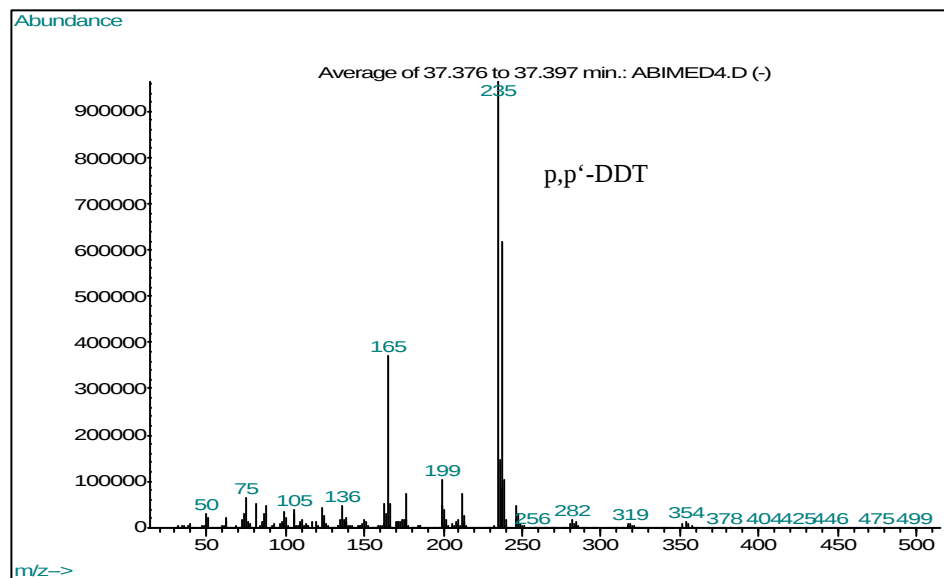
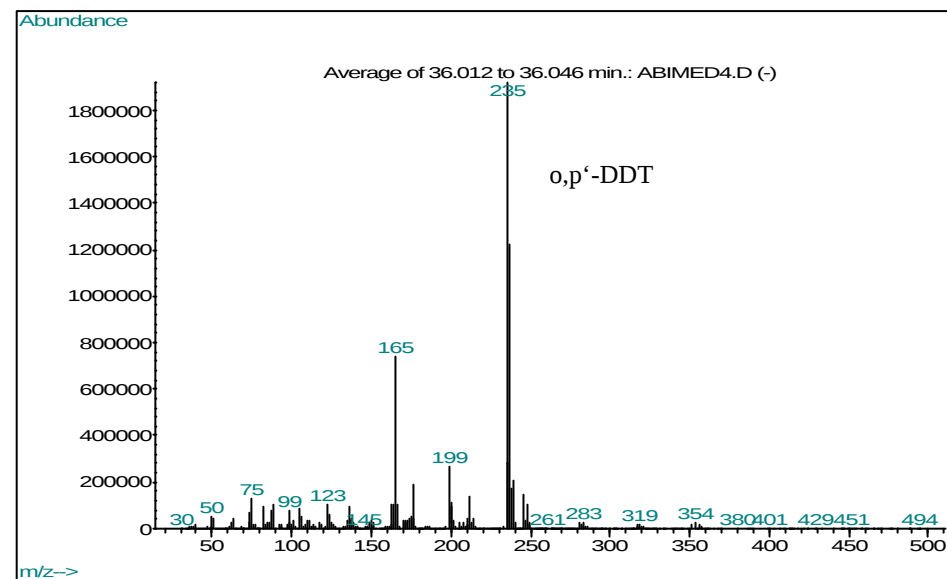
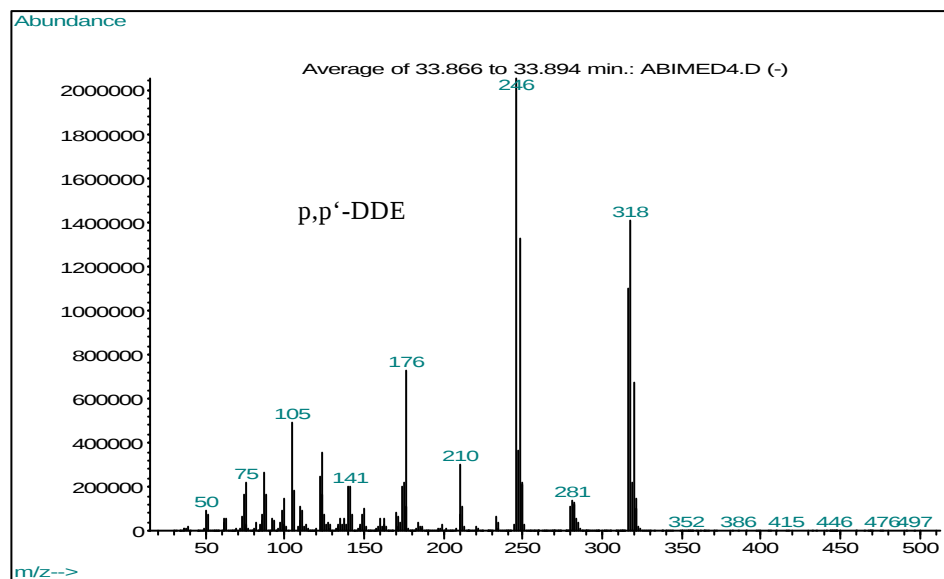


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

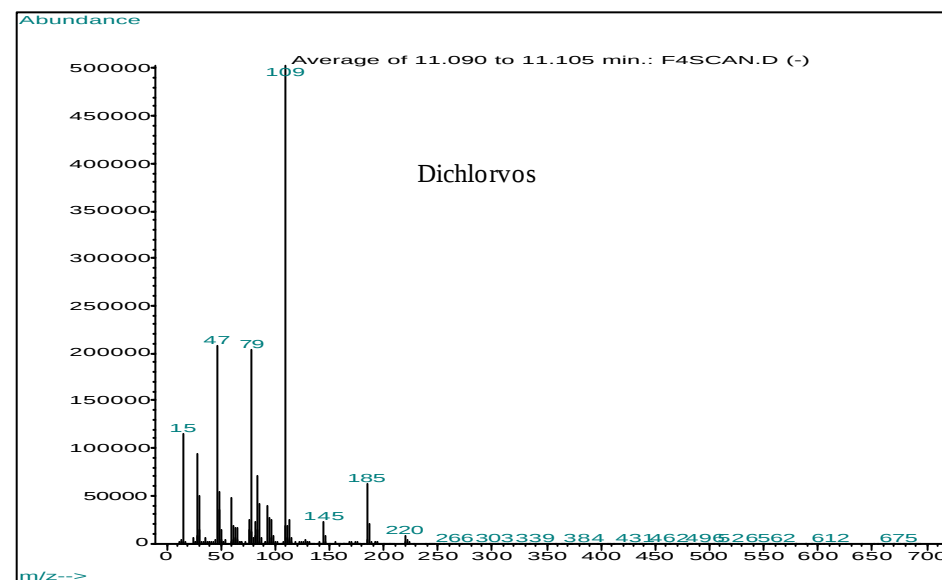
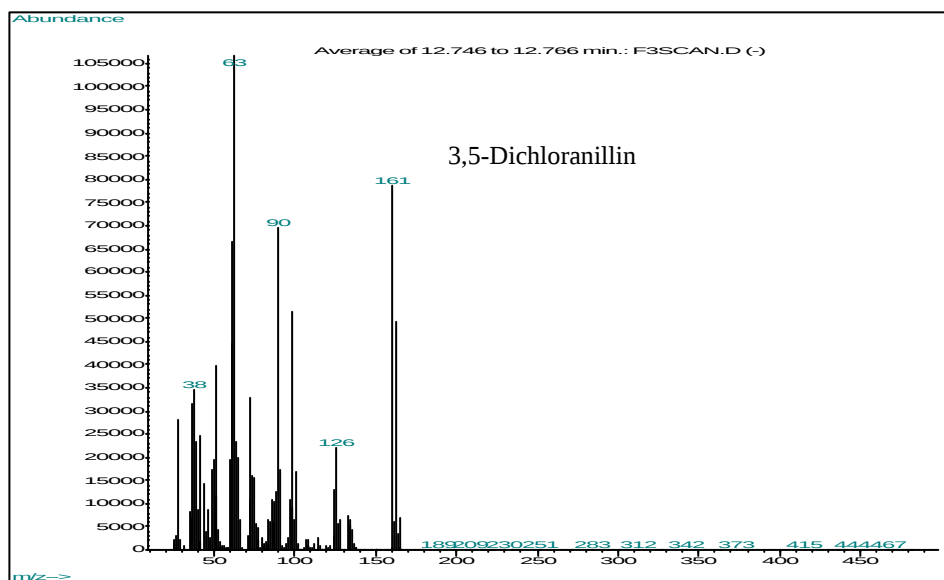
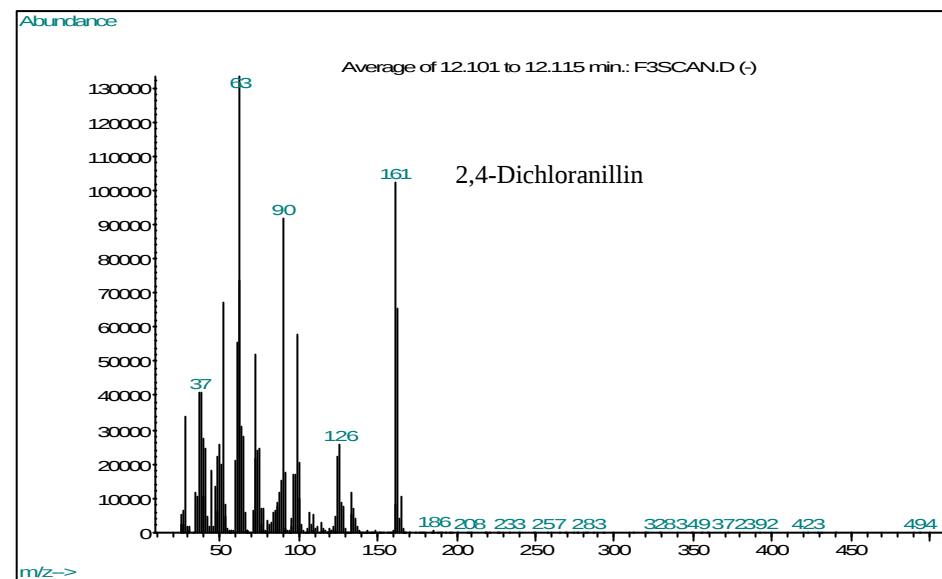
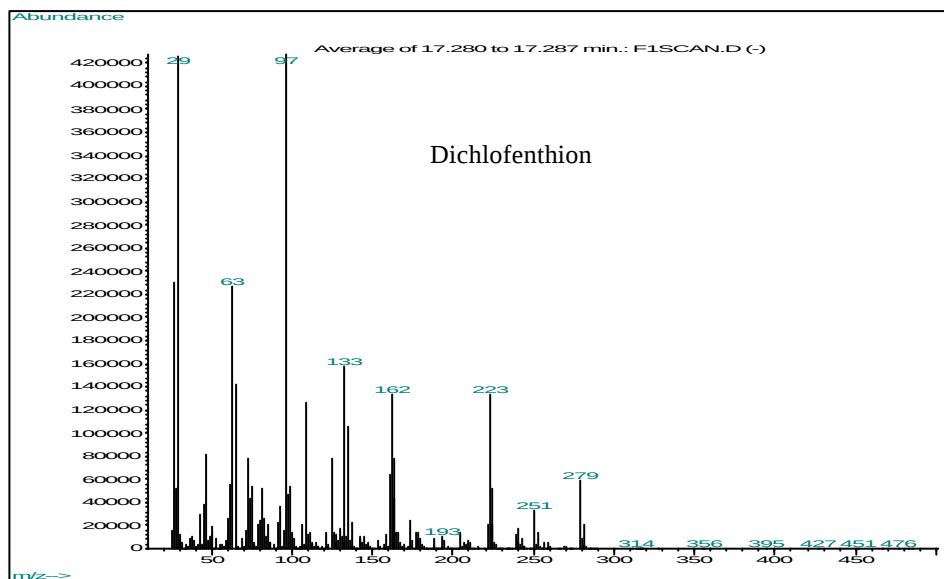


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

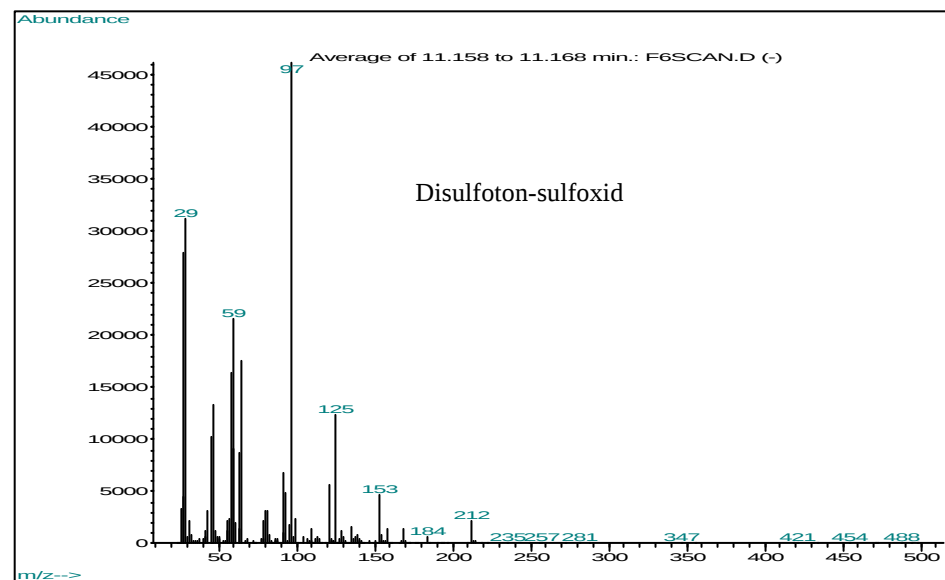
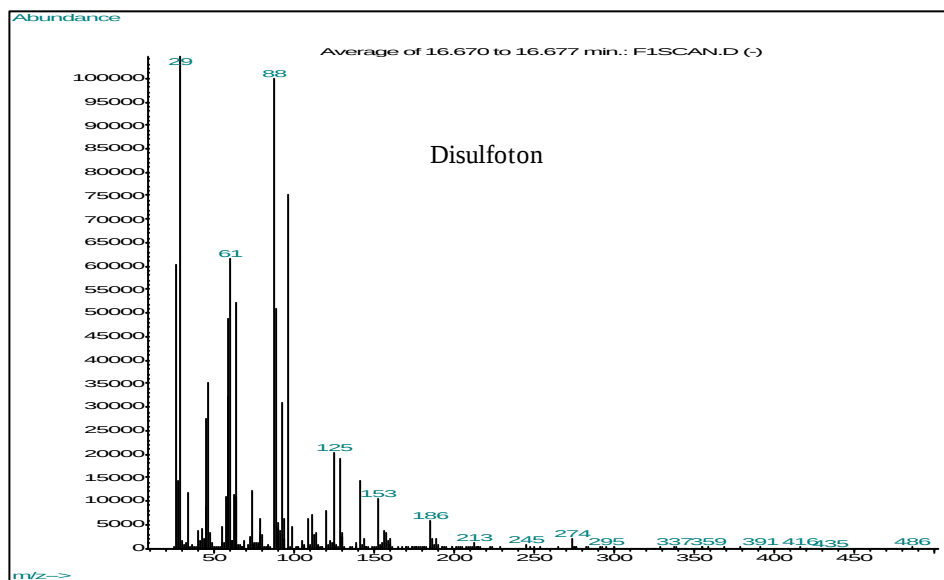
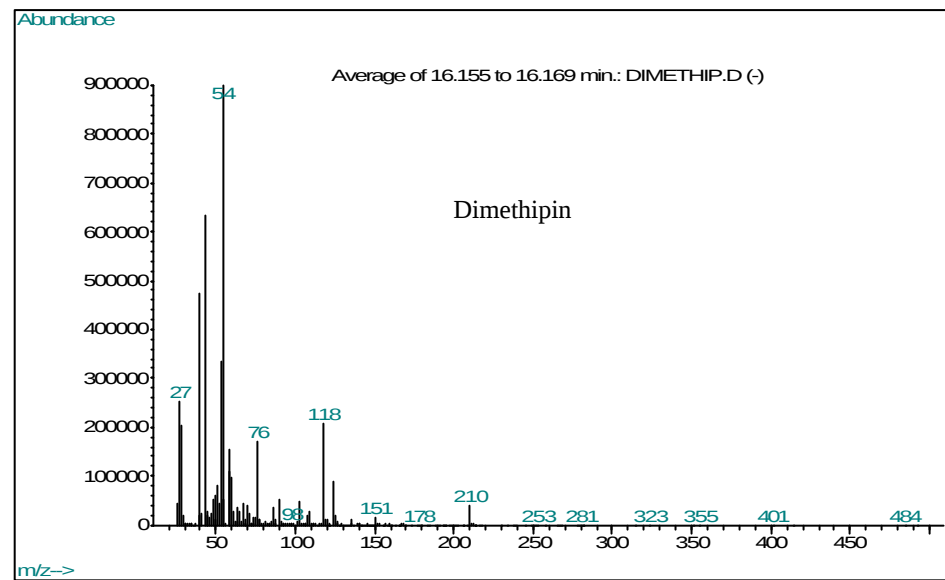
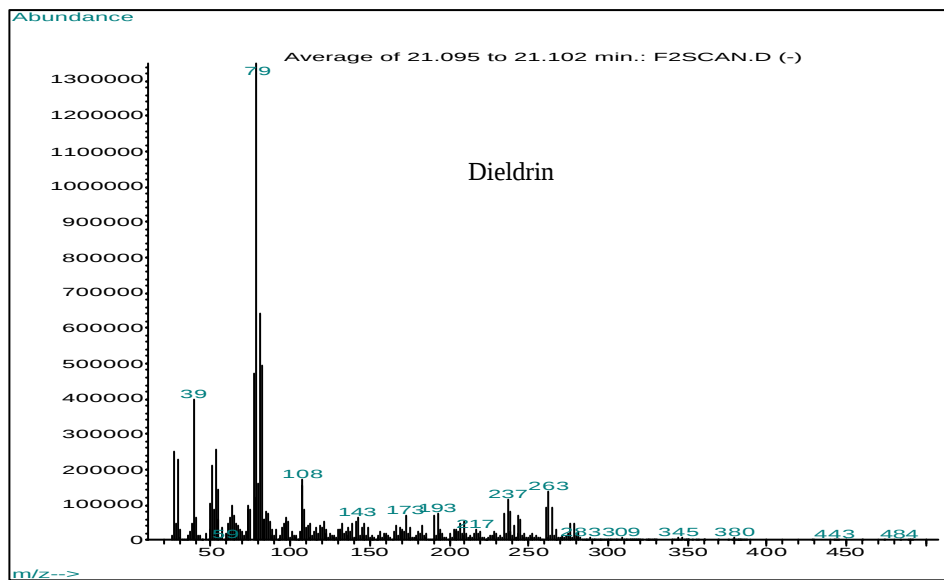


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

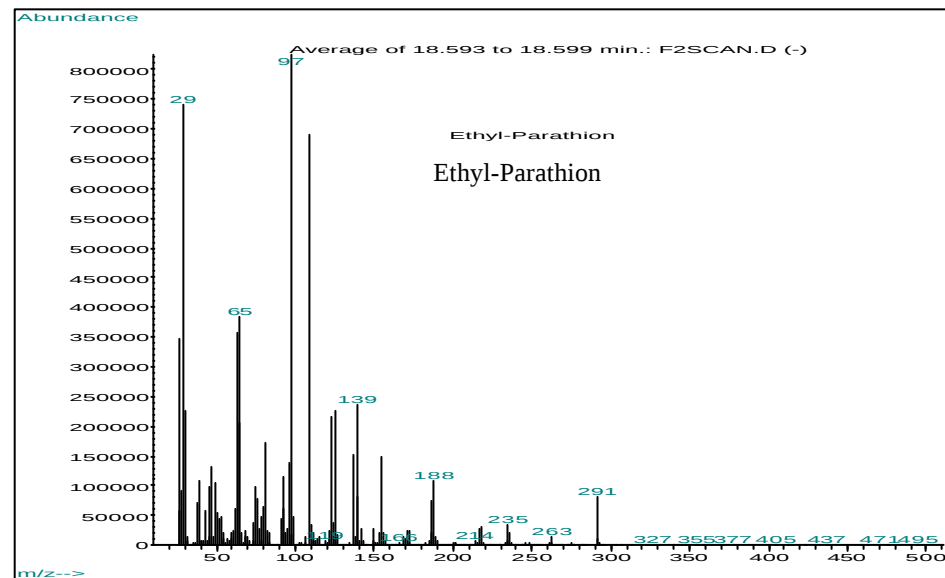
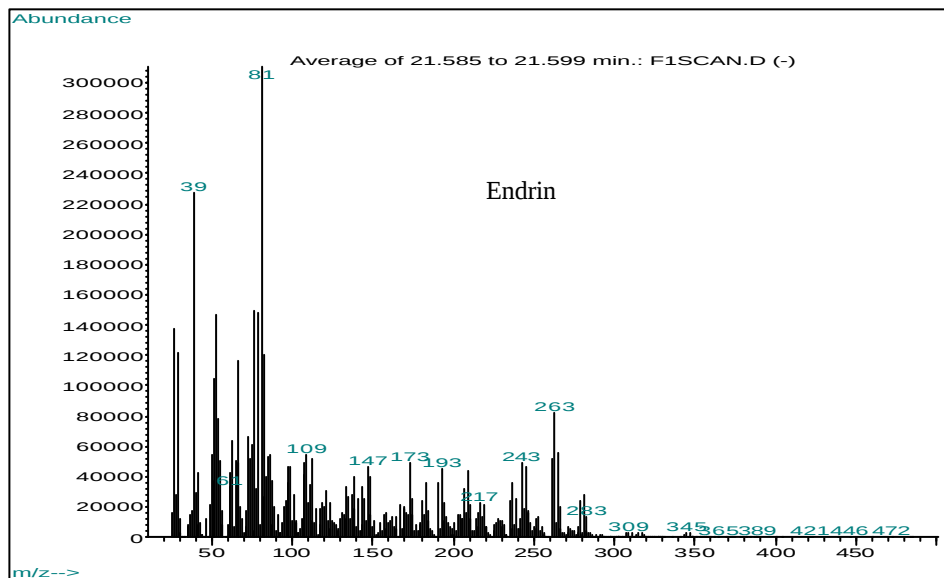
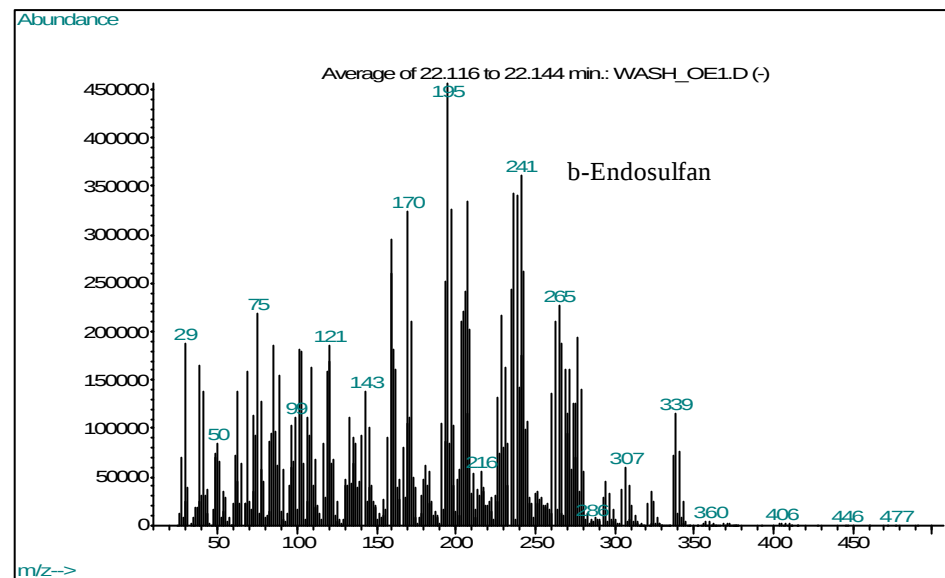
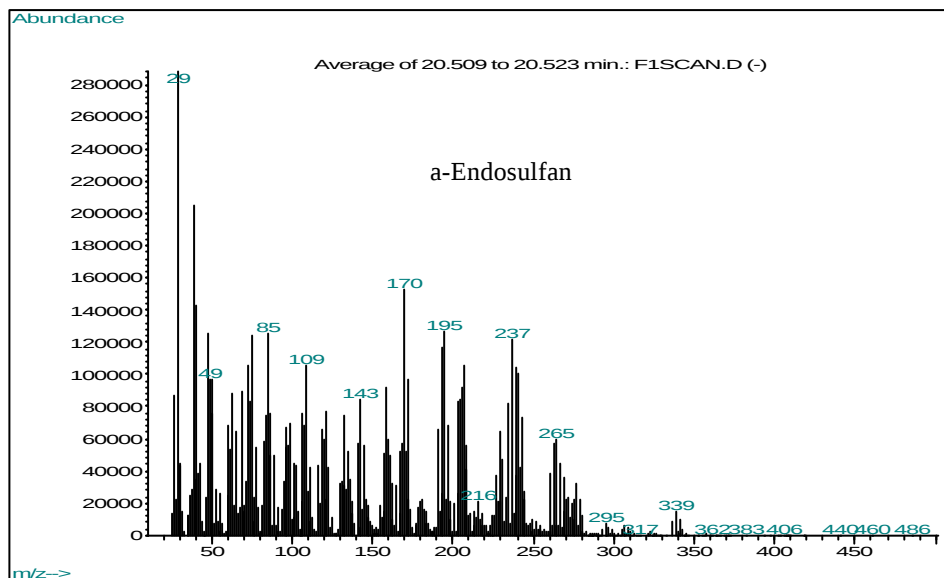


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

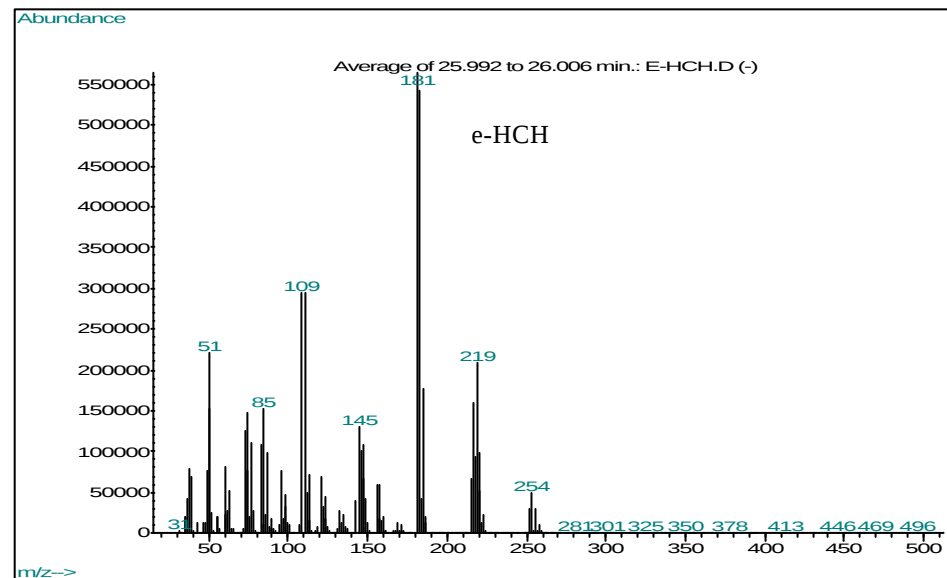
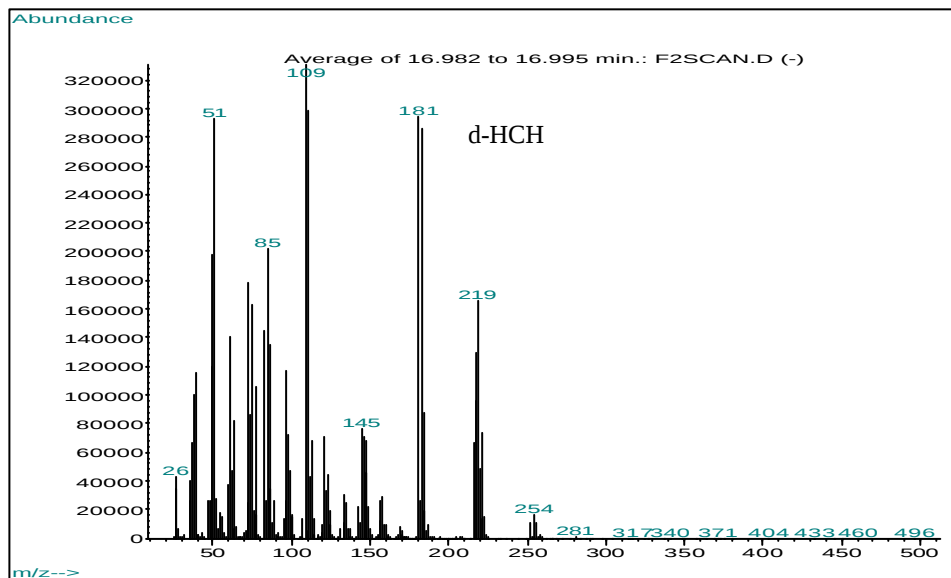
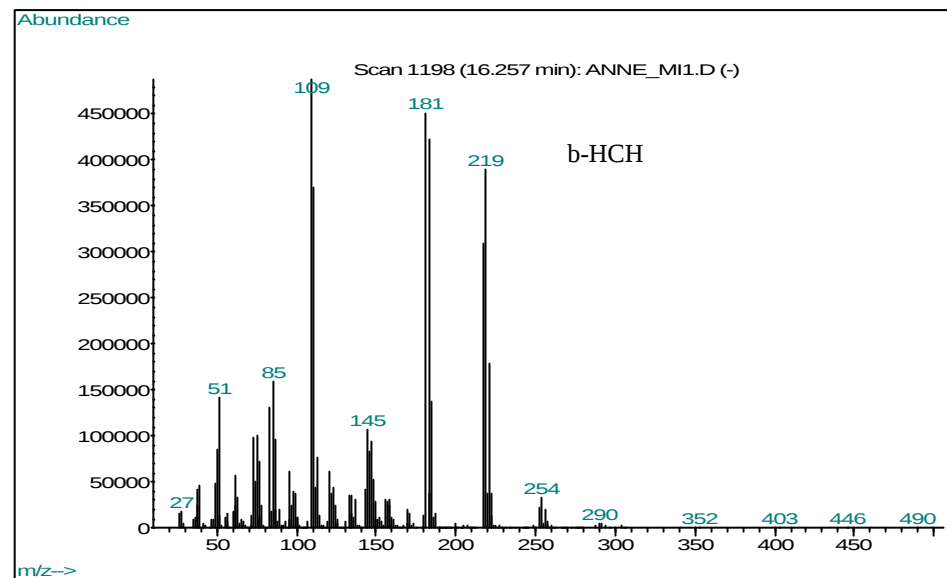
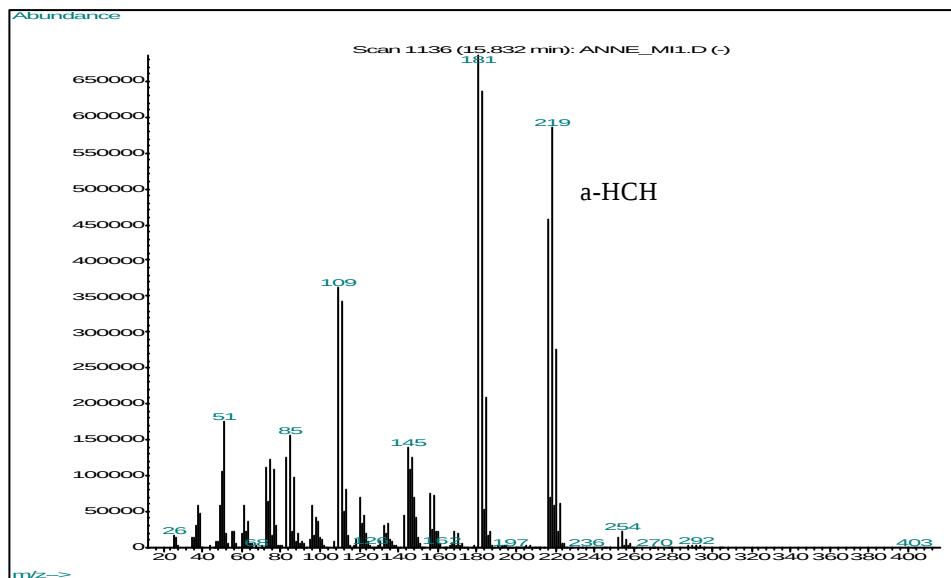


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

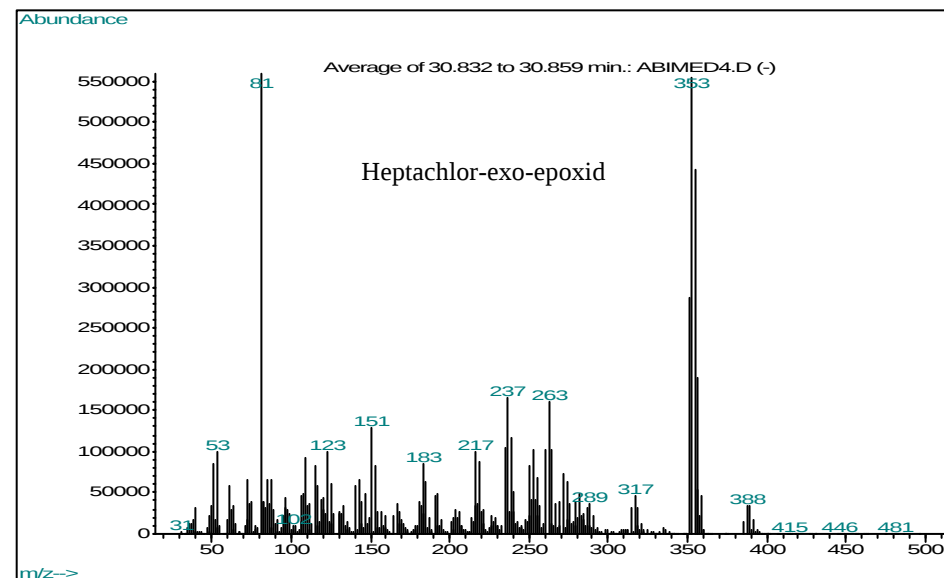
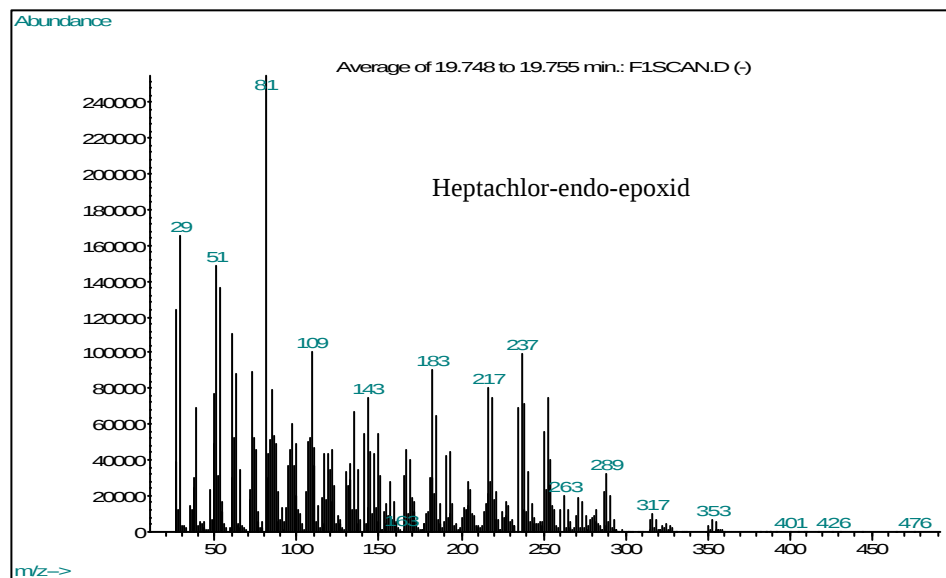
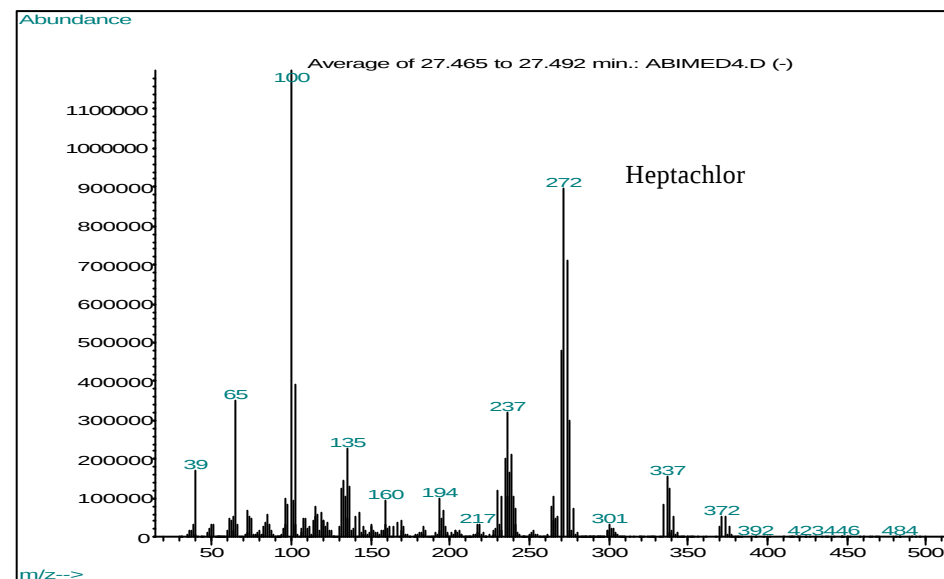
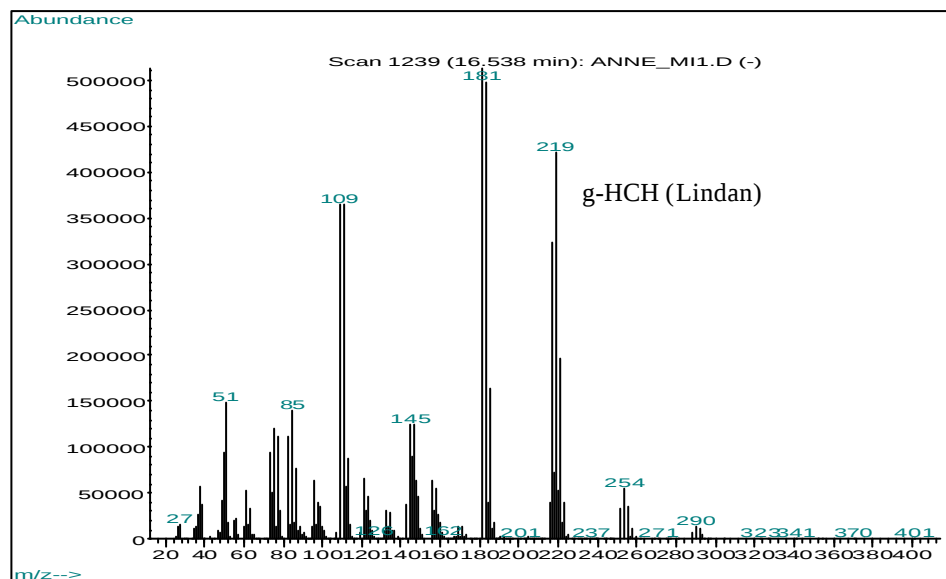


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

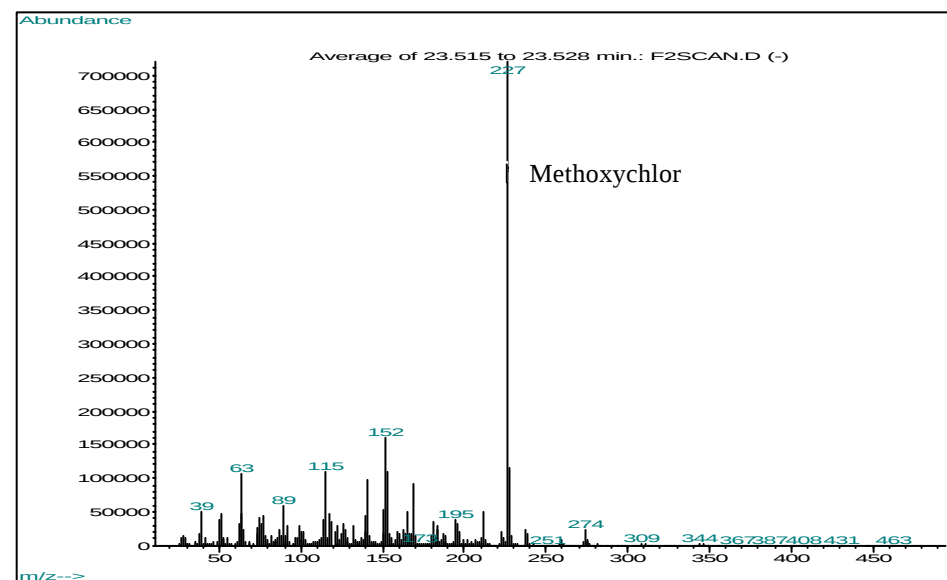
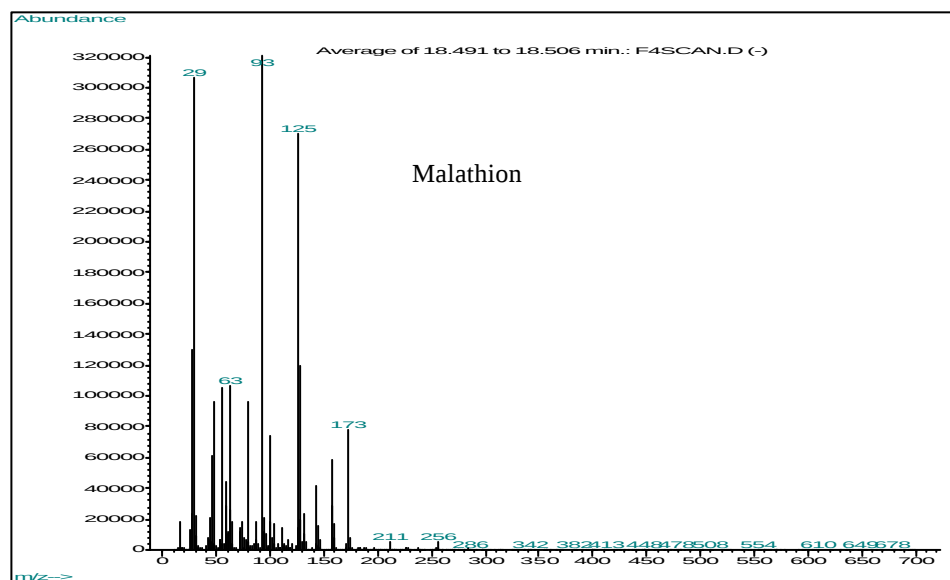
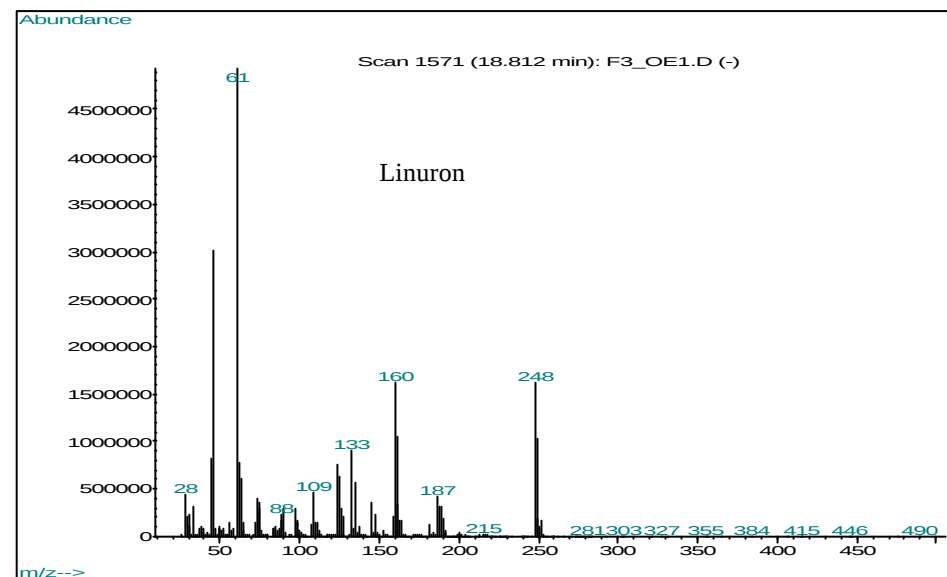
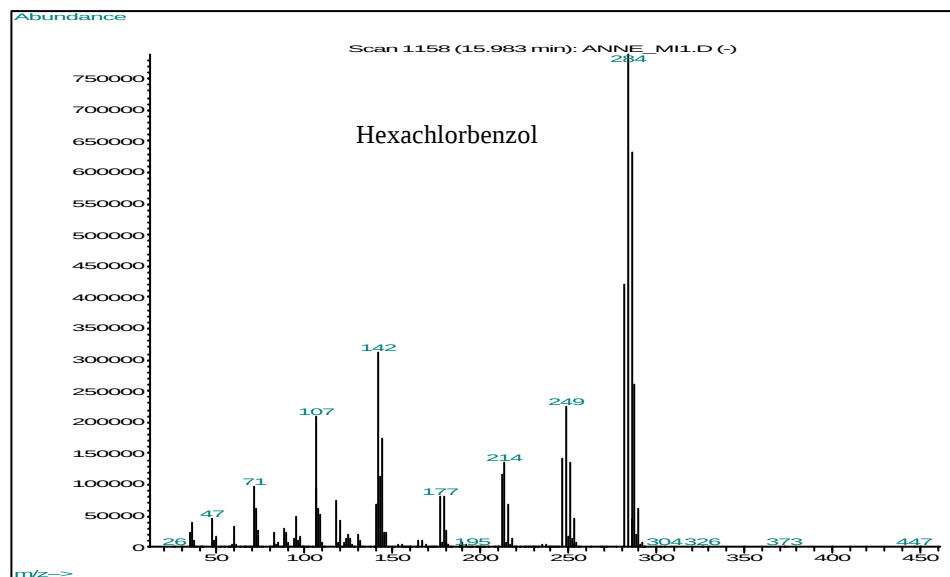


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

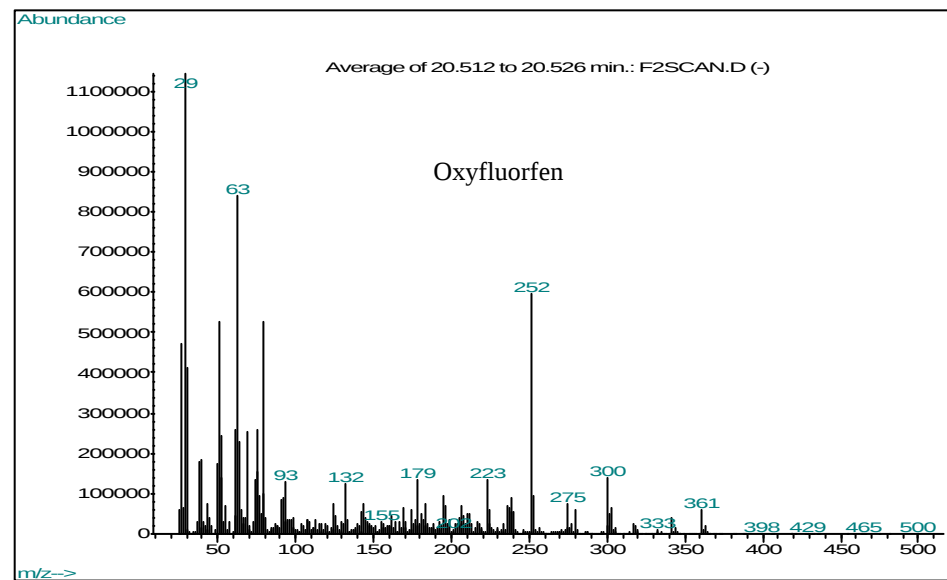
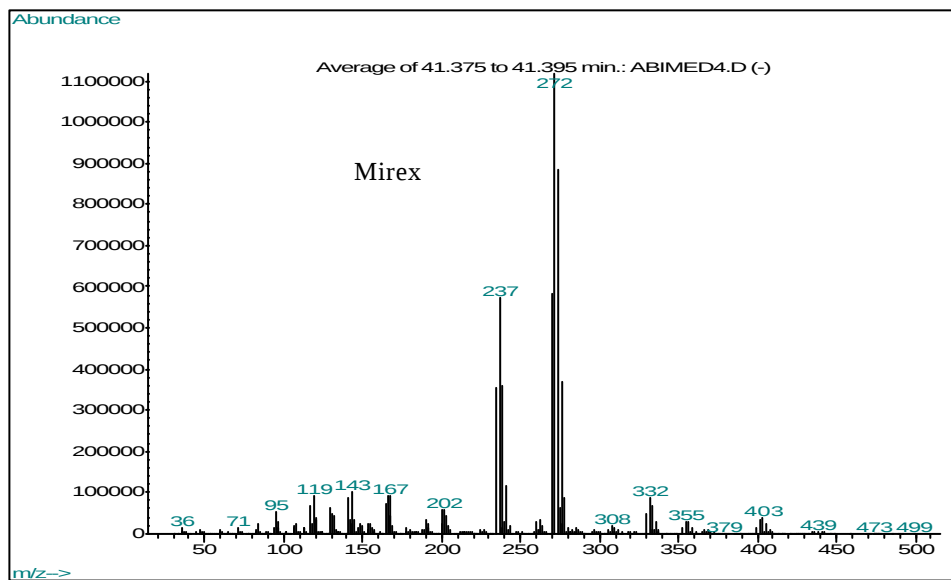
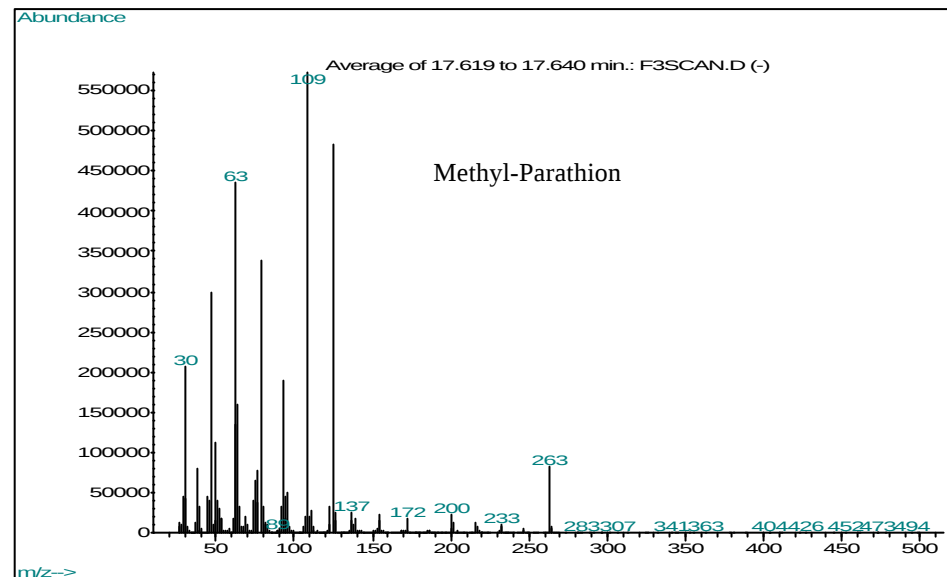
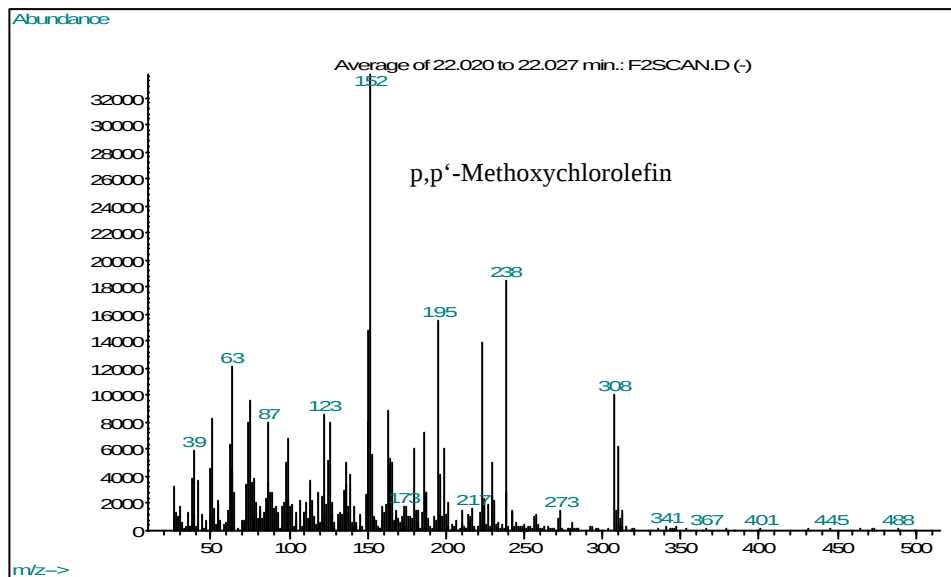


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

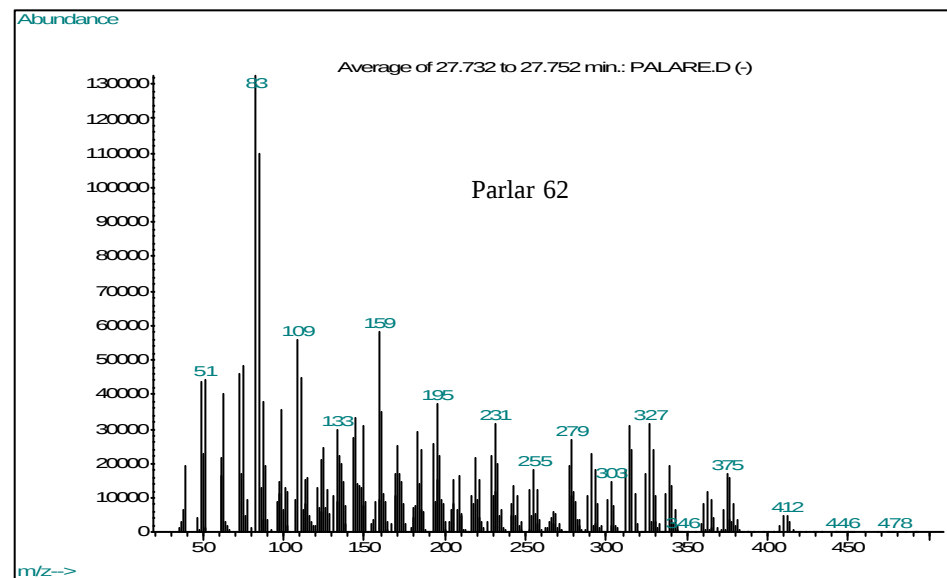
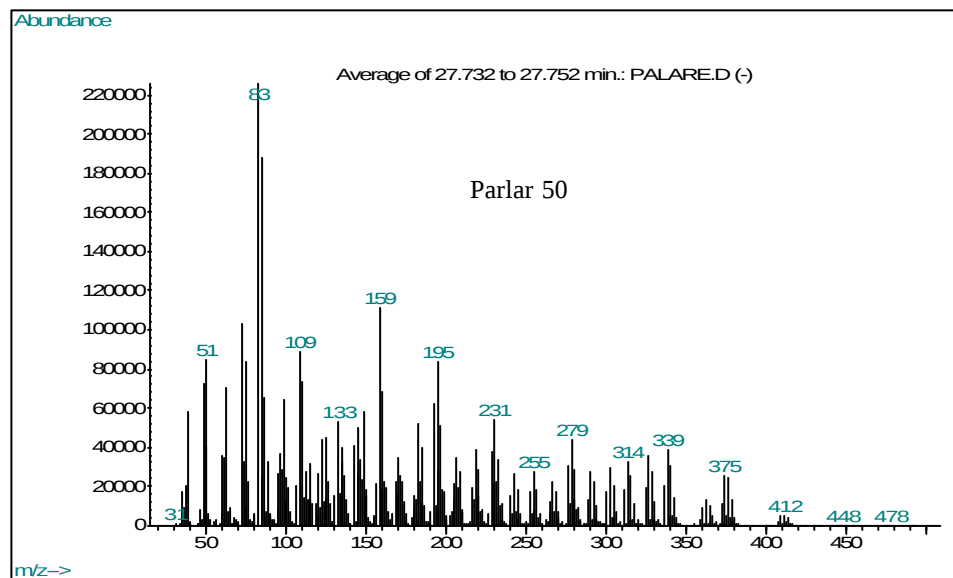
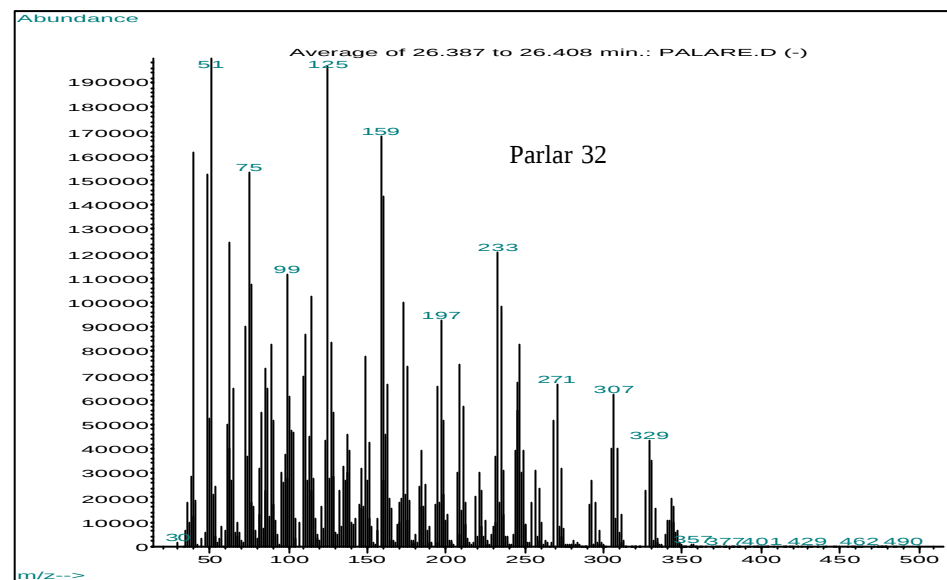
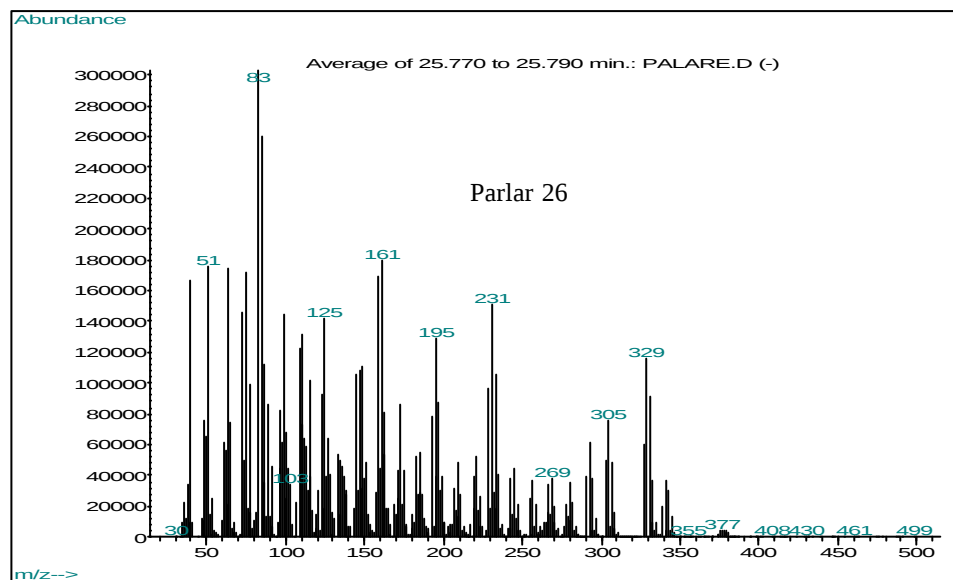


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

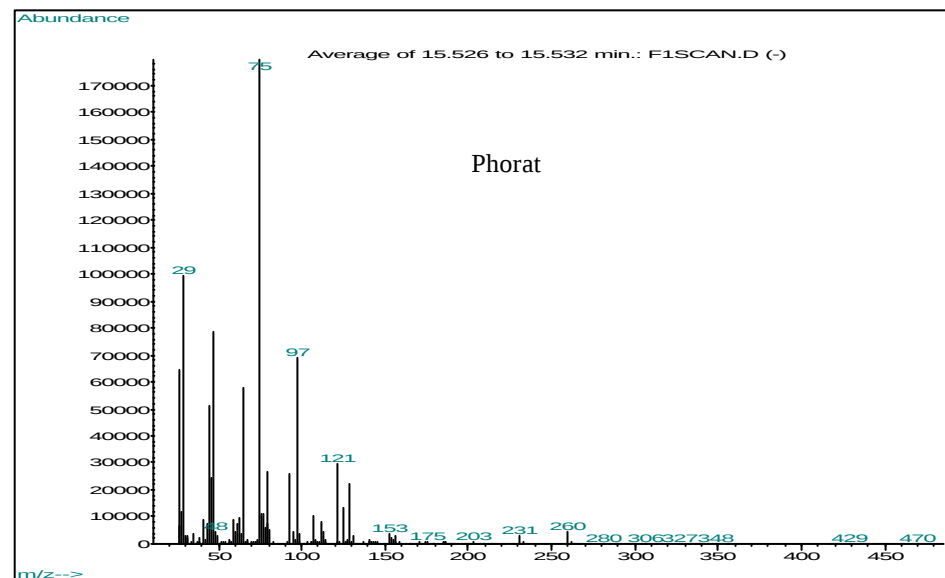
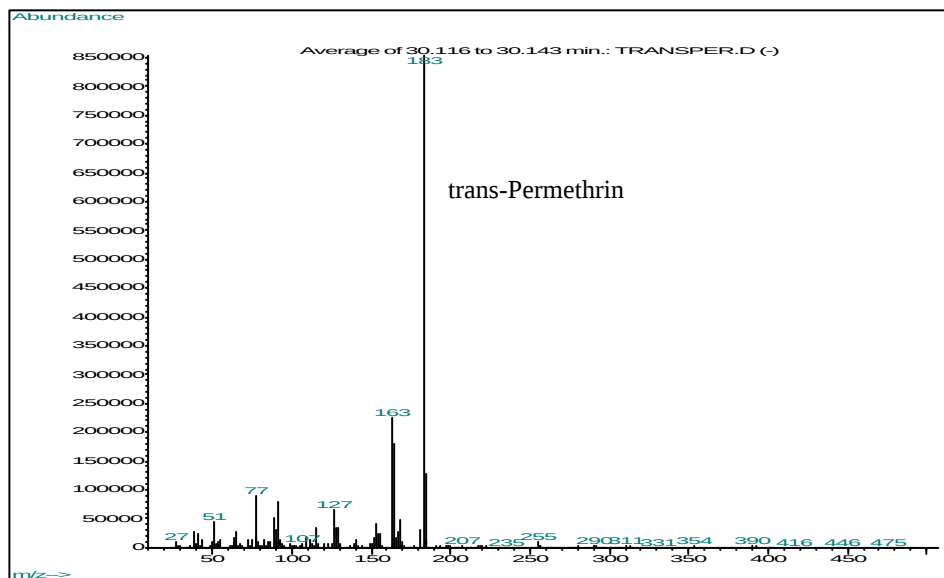
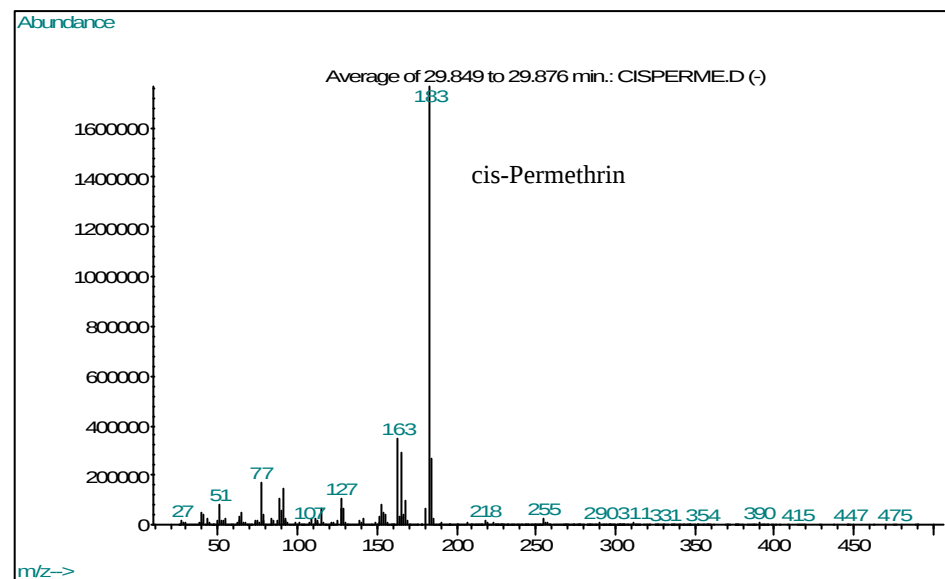
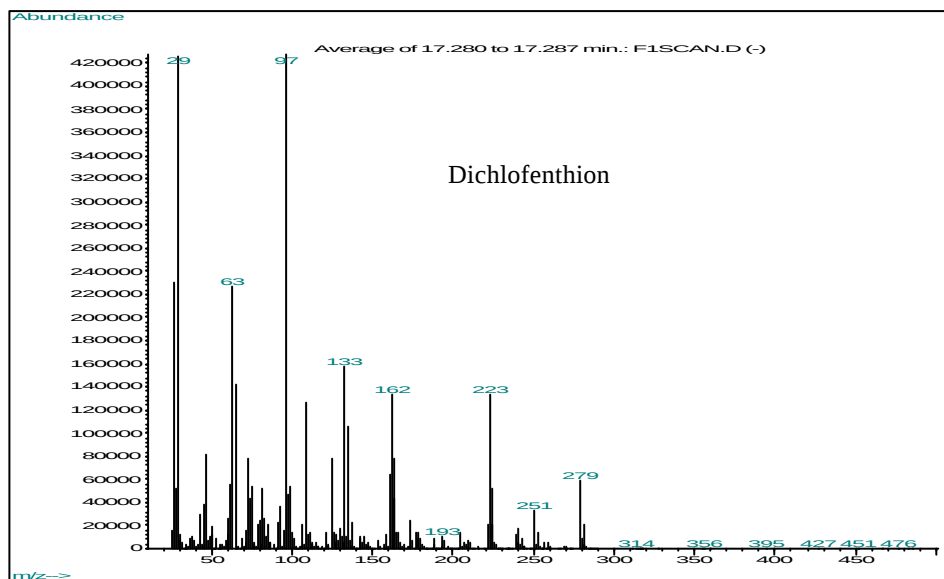


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

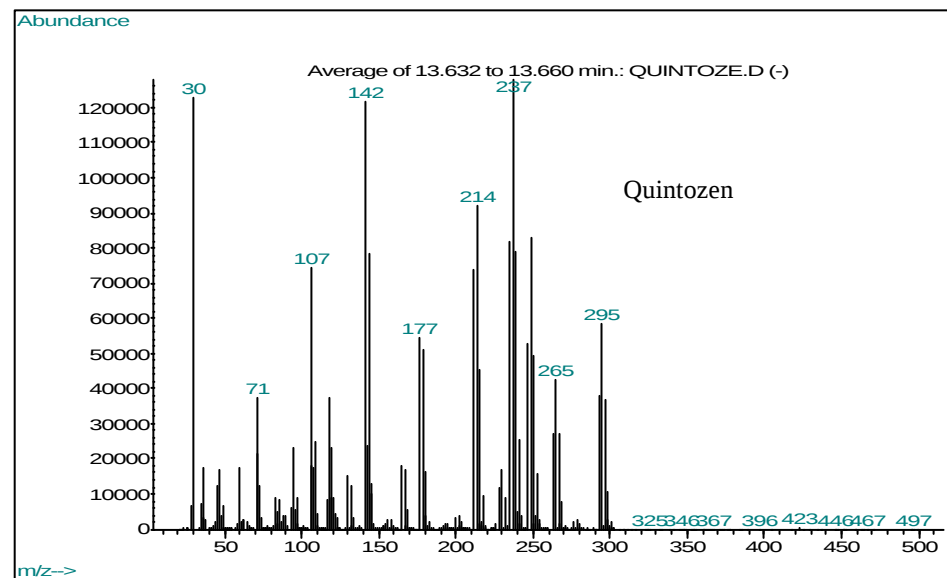
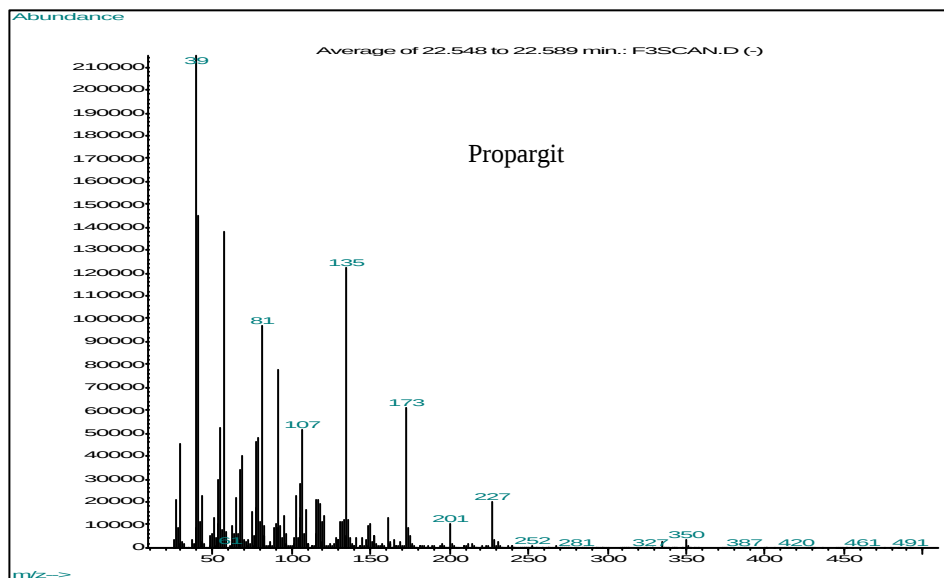
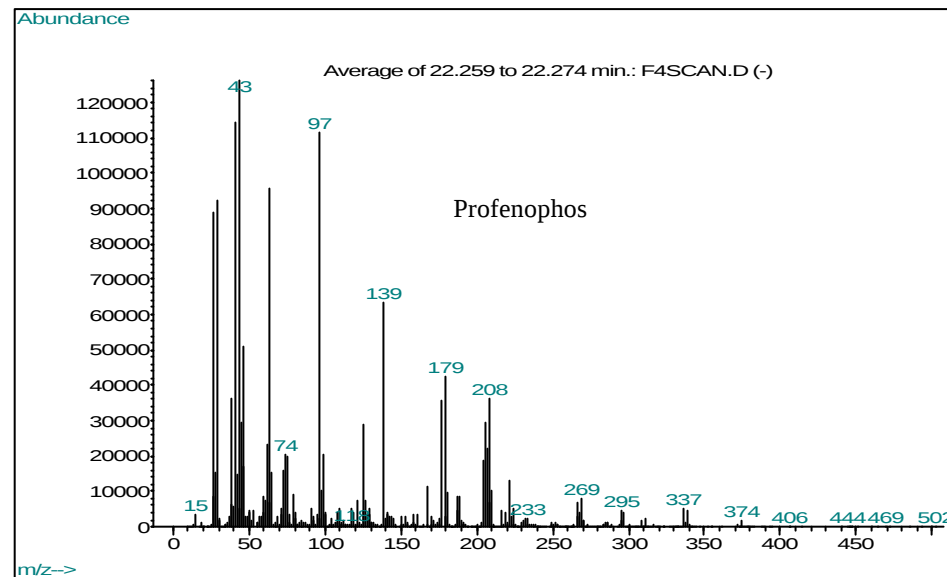
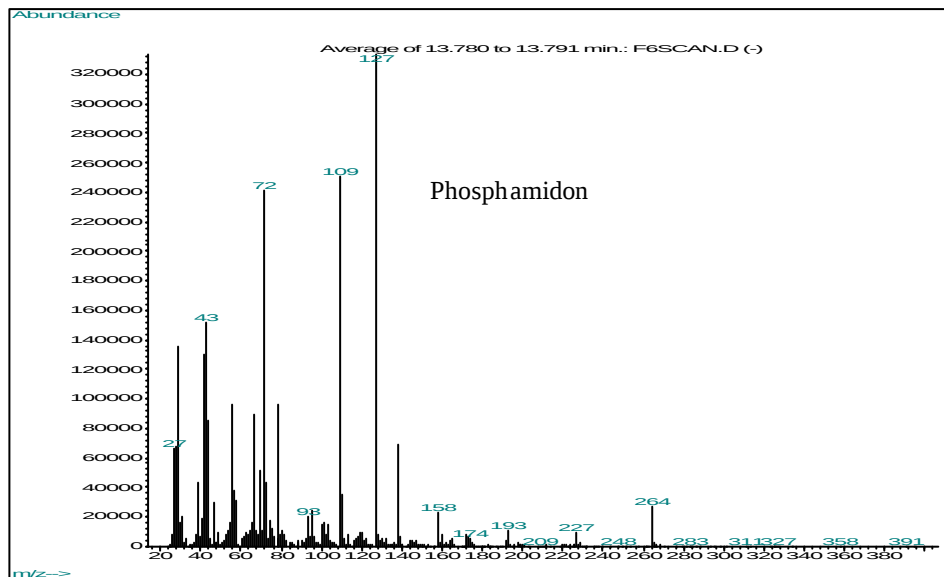


Abbildung 12-5: Massenspektren der mittels GC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

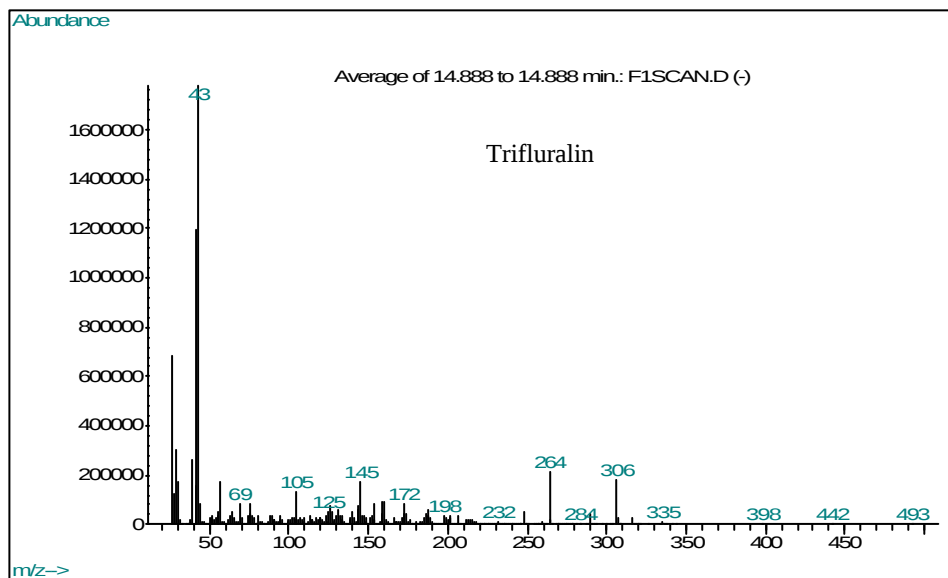
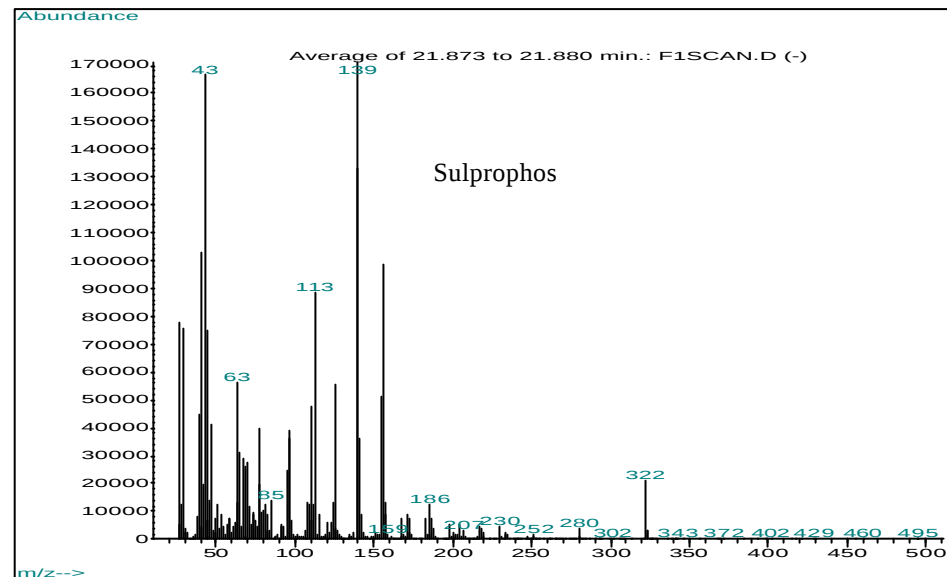
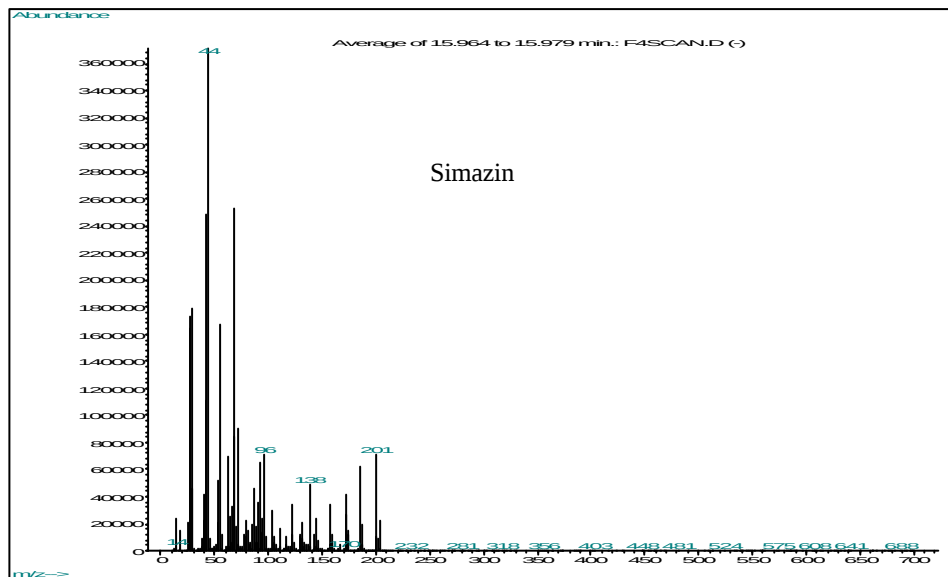


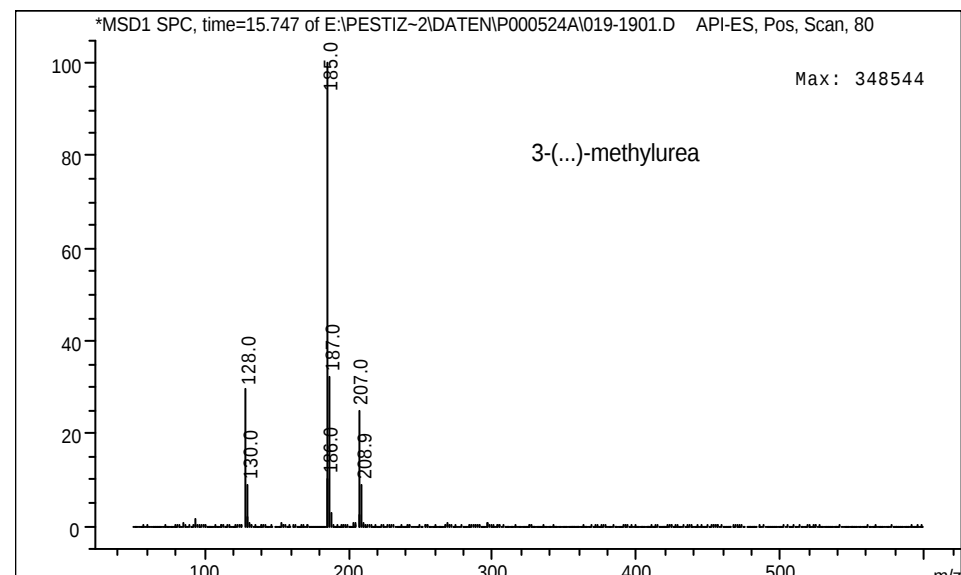
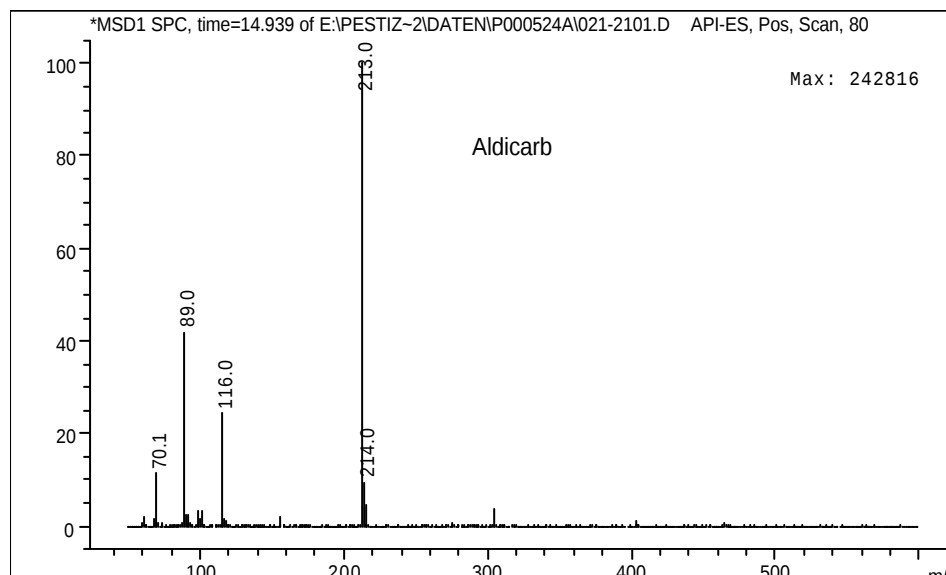
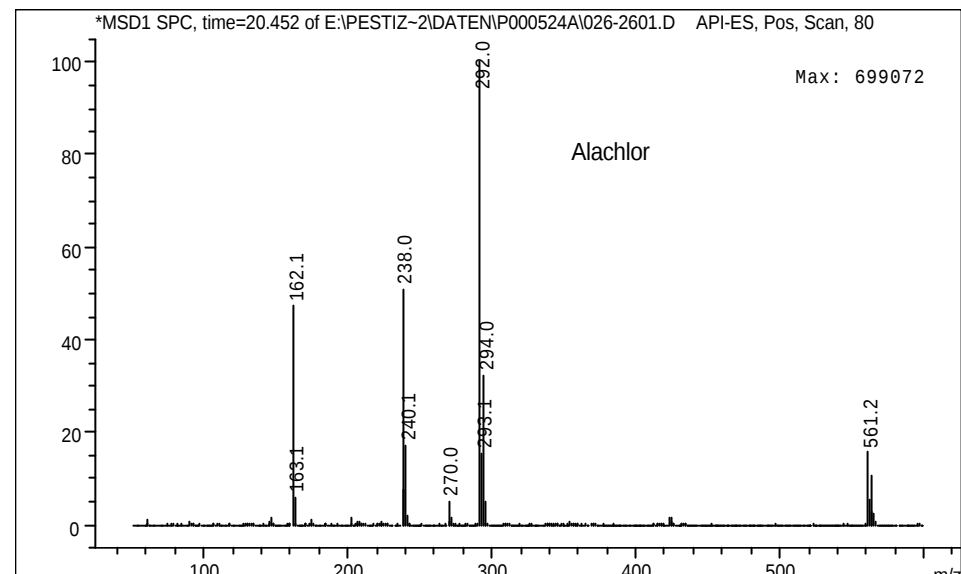
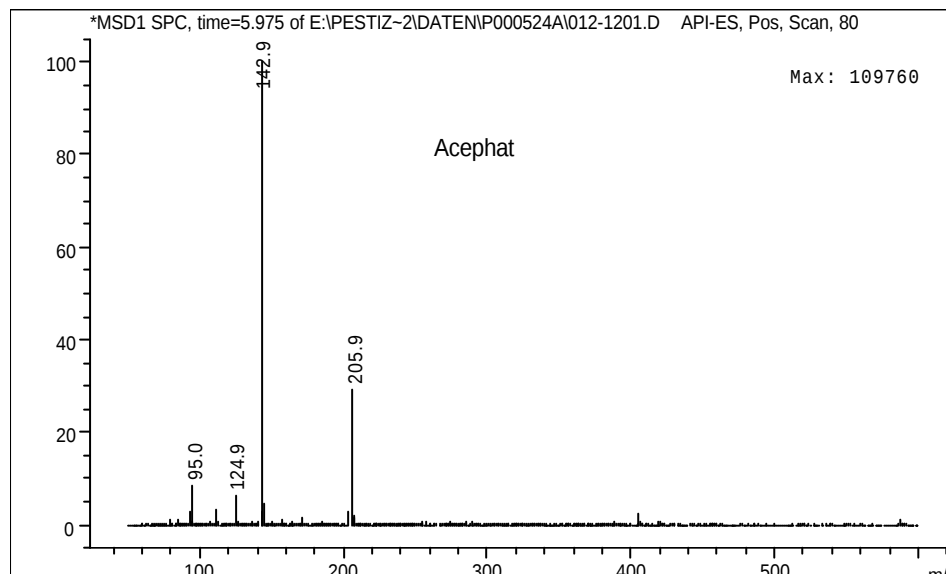
Abbildung 12-6: Massenspektren der mittels HPLC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge

Abbildung 12-6: Massenspektren der mittels HPLC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

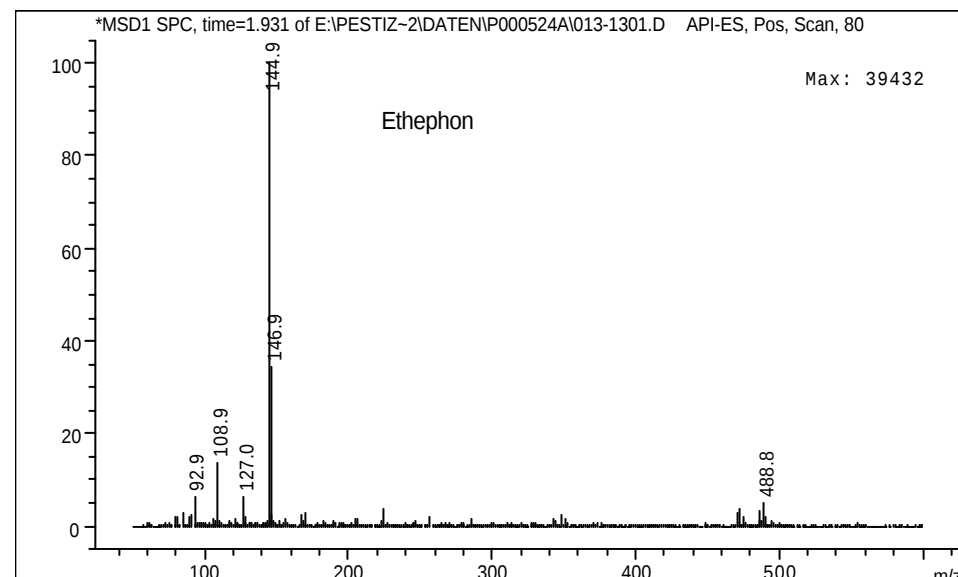
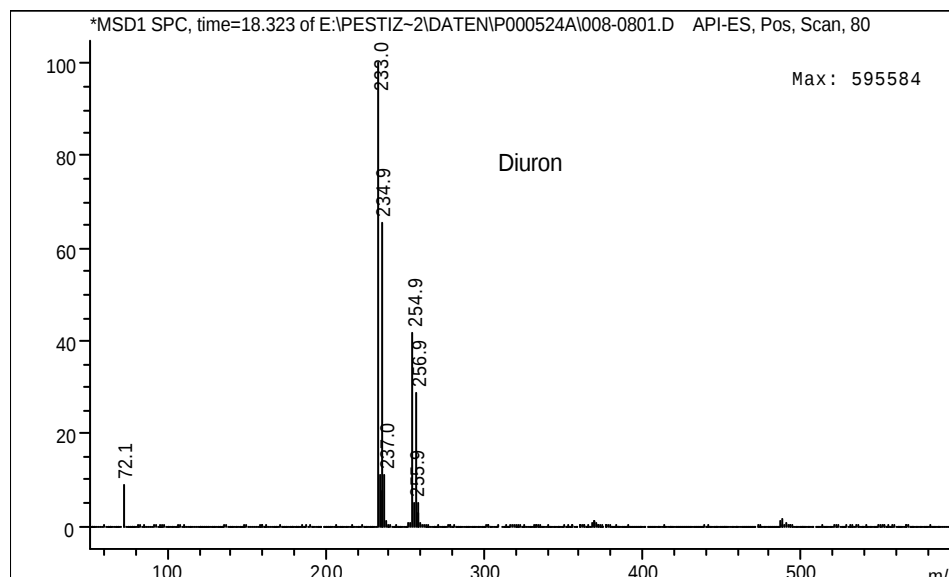
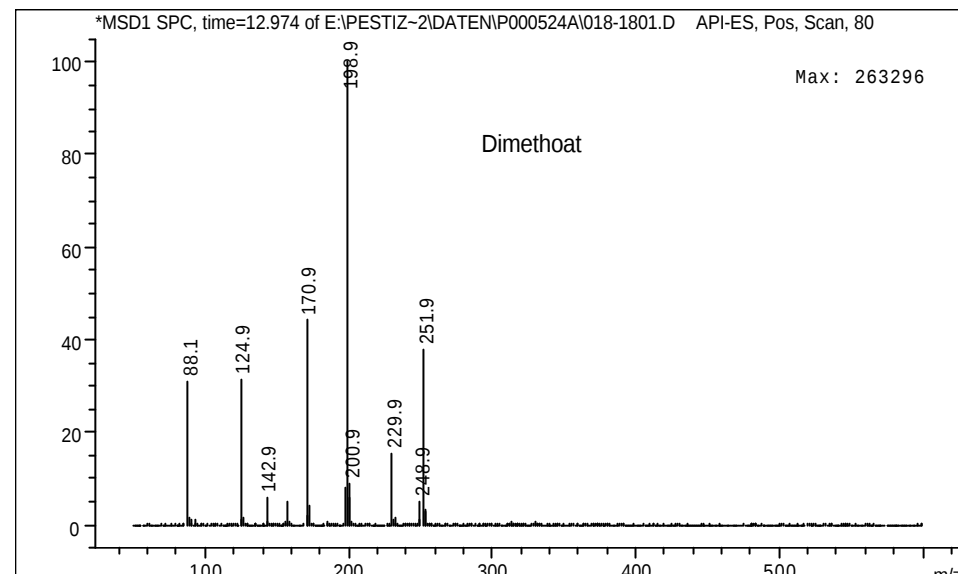
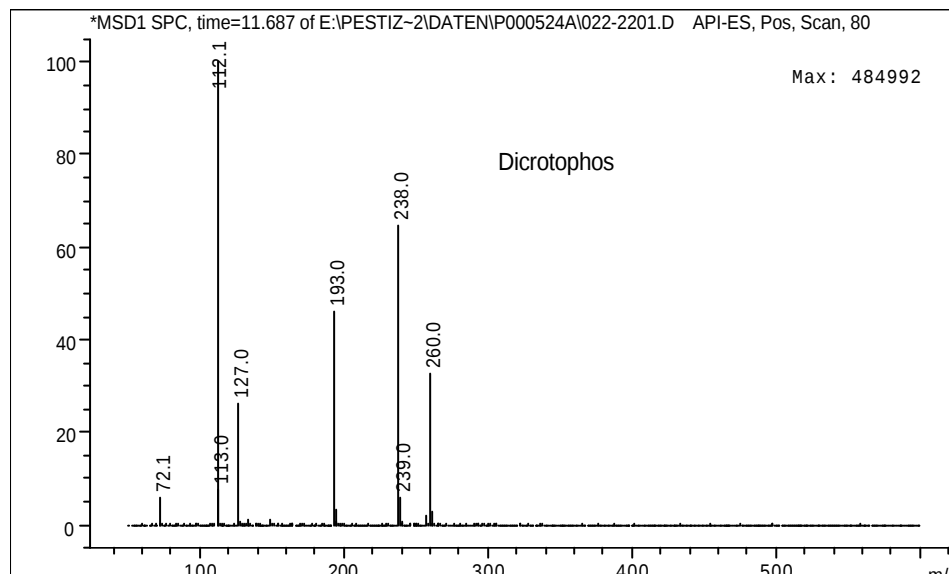


Abbildung 12-6: Massenspektren der mittels HPLC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

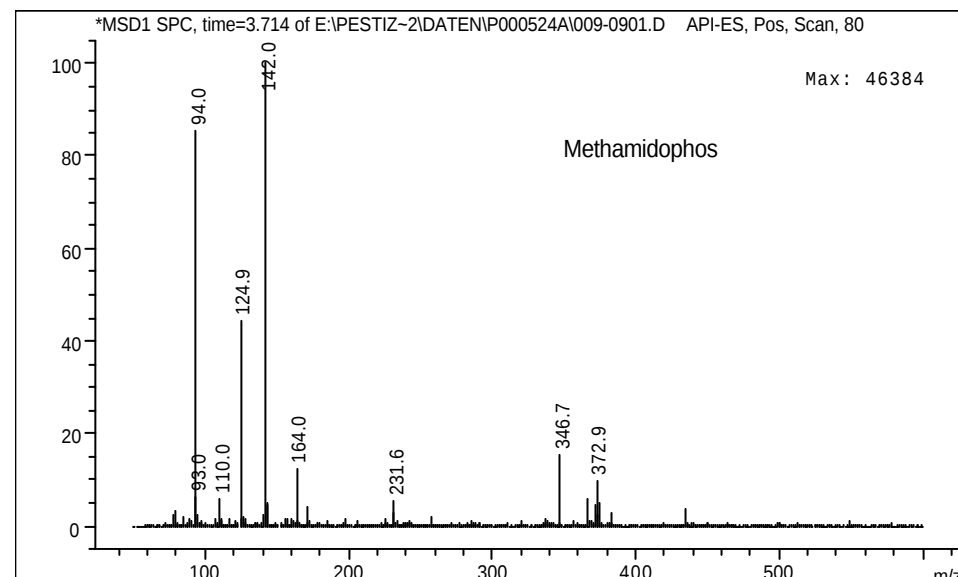
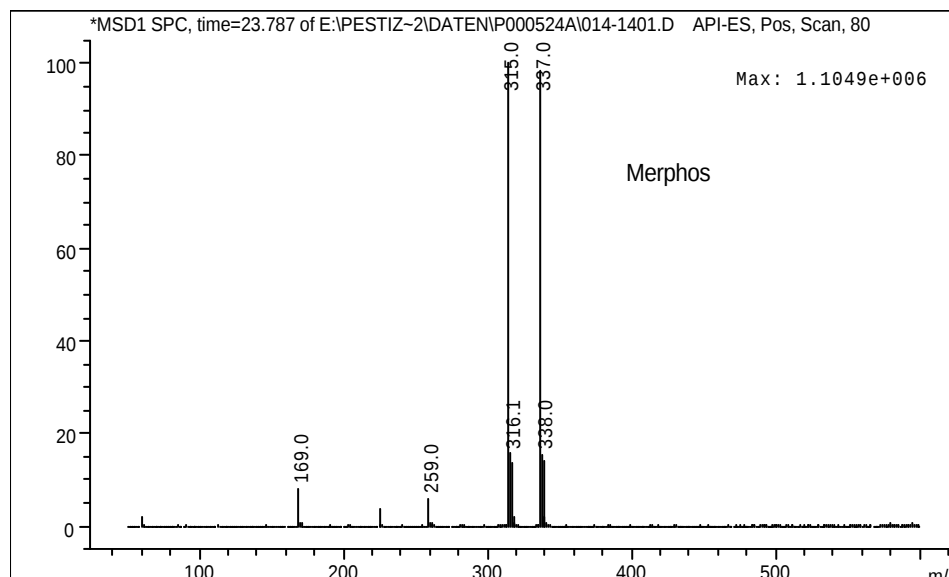
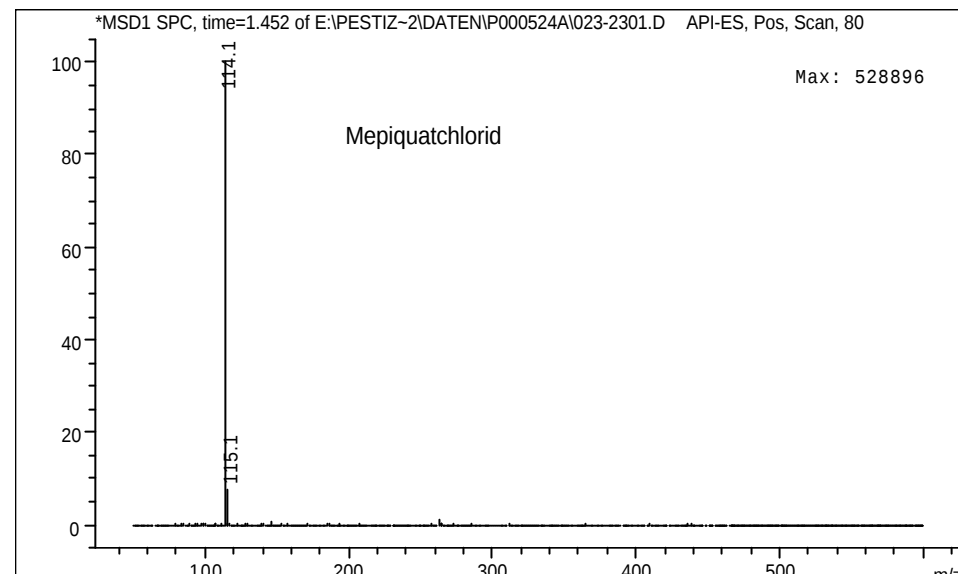
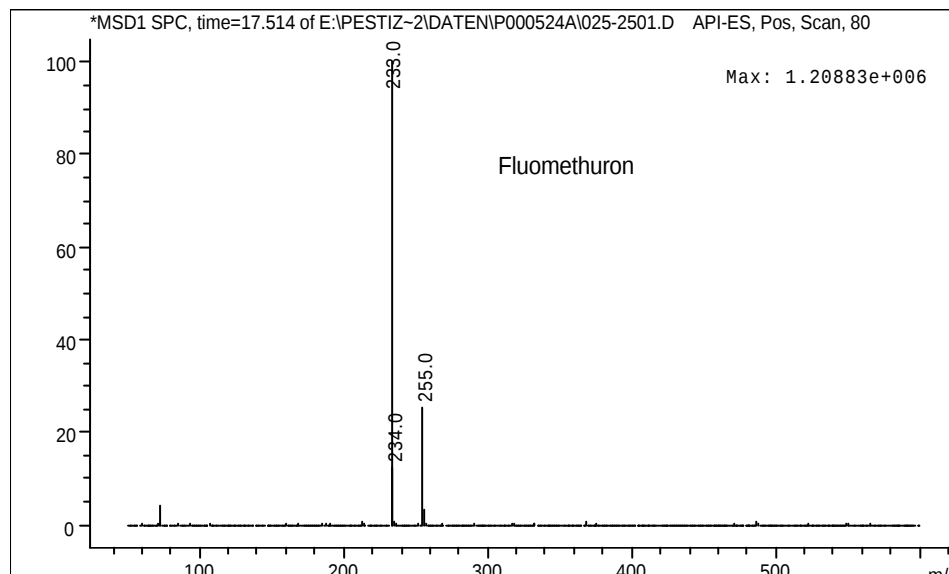


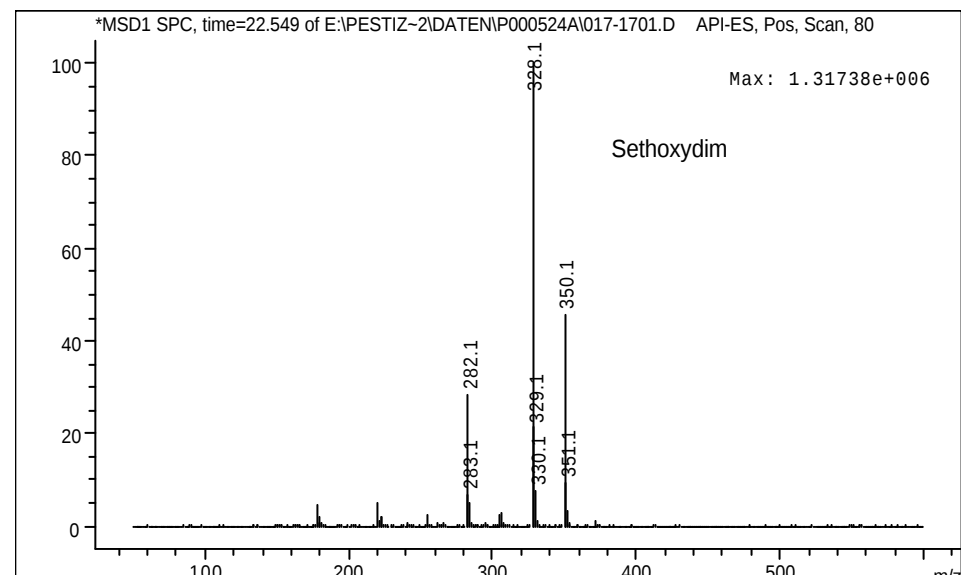
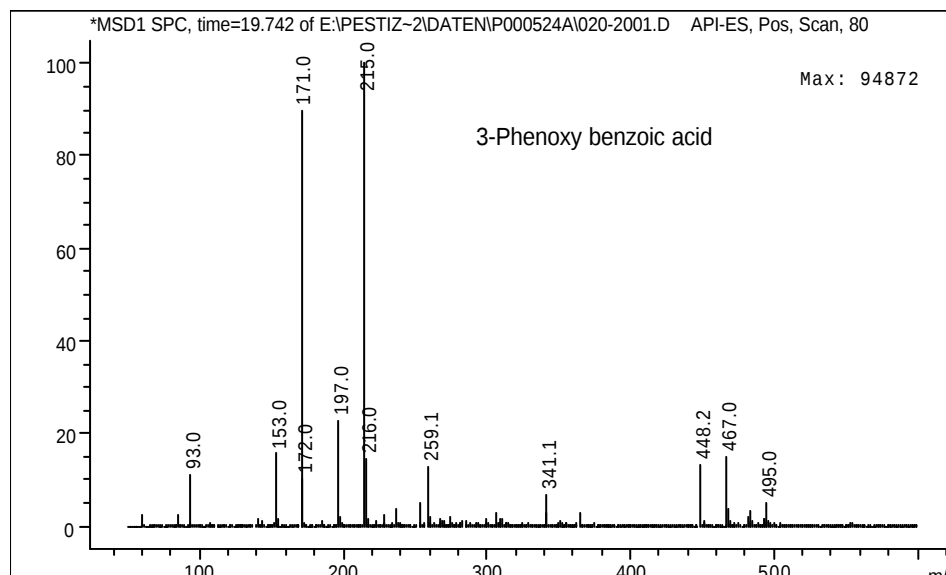
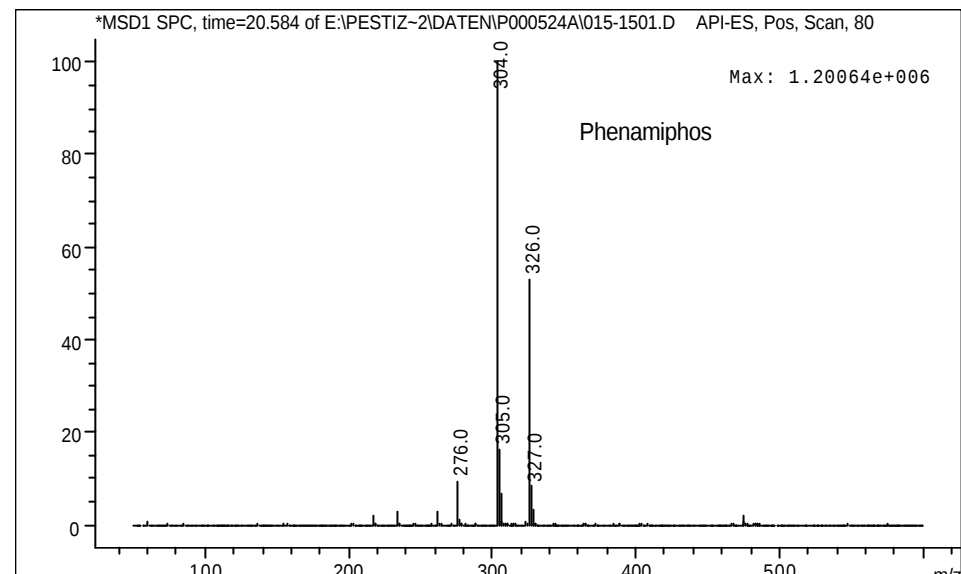
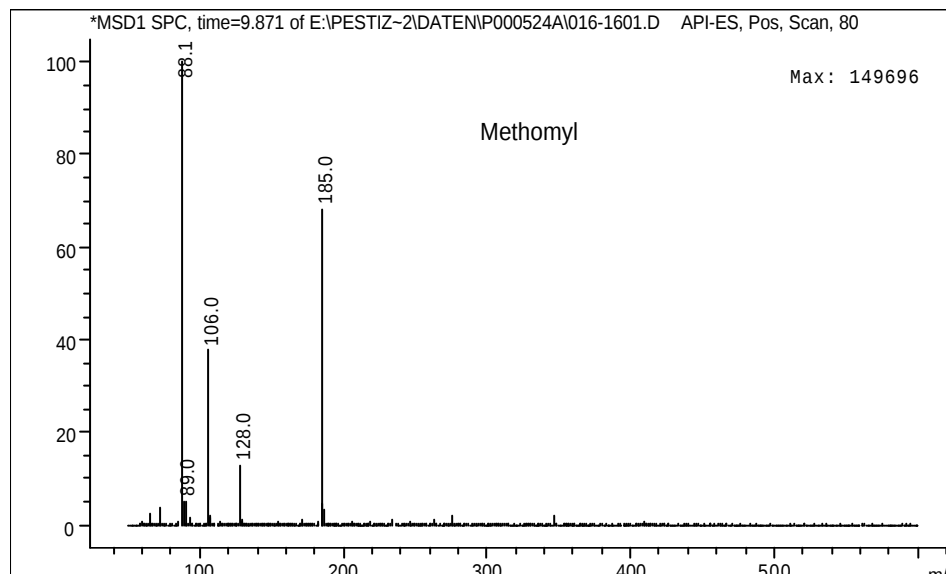
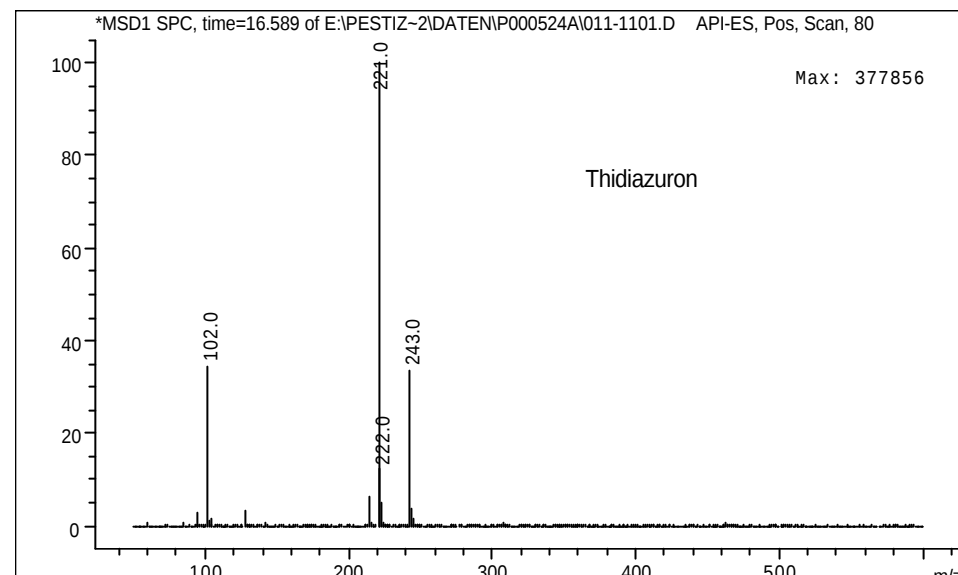
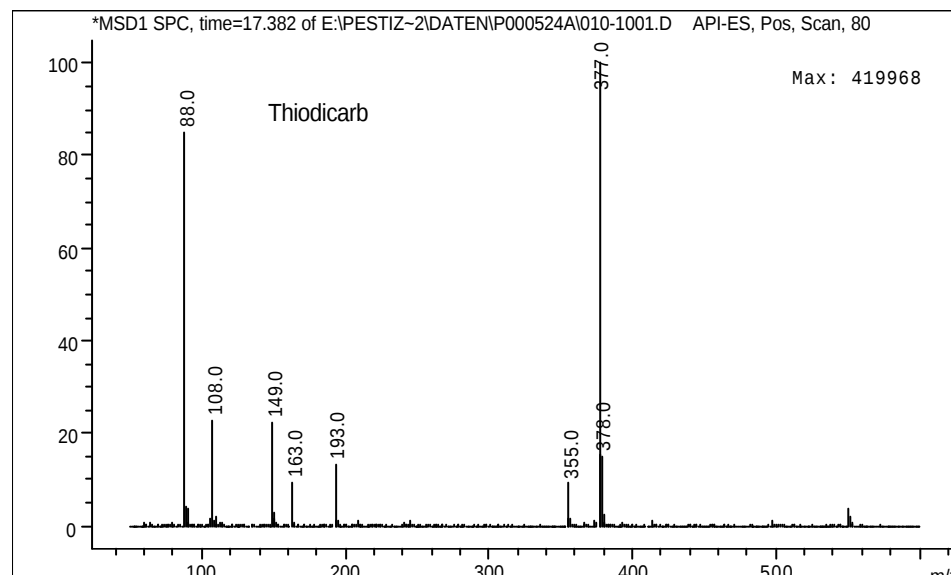
Abbildung 12-6: Massenspektren der mittels HPLC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

Abbildung 12-6: Massenspektren der mittels HPLC-MS bestimmten Pestizide in alphabetischer Reihenfolge (Fortsetzung)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Kuhn
Vorname	Matthias
Geburtsdatum	03.08.1967
Geburtsort	Hamburg
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1973 bis 1977	Grundschule „Am Weiher“ in Hamburg
1977 bis 1982	Gymnasium „St.-Ansgar-Schule“ in Hamburg
1982 bis 1987	Gymnasium Eppendorf in Hamburg, Abschluß: Abitur

Wehrdienst

1987 bis 1989	Ableistung des Wehrrersatzdienstes als Rettungssanitäter
---------------	--

Studium

1989 bis 1996	Studium der Chemie an der Universität Hamburg, Abschluß: Diplom.
seit 1997	Promotionsarbeit „Untersuchungen zur Rückstandssituation von Schadstoffen in Textilien“ im Textillabor <i>hansecontrol</i> des Otto Versandes in Hamburg

Beruflicher Werdegang:

1997 bis 2000	Textillabor <i>hansecontrol</i> des Otto Versandes, Hamburg
2000 bis dato	Leitung der physikalischen Messtechnik des Savoury Global Technology Centers in Heilbronn, Unilever Bestfoods