

6 Diskussion und Ausblick

Die Entwicklung der chemischen Analyseverfahren war an den entsprechenden Fragestellungen ausgerichtet (Kriterien siehe Kapitel 4.2). Ein Screening-Verfahren erlaubte die erstmalige Bestimmung von Pestiziden im Elbeästuar. Daraufhin wurden Routineverfahren entwickelt, um das in der Elbe vorliegende Stoffspektrum und dessen zeitliche und räumliche Variabilität zu untersuchen. Hierbei konnten auch die im Elbeästuar aufgefallenen Hauptkomponenten stromaufwärts „zurückverfolgt“ werden und teilweise Einleitungen über die Mulde und mit hoher Wahrscheinlichkeit einer Punktquelle (Abwässer eines chemischen Betriebes) zugeordnet werden.

Die zeitlich und räumlich hoch aufgelösten Daten der Untersuchungen im Zeitraum 1994-1996 wurden in ASCII-codierter Form dem Bund/Länder-Messprogramm zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden mit dem Umweltbundesamt (Auftraggeber mehrerer Forschungsprojekte) eingehend diskutiert und in der Arbeitsgruppe M der ARGE Elbe vorgestellt. Eine Bewertung der Pestizidbelastung für das Schutzgut „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) war wegen fehlender QC/QO-Daten und zum Teil unzureichender Bestimmungsgrenzen der damaligen Analyseverfahren nur eingeschränkt möglich (Kapitel 5.6). Von den 76 untersuchten Analyten wurden Atrazin, Dimethoat und Diuron als prioritäre Pestizide für die Elbe im Untersuchungszeitraum eingestuft. 33 Pestizide wurden als eindeutig nicht-prioritär eingestuft. Acht Pestizide mit Positivbefunden wurden als eventuell prioritär eingestuft. Für 25 Pestizide liegen nach jetzigem Kenntnisstand nach wie vor keine QC/QO-Daten vor.

Der Fokus richtete sich daraufhin auf die Entwicklung chemischer Analyseverfahren zur sicheren Identifizierung und Quantifizierung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten. Es wurden zwei Verfahren entwickelt, mit denen in Elbe-Längsprofilen Wirkstoffe im unteren ng/L-Bereich in Konzentrationen oberhalb von QC/QO-Werten nachgewiesen wurden. Eines der beiden Verfahren war aufgrund von Signalsuppressionen für eine Reihe von Analyten nur für semiquantitative Bestimmungen einsetzbar.

Im Folgenden soll ein Ausblick gegeben werden. Hierbei soll für das Fallbeispiel Elbe hinterfragt werden, inwieweit eine Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe möglich ist und welche Anforderungen hierfür an Untersuchungsstrategien und insbesondere an chemische Analyseverfahren zu stellen sind.

Ausblick – Chemische Analyseverfahren

Aufgrund eigener Messdaten und der Ergebnisse von Untersuchungsprogrammen der IKSE und der ARGE Elbe wird deutlich, dass sich seit Mitte der 90er Jahre die Konzentrationen der untersuchten Pestizide in der überwiegenden Zahl der Fälle unter den Trinkwassergrenzwert von 0,1 µg/L bewegt haben (Kapitel 5.6). Damit rücken Wirkstoffe mit niedrigen QC/QO-Werten für das Schutzgut (AQL) in den Mittelpunkt des Interesses, womit es erforderlich wird, entsprechend nachweisstarke Analyseverfahren zu entwickeln und einzusetzen, um eine Bewertung überhaupt zu ermöglichen. Aufgrund des niedrigen Konzentrationsniveaus ist eine hohe Spezifität des Analyseverfahrens erforderlich. Am geeignetsten hierfür ist der Einsatz massenspektrometrischer Verfahren, wobei eine sehr hohe Spezifität bei niedriger Auflösung durch Tandem-Massenspektrometer auf Quadrupolbasis erreicht werden kann. Generell sind Multi-

Analyt-Verfahren anzustreben, die ein breites Spektrum relevanter Wirkstoffe simultan bestimmen können. Da die meisten der heute zugelassenen Pestizide, abgesehen von Pyrethroiden, relativ gut wasserlöslich sind, konzentriert sich die Untersuchung dieser Wirkstoffe auf die Wasserphase (vergl. Kapitel 2.5). Der Einsatz einer LC-MS/MS-Kopplung bietet den Vorteil bezüglich der Polarität und weiterer Stoffeigenschaften ein breites Spektrum an Wirkstoffen abdecken zu können. Die im Vergleich zur GC geringere Trennleistung der LC kann wegen der hohen Spezifität der MS/MS-Bestimmung in Kauf genommen werden. Der Anreicherungsschritt sollte bezüglich Zeit- und Arbeitsaufwand möglichst einfach handhabbar sein, womit die SPE die Methode der Wahl ist.

Den genannten Anforderungen entspricht am besten das entwickelte und validierte LC-MS/MS-Verfahren (Kapitel 4.4.4, SOP 5). Die bei diesem Verfahren auftretenden Signalsuppressionen durch Matrixeffekte, bei einzelnen Analyten bis zu 35%, erfordern eine Korrektur der Messwerte durch in parallel aus Aufstockversuchen ermittelten Wiederfindungsraten für das Gesamtverfahren, was einen erheblichen zusätzlichen Aufwand bedingt. Geringere Aufkonzentrierungsfaktoren in der Probenanreicherung würden die Signalsuppression erniedrigen aber entsprechend auch die Bestimmungsgrenzen erhöhen, was bezüglich der QC/QO-Werte einer Reihe von Wirkstoffen nicht akzeptabel ist. LC-MS/MS-Geräte auf Quadrupolbasis der neuesten Generation sind um ca. eine Größenordnung nachweisstärker als das verwendete Gerät. Damit würden sich voraussichtlich bei Beibehaltung der Bestimmungsgrenzen des Verfahrens die Matrixeffekte soweit reduzieren, dass eine Korrektur bezüglich der Wiederfindungsraten des Gesamtverfahrens entfallen könnte.

Prinzipiell wäre eine anzustrebende Verringerung des Matrixeffektes durch Abtrennung eines erheblichen Anteils der störenden Matrixkomponenten durch einen zwischengeschalteten Cleanup-Schritt wünschenswert. Aufgrund des breiten Polaritätsspektrums der Analyte sind Trennprinzipien die auf der Polarität der Substanzen beruhen ('normal-phase' (NP)- und 'reversed-phase' (RP)-Chromatographie) nicht anwendbar. Prinzipiell möglich wäre eine Abtrennung höhermolekularer Probeninhaltsstoffe über Größenausschluss-Chromatographie (SEC). Des Weiteren wäre der Einsatz von 'restricted access medium' (RAM)-Materialien für eine Säulen-chromatographische Trennung möglich (Hogendoorn, 2000). RAM-Säulen vereinigen die RP- und SEC-Trennprinzipien, wobei größere Moleküle von der Wechselwirkung mit der stationären Phase (RP) ausgeschlossen werden und somit zuerst von der Säule eluieren. Gleichzeitig erfolgt eine chromatographische Auftrennung der kleinen Moleküle (u.a. Analyte). Eine LC-MS/MS-Kopplung unter Verwendung einer RAM-Säule würde somit quasi einen Cleanup-Schritt für höhermolekulare Probeninhaltsstoffe beinhalten.

Für den Einsatz von Multi-Analyt-Verfahren in größeren Messreihen wäre es weiterhin von Vorteil, die 'off-line'-SPE durch eine automatisierte 'on-line'-SPE zu ersetzen, wie es bereits von Koal et al. (2003) realisiert wurde. Hierdurch wäre ein größerer Probendurchsatz bei geringerem Arbeitsaufwand möglich.

Ausblick – Untersuchungsstrategien und Bewertung

Die notwendige Voraussetzung für eine Bewertung der Pestizidbelastung der Elbe und von Oberflächengewässern im Allgemeinen bilden zum einen Messreihen mit adäquaten Daten-

sätzen (Konzentrationsdaten) zum anderen toxikologisch begründete Qualitätsziele für Pestizide.

In Bezug auf verfügbare QC/QO-Werte (AQL) besteht nach wie vor ein großes Defizit (Kapitel 3). Für 106 Analyte der vorliegenden Arbeit waren lediglich für 36 Wirkstoffe QC/QO-Werte verfügbar die in Deutschland von der IKSE, IKSR und LAWA festgelegt wurden. Durch Ausdehnung der Recherche auf aktuelle, international verfügbare Daten konnten für insgesamt 65 der 106 Analyte QC/QO-Werte zusammengestellt werden. An diesem Beispiel wird deutlich, dass wegen fehlender QC/QO-Werte eine Bewertung für das Schutzgut AQL für einen Großteil der Wirkstoffe nicht möglich ist.

Um eine Bewertung durch einen Vergleich von 90-Perzentilen von Konzentrationsdaten mit Qualitätszielen vornehmen zu können, analog zur Vorgehensweise der IKSE, IKSR und LAWA, ist eine repräsentative Erfassung der auftretenden Konzentrationen notwendig. Wie die Untersuchungen gezeigt haben ist von einer hohen zeitlichen und räumlichen Variabilität von in der Elbe auftretenden Pestizide auszugehen (Kapitel 5.6). Dies ist erklärbar durch episodenhafte, kurzzeitige, lokale Einträge aus der Landwirtschaft und anderen Quellen. Bei 14-tägigen bzw. 28-tägigen Stichproben, wie sie an den meisten Messstellen der IKSE und ARGE-Elbe erfolgen, ist nicht davon auszugehen, dass episodenhafte Einträge repräsentativ erfasst werden. In eigenen Messprogrammen wurden daher Monatsmischproben an zwei Querschnitten über drei Jahre genommen. Hierzu wurden Tages-Stichproben genommen, die in Aluminiumflaschen eingefroren gelagert wurden und nach dem Auftauen vor der Analyse zu Monatsmischproben vereinigt wurden. Dies sollte eine repräsentative Beprobung weitestgehend sicherstellen. Hierbei ist bezüglich der Stabilität der Analyte Vorsicht geboten. Die ursprünglichen Zielanalyte 2,4-DB und MCPB waren bei dieser Vorgehensweise nicht stabil und konnten nicht analysiert werden (Gandraß et al., 1988).

Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt ist das zu untersuchende Stoffspektrum. In Deutschland sind zur Zeit 239 und in Tschechien 352 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zugelassen (Kapitel 1). Zudem hat sich das Spektrum zugelassener Pestizide gerade in den letzten Jahren deutlich gewandelt (Kapitel 2.3). Ein entsprechend großes Stoffspektrum im Rahmen eines Monitoring-Programms zu analysieren bedeutet auch bei Einsatz von Multi-Analyt-Verfahren einen extrem hohen Kostenaufwand, der nicht ohne Weiteres zu rechtfertigen ist. Demzufolge wäre es sinnvoll, das zu untersuchende Stoffspektrum deutlich einzuengen und Monitoring-Programme auf für das Flusseinzugsgebiet relevante Wirkstoffe zu begrenzen.

Ein interessanter Ansatz (het harmonicamodel, das „Quetschkommoden-Modell“) wurde 1999 auf nationaler Ebene in Holland unternommen (RIZA, 2000). Der Name versinnbildlicht eine Strategie, um eine flexible Anpassung von Monitoring-Programmen „für die sich schnell wechselnde Stoffgruppe von Pflanzenschutzmitteln“ vornehmen zu können. Es wurden neben anderen Analyten 345 Pestizide in Wasser und 232 Pestizide in SPM untersucht. Die Beprobungen wurden 21 mal in typischen Applikationsperioden von Pestiziden an sieben ausgewählten Stellen durchgeführt, um Einträge von Pestiziden in die wichtigsten holländischen Oberflächengewässer aber auch Einträge aus dem Rheineinzugsgebiet zu berücksichtigen. Für 81 Pestizide wurden ein- bzw. mehrfache Positivbefunde festgestellt. Von 20 in SPM festgestellten Pestiziden, wurden bis auf unpolare klassische chlorierte Insektizide und Pyrethroide sowie den Wirkstoff Abamectin alle Substanzen ebenfalls in der Wasserphase festgestellt, was

die Vorgehensweise der eigenen Untersuchungen bestätigt. Von den 81 Wirkstoffen mit Positivbefunden wurden 46 Substanzen für weitergehende Untersuchungen ausgewählt. Kriterien hierfür waren die Überschreitung von Qualitätszielen und eine Anzahl von mindestens fünf Positivbefunden. Im Monitoring-Programm von RIZA waren zu diesem Zeitpunkt interessanterweise 26 der 46 als möglicherweise relevant eingestuften Pestizide nicht enthalten. Umgekehrt waren 39 Analyte des Monitoring-Programms nach diesen Untersuchungen nicht relevant!

Ein Blick auf die Ergebnisse des Monitoring-Programms der ARGE Elbe für das Jahr 2002 (Kapitel 5.6, Tab. 5-5) zeigt, dass von 15 in der Wasserphase untersuchten Pestiziden einzig und allein Atrazin als prioritärer Stoff für die mittlere Elbe bezüglich der Schutzgüter AQL und Trinkwasser einzustufen war. Für vier Wirkstoffe ist eine Beurteilung wegen fehlender QC/QO-Werte für das Schutzgut AQL nach meinem Kenntnisstand nicht möglich. Für zwei Pestizide war aufgrund unzureichender analytischer Bestimmungsgrenzen an einigen Messstellen kein Vergleich der 90-Perzentile mit QC/QO-Werten möglich.

Eine Anpassung des Monitoring-Programms für Pestizide in der Elbe nach dem RIZA-Ansatz wäre begrüßenswert. Eigene Untersuchungen von Elbe-Längsprofilen 1998 und 2001 (Kapitel 5.6) bestätigen die zumindest zeitweise Überschreitung von QC/QO-Werten von Pestiziden, die in den Monitoring-Programmen der ARGE-ELBE und der IKSE nicht erfasst werden.

Eine prinzipiell mögliche weitere Vorgehensweise zur Auswahl eventuell für die Elbe relevanter Wirkstoffe für nachfolgende Untersuchungen ist die Modellierung von Pestizideinträgen in die Elbe. Bach et al. (2000) verglichen aus der Modellierung von diffusen Einträgen aus der Landwirtschaft für das Bezugsjahr 1993/94 berechnete Konzentrationen für Monate mit hohem Wirkstoffeintrag mit verfügbaren Qualitätszielen (Kapitel 2.5, Tab. 2-1). Für die modellierten Pestizide ließ sich feststellen, dass die für das Bezugsjahr berechnete Konzentration von Isoproturon in der Elbe am Querschnitt Schnackenburg im Bereich des Trinkwassergrenzwertes lag. Bezüglich der insgesamt 19 Pestizide waren für vier Wirkstoffe mit niedrigen QC/QO-Werten für das Schutzgut AQL die Modellierungsergebnisse zu ungenau für eine Überprüfung. Für alle weiteren Pestizide lagen die berechneten Konzentrationen unterhalb der QC/QO-Werte. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die Autoren 42 Pestizide mit den höchsten Verkaufsmengen modellierten, aber für das Elbeeinzugsgebiet berechnete Monatskonzentrationen nur für 19 Pestizide publizierten, für die von der LAWA Qualitätsziele vorlagen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden chemische Analyseverfahren zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern entwickelt und eingesetzt, um am Fallbeispiel Elbe die Belastung zu ermitteln und eine Bewertung durch Vergleich mit Qualitätskriterien (QC) und Qualitätszielen (QO) für die Schutzgüter „Trinkwasser“ und „aquatische Lebensgemeinschaft“ (AQL) vorzunehmen. Betrachtet man das Elbeeinzugsgebiet, so kommt ein breites Stoffspektrum von Wirkstoffen in Frage, das aus der Anwendung in der Landwirtschaft und aus anderen diffusen, aber auch Punktquellen, in das Gewässer gelangen kann. Zum jetzigen Zeitpunkt sind in Deutschland 239 und in Tschechien 352 Wirkstoffe zugelassen. Das Spektrum zugelassener Wirkstoffe befindet sich im stetigen Wandel und veränderte sich in den letzten Jahren stark durch Harmonisierungsbestrebungen der gesetzlichen Regelungen auf europäischer Ebene.

Im Vergleich dazu umfasste das untersuchte Stoffspektrum insgesamt 106 Analyte. Hiervon wurden 82 Substanzen mit selbst entwickelten Analyseverfahren bestimmt. Zur Bewertung mit herangezogenen weiteren Analysenergebnisse des DVGW Technologiezentrums Wasser, Karlsruhe, Außenstelle Dresden, die in einem vom Umweltbundesamt geförderten Projekt im Rahmen eines Unterauftrags erzielt wurden. Insbesondere zur Diskussion der Leistungscharakteristika und Weiterentwicklung von Analyseverfahren, wurden weiterhin Ergebnisse einer von mir fachlich betreuten und in meiner Arbeitsgruppe angefertigten Dissertation verwendet.

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf die Wasserphase, d.h. gelöst im Wasserkörper vorliegende Wirkstoffe. Dieses ist insofern berechtigt, da abgesehen von klassischen, inzwischen verbotenen, unpolaren chlorierten Pestiziden und Pyrethroiden, die Wirkstoffe nur zu einem geringen Anteil an Schwebstoffe (SPM) bzw. Sediment gebunden vorliegen.

Die entwickelten Analyseverfahren ermöglichten 1989 eine erstmalige Identifizierung und Quantifizierung von Pestiziden in hohen Konzentrationen (unterer $\mu\text{g/L}$ -Bereich) im Elbeästuar, nach der Wiedervereinigung deren Rückverfolgung zu industriellen Punktquellen in der ehemaligen DDR (Stichproben und Längsprofile), eine Erfassung der historischen Entwicklung der Belastungssituation in den 90er Jahren, die Feststellung der zunehmenden Bedeutung von Einträgen aus diffusen Quellen im Vergleich zu Punktquellen sowie die Ermittlung des Stoffspektrums und der zeitlichen und örtlichen Variabilität innerhalb eines Zeitraumes von drei Jahren (Monatsmischproben und Zeitreihen an unterschiedlichen Querschnitten der Elbe sowie Längsprofile).

Ein wesentliches Problem bei der Bewertung der Pestizidbelastung im Hinblick auf das Schutzgut AQL war und ist die Tatsache, dass für viele Wirkstoffe QC/QO-Daten nicht verfügbar sind. Aufgrund der fortschreitenden Diskussion und der damit zwischenzeitlich verbesserten Datenlage wurden für die untersuchten Analyte aktuelle QC/QO-Werte neu zusammengestellt. Für die 106 Analyte der vorliegenden Arbeit waren lediglich für 36 Wirkstoffe QC/QO-Werte verfügbar die in Deutschland von der IKSE, IKSR und LAWA festgelegt wurden. Durch Ausdehnung der Recherche auf aktuelle, international verfügbare Daten konnten für insgesamt 65 der 106 Analyte QC/QO-Werte zusammengestellt werden.

Auf dieser Basis wurde eine Neubewertung von Messreihen vorgenommen, die eine hinreichende zeitliche Messdatendichte aufweisen. Hierbei wurde analog zur Vorgehensweise der IKSE, IKSR und LAWA verfahren und aus den Konzentrationsdaten errechnete 90-Perzentile zur Bewertung herangezogen.

Für den Untersuchungszeitraum 1994 – 1996, für den zeitlich und räumlich hochaufgelöste Daten der Untersuchungen vorliegen, wurden von den 76 untersuchten Analyten Atrazin, Dimethoat und Diuron als prioritäre Pestizide für die Elbe im Untersuchungszeitraum eingestuft. 33 Pestizide wurden als eindeutig nicht-prioritär eingestuft. Acht Pestizide mit Positivbefunden wurden als eventuell prioritär eingestuft. Für 25 Pestizide liegen nach jetzigem Kenntnisstand nach wie vor keine QC/QO-Daten vor. Für einen wesentlichen Anteil der untersuchten Wirkstoffe war eine Bewertung aufgrund unzureichender analytischer Bestimmungsgrenzen zu diesem Zeitpunkt nicht möglich.

Die Daten wurden in ASCII-codierter Form dem Bund/Länder-Messprogramm zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse wurden mit dem Umweltbundesamt (Auftraggeber mehrerer Forschungsprojekte) eingehend diskutiert und in der Arbeitsgruppe M der ARGE Elbe vorgestellt.

Der Fokus richtete sich im weiteren Verlauf auf die Entwicklung chemischer Analyseverfahren zur sicheren Identifizierung und Quantifizierung von Wirkstoffen mit niedrigen QC/QO-Werten. Es wurden zwei Verfahren entwickelt, mit denen in Elbe-Längsprofilen Wirkstoffe im unteren ng/L- bzw. sub-ng/L-Bereich in Konzentrationen oberhalb von QC/QO-Werten nachgewiesen wurden. Eines der beiden Verfahren war aufgrund von Signalsuppressionen für eine Reihe von Analyten nur für semiquantitative Bestimmungen einsetzbar.

Im Hinblick auf die Anforderungen zur Bewertung der Pestizidbelastung in der Elbe erwies sich eine Festphasenanreicherung (SPE) mit nachfolgender LC-MS/MS-Bestimmung am geeignetsten. Das Verfahren erlaubt ein breites Spektrum an Wirkstoffgruppen stark unterschiedlicher Polarität gleichzeitig zu bestimmen (Multi-Analyt-Verfahren). Nachteilig wirkten sich Signalsuppressionen bedingt durch Matrixeffekte (bei einzelnen Analyten bis zu 35%) aus, die eine Korrektur der Ergebnisse durch über parallel in Aufstockversuchen ermittelte Wiederfindungsraten für das Gesamtverfahren erfordern. Eine Verringerung der Signalsuppression lässt sich prinzipiell unter Beibehaltung der Bestimmungsgrenzen durch den Einsatz eines LC-MS/MS-Gerätes der neusten Generation erzielen. Hiermit wird eine etwa 10-fach höhere Nachweisstärke erzielt, was eine entsprechende Verringerung des Anreicherungs-faktors der Probenvorbereitung erlaubt.

Zwei Routine-Verfahren (SPE, GC-NPD bzw. HPLC-DAD) erwiesen sich als geeignet, um das Stoffspektrum und die Belastung für die meisten Analyte in Konzentrationsbereichen unterhalb des Trinkwassergrenzwertes (0,1 µg/L je Einzelwirkstoff) zu ermitteln. Aus heutiger Sicht ist das HPLC-DAD-Verfahren jedoch für Oberflächenwasser-Proben nur bedingt geeignet, da es aufgrund koeluiender, im UV absorbierender Probeninhaltsstoffe die Gefahr von Falsch-Positiv-Befunden birgt.

Ein Verfahren bei dem ein Ion Trap Massenpektrometer eingesetzt wurde (SPE, GC-MS²) wies eine dem LC-MS/MS-Verfahren vergleichbare hohe Spezifität und Nachweisstärke auf, war wegen stark variierender Matrixeffekte (bis maximal 80% Signalüberhöhung) jedoch für einige Analyte nur semi-quantitativ einsetzbar. Es wurde wegen dieser und anderer gerätetechnischer Probleme nicht weiterentwickelt und validiert.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass für Pestizide in der Elbe eine hohe zeitliche und räumliche Variabilität der Konzentrationen besteht, erklärbar durch episodenhafte, kurzzeitige Einträge aus der Landwirtschaft, abhängig von Applikationsperioden, Wetterbedingungen und anderen Faktoren. Dies bedeutet, dass bei 28-tägigen bzw. 14-tägigen Stichproben, wie sie i.d.R. in Monitoring-Programmen der IKSE und der ARGE Elbe durchgeführt werden, die Gefahr besteht, bei der Berechnung der 90-Perzentile der Konzentrationsdaten wesentliche kurzfristige und räumlich begrenzte Einträge nicht repräsentativ zu berücksichtigen.

Wesentlich schwerwiegender ist jedoch, dass eine aktuelle Bewertung wegen fehlender QC/QO-Daten, aber auch aus anderen Gründen für die Elbe nicht möglich ist. Ein Blick auf die Ergebnisse des Monitoring-Programms der ARGE Elbe für das Jahr 2002 zeigt, dass von 15 in der Wasserphase untersuchten Pestiziden einzig und allein Atrazin als prioritärer Stoff für die mittlere Elbe bezüglich der Schutzgüter AQL und Trinkwasser einzustufen war. Für vier Wirkstoffe ist eine Beurteilung wegen fehlender QC/QO-Werte für das Schutzgut AQL nach meinem Kenntnisstand nicht möglich. Für zwei Pestizide war aufgrund unzureichender analytischer Bestimmungsgrenzen an einigen Messstellen kein Vergleich der 90-Perzentile mit QC/QO-Werten möglich.

Eine Anpassung des Monitoring-Programms für Pestizide in der Elbe aufgrund der Ergebnisse von durchzuführenden Screening-Untersuchungen zur Auswahl möglicher in der Elbe relevanter Pestizide wäre begrüßenswert. Eigene Untersuchungen von Elbe-Längsprofilen 1998 und 2001 bestätigen die zumindest zeitweise Überschreitung von QC/QO-Werten von Pestiziden, die in den Monitoring-Programmen der ARGE-ELBE und der IKSE nicht erfasst werden.

8 Literaturverzeichnis

- 76/464/EEC (1976): Council Directive of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. Official Journal of the European Communities L 129, 18.5.1976, p. 23-29.
- 76/769/EEC (1976): Council Directive 76/769/EEC of 27 July 1976 on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. Official Journal of the European Communities L 262, 27.09.1976, p. 201-203.
- 79/117/EEC (1979): Council Directive 79/117/EEC of 21 December 1978 prohibiting the placing on the market and use of plant protection products containing certain active substances. Official Journal of the European Communities L 033, 08.02.1979, p. 36 –40.
- 91/414/EEC (1991): Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market. Official Journal of the European Communities L 320, 19.08.1991, p. 1-32. Last amended by 2003/70/EC.
- 98/8/EC (1998): Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. Official Journal of the European Communities L 123, 24.4.1998, p. 1-56.
- 98/83/EC (1998): Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities L 330, 5.12.1998, p. 32-54.
- 2000/60/EC (2000): Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities L 327, 22.12.2000, p. 1-72.
- 2455/2001/EC (2001): Decision No 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 200/60/EC. Official Journal of the European Communities L 331, 15.12.2001, p. 1-5.
- 2076/2002/EC (2002): Commission regulation (EC) No 2076/2002 of 20 November 2002 extending the time period referred to in Article 8(2) of Council Directive 91/414/EEC and concerning the non-inclusion of certain active substances in Annex I to that Directive and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing these substances. Official Journal of the European Communities L 319, 23.11.2002, pp 3-15.
- 2004/129/EC (2004): Commission decision of 30 January 2004 concerning the non-inclusion of certain active substances in Annex I to Council Directive 91/414/EEC and the withdrawal of authorisations for plant protection products containing these substances. Official Journal of the European Communities L 37, 10.2.2004, pp 27-31.
- Adriaanse M., Niederländer H.A.G., Stortelder P.B.M. (1995): Monitoring water quality in the future. Volume 1: Chemical monitoring. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM). Zoetermeer, The Netherlands. ISBN 90-802637-1-0.
- Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR (1988): Pflanzenschutzmittelverzeichnis der DDR 1989/1990. Stand März 1988. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin.

- ARGE Elbe (1984): Gewässerökologische Studie Elbe. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Mai 1984.
- ARGE Elbe (1997): Wassergütedaten der Elbe 1997. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (1998): Wassergütedaten der Elbe 1998. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (1999): Wassergütedaten der Elbe 1999. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2000): Wassergütedaten der Elbe 2000. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2001): Wassergütedaten der Elbe 2001. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2002a): Wassergütedaten der Elbe 2002. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. ASCII-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2002b): Analysenmethoden 2002. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe. PDF-Datei. <http://www.arge-elbe.de>
- ARGE Elbe (2005): Messprogramm 2005. Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe. Wassergütestelle Elbe. Hamburg. <http://www.arge-elbe.de>
- Bach M., Huber A., Frede H.-G., Mohaupt V., Zullei-Seibert N. (2000): Schätzung der Einträge von Pflanzenschutzmitteln aus der Landwirtschaft in die Oberflächengewässer Deutschlands. Berichte 3/00. Forschungsbericht 295 24 034, UBA-FB 99-114, im Auftrag des Umweltbundesamtes. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Baez M.E., Rodrigues M., Lastra O., Contreras P. (1997): Solid phase extraction of organophosphorous, triazine, and triazole-derived pesticides from water samples. A critical study. *J. High Resol. Chromatogr.*, 20: 591-595.
- Balinova A. (1996): Strategies for chromatographic analysis of pesticide residues in water. *J. Chromatogr. A*, 754: 125-135.
- Barceló D., Hennion M.-C. (1997): Trace determination of pesticides and their degradation products in water. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, volume 19. Elsevier Science B.V., Amsterdam. ISBN: 0-444-81842-1.
- BAuA (2003): Leitfaden für Zulassung von Biozid-Produkten. Stand 4.6.2003. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Berlin.
- BBA (1989): Liste der Pflanzenschutzmittel – Wirkstoffe nach Zulassungsstatus. Stand 14.12.1989. Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig.
- Behrendt H. (1993): Point and diffuse loads of selected pollutants in the river Rhine and its main tributaries. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria. ISBN 3-7045-0119-0.
- BGA (1989): Empfehlungen des Bundesgesundheitsamtes zum Vollzug der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 22. Mai 1986. *Bundesgesundhbl.*, 7: 290-295.

- Biozidgesetz (2002): Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (Biozidgesetz) vom 20. Juni 2002. Bundesgesetzblatt 2002 Teil I Nr. 40, Bonn, 27. Juni 2002, S. 2076.
- Bishop D.F. (1980): GC/MS methodology for priority organics in municipal waste water treatment. Municipal Environmental Research Laboratory, EPA Cincinnati (OH), EPA-600/2-80-196.
- BRD 76/464/EEC (2001): Verordnung der Bundesländer zur Verringerung der Gewässerverschmutzung durch Programme und Qualitätsziele für bestimmte gefährliche Stoffe. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 - Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Oktober 2001, S. 45-46.
- Bro-Rasmussen F., Calow P., Canton J.H., Chambers P.L., Silva Fernandez A., Hoffmann L., Jouany J.M., Klein W., Persoone G., Scoullou M., Tarazona J.V., Vighi M. (1994): EEC water quality objectives for chemicals dangerous to aquatic environments (list 1), Rev. Environ. Contam. Toxicol., 137: 83-110.
- BVL (2003): Meldungen gemäß §19 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2002. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Bonn, 8. September 2003.
- BVL (2005): Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in der Bundesrepublik Deutschland. Stand: 1. Januar 2005. Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Bonn.
- CCME (2002): Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life, 1999, updated 2002. Canadian Council of Ministers of the Environment.
http://www.ccme.ca/assets/pdf/e5_002.pdf
- ChemG (2002): Bekanntmachung der Neufassung des Chemikaliengesetzes vom 20. Juni 2002. Bundesgesetzblatt 2002 Teil I Nr. 40, Bonn, 27. Juni 2002, S. 2090 ff.
- Claussen U., Cohors-Fresenborg D., Irmer U., Leonhardt H., Markard C., Mehlhorn B., Möller W., Mohaupt V., Rechenberg J., Schmitz E., Wolter R. (2000): Environmental quality objectives and action targets for water protection – Status report and prospects. Umweltbundesamt Texte 56/00. Umweltbundesamt, Berlin.
- Commission of the EC (1982): List of substances which could belong to List I of Council Directive 76/464/EEC. Communication from the Commission to the Council. Official Journal of the European Communities C 176, 14.07.1982, p. 3 ff.
- Commission of the EC (2001): 'Borderline concerning biocidal products and plant protection products'. Guidance document agreed between the Commission services and the competent authorities of Member States for the biocidal products Directive 98/8/EC and for the plant protection products Directive 91/414/EEC. Commission of the European Communities, Brussels, 30 April 2001.
http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pro/wrkdoc/wrkdoc17_en.html
- Commission of the EC (2002): Communication from the Commission to the Council, the European Parliament and the Economic and Social Committee: Towards a thematic

- strategy of the sustainable use of pesticides. COM(2002) 349 final, Commission of the European Communities, Brussels, 1.7.2002.
- Commission of the EC (2003): Commission close to completion of pesticide review: 110 additional substances to be withdrawn. Press release, DN: IP/03/957, Commission of the European Communities, Brussels, 08 July 2003.
- Commission of the EC, DG Health and Consumer Protection (2003): Overview of the state of main works in DG Health and Consumer Protection E.1 with regard to the implementation of Directive 91/414/EEC. Commission of the European Communities, Health & Consumer Protection Directorate General. Doc. SANCO/629/00 rev. 60 of 7 May 2003.
- Crommentuijn T., Sijm D., de Bruijn J., van Leeuwen K., van de Plassche E. (2000): Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for some organic substances and pesticides. *J. of Environmental Management*, 58: 297-312.
- Enke C.G. (1997): A predictive model for matrix and analyte effects in electrospray ionization of singly-charged ionic analytes. *Anal. Chem.*, 69: 4885-4893.
- EUROSTAT (2003): Sales of pesticides by main type, 1998. Eurostat, Luxembourg.
<http://europa.eu.int/comm/eurostat/Public/datashop/print-catalogue/EN?catalogue=Eurostat>
- Gandraß J., Bormann G., Wilken R.-D. (1995): N-/P-pesticides in the Czech and German part of the river Elbe – Analytical methods and trend of pollution. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353: 70-74.
- Gandraß J., Zoll M. (1996): Chlorinated hydrocarbons in sediments of the Elbe catchment area – Analytical methods and status of pollution. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 24: 212-217.
- Gandraß J., Bormann G., Wunsch H.-D., Zoll M. (1998): Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Band I: Schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe in Sedimenten und Pestizide in der Wasserphase. Bericht UBA FuE 102 05 216. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, April 1998.
- Gandraß J. (1998): Pestizidbelastung der Elbe. *Wasserwirtschaft, Wassertechnik*, Heft 7: 13-15.
- Gandraß J., Zoll M., Caba A. (1999): Erfassung und Beurteilung der Belastung der Elbe mit ökosystemrelevanten Organika. Band II: Pestizide mit niedrigen Effektkonzentrationen im aquatischen Bereich – Entwicklung eines Ion Trap GC/MS² Verfahrens. Bericht UBA FuE 293 24 216. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, Dezember 1999.
- Gandrass J., Eberhardt R. (2001): 'New' substances – substances to watch. In: *Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea*. J. Gandrass, W. Salomons (eds.). Project Report, GKSS Research Centre, February 2001.
- Gandrass J., Behrendt H., Rzepka S., Eberhardt R. (2001): Present and future quality of sediments in the Rhine catchment area – PAHs, PCBs. In: *Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea*. J. Gandrass, W. Salomons (eds.). Project Report, GKSS Research Centre, February 2001.
- Gandrass J., Roos C. (2005): Trace determination of pesticides in river water at low ng/L and sub-ng/L levels by LC-MS/MS. *J. Chromatogr. A.*, (in preparation).

- Geerdink R.B., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th. (2000): Trace-level determination of pesticides in water by means of liquid and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 970: 65-93.
- Hajslová J., Haladová K., Kocourek V., Poustka J., Godula M., Cuhra P., Kempný M. (1998): Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticides. *J. Chromatogr. A*, 800: 283-295.
- Headley J.V., Gandrass J., Kuballa J., Peru K.M., Gong Y. (1998): Rates of sorption and partitioning of contaminants in river biofilm. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3968-3973.
- Hennion M.-C. (1999): Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. *J. Chromatogr. A*, 856: 3-54.
- Hernández F., Morell I., Lopez F.J. (1993): Multi-residue procedure for the analysis of pesticides in groundwater: Application to samples from the Comunidad Valencia, Spain. *Chromatographia*, 37 (5/6): 303-312.
- Hogenboom A.C., Niessen W.M.A., Brinkman U.A.Th. (2001): The role of column liquid chromatography-mass spectrometry in environmental trace-level analysis. Determination and identification of pesticides in water. *J. Separation Science*, 24: 331-354.
- Hogendoorn E., van Zoonen P. (2000): Recent and future developments of liquid chromatography in pesticide trace analysis. *J. Chromatogr. A*, 892: 435-453.
- IKSE (1994): Die Elbe und ihr Einzugsgebiet. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Magdeburg, 15.2.1994. Bearbeitet von M. Simon, Sekretariat der IKSE.
- IKSE (1997): Zielvorgaben der IKSE. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe, Magdeburg, 27.10.1997.
- IKSE (2005): Internationales Messprogramm der IKSE für das Jahr 2005. Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Magdeburg. <http://elise.bafg.de/>
- IKSR (1993): Vereinbarungen der IKSR für Meßprogramme und Sonderuntersuchungen in den Teilbereichen Wasser, Schwebstoff, Sedimente und Organismen. Teil E: Grundprinzipien zur meßtechnischen Überprüfung der Zielvorgaben. P 30E/93 rev. 15.12.1993. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1995a): Aktionsprogramm Rhein - Stoffdatenblätter für die Zielvorgaben. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz, Dezember 1995.
- IKSR (1995b): Bericht der Ad-hoc-Arbeitsgruppe "Biozide Wirkstoffe" KB 18/95, rev. 2.5.95. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1997a): Beurteilung der für den Rhein relevanten Pflanzenschutzmittel. A-z IB/97 rev. 21.05.97. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1997b): Beschlußfassung und Übersicht zu den Zielvorgaben für die neuen Stoffe, A 55/97 rev. 02.06.97. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (1997c): Liste und Status der für den Rhein relevanten Stoffe. A 98/97 rev. 4.09.97. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.
- IKSR (2000): Zielvorgaben, Stand 2000. Internationale Kommission zum Schutze des Rheins, Koblenz.

- Irmer U., Markard C., Blondzik K., Gottschalk C., Kussatz C., Rechenberg B., Schudoma D. (1994): Ableitung und Erprobung von Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox., 6 (1): 19-27.
- IVA (2003): Entwicklung des Weltpflanzenschutzmarkts. Industrieverband Agrar e.V., Frankfurt am Main.
- Jahnel J., Zwiener C., Gremm T.J., Abbt-Braun G., Frimmel F.H., Kussatz C., Schudoma D., Rocker W. (2001): Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und andere Schadstoffe in Oberflächengewässern. Acta hydrochim. Hydrobiol. 29 (4), 246-253.
- Karrickhoff S.W., Brown D.S., Scott T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research, 13: 241-248.
- Kiang P.H., Grob R.L. (1986): Development of a screening method for the determination of 49 priority pollutants in soil. J. Environ. Sci. Health, A21 (1): 15-53.
- Knauth H.-D., Gandraß J., Sturm R. (1993): Vorkommen und Verhalten organischer und anorganischer Mikroverunreinigungen in der mittleren und unteren Elbe. Erich Schmidt Verlag, Berlin. ISBN 3-503-03489-7.
- Koal T., Asperger A., Engewald W. (2003): Simultaneous determination of a wide spectrum of pesticides by means of fast on-line SPE-HPLC-MS-MS – a novel approach. Chromatographia, 57, Suppl.; 93-101.
- LAWA (1997): Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Band I. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin, Oktober 1997.
- LAWA (2001): Zielvorgaben für Pestizide. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2001): Wasserwirtschaft in Deutschland Teil 2 - Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Oktober 2001, S. 41.
- Lepper P. (2002): Towards the Derivation of Quality Standards for Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive. Final Report of the Study. Contract No. B4-3040/2000/30637/MAR/E1: Identification of quality standards for priority substance in the field of water policy. Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology, 04 September 2002.
- Lopez-Avila V. (1981): Development of methods for the analysis of extractable organic priority pollutants in municipal and industrial wastewater treatment sludges. In: Advances in the identification & analysis of organic pollutants in water. Volume 2. L.H. Keith (ed.). Ann Arbor Science, Michigan.
- Lopez-Avila V., Northcutt R., Onstot J., Wickham M., Billets S. (1983): Determination of 51 priority organic compounds after extraction from standard reference materials. Anal. Chem., 55: 881-889.
- March E.R. (1997): An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. J. Mass Spectrom., 32: 351-369.
- March E.R. (1998): Quadrupole ion trap mass spectrometry: theory, simulation, recent developments and applications. Rapid Commun. Mass Spectrom., 12: 1543-1554.

- Martín-Esteban A., Fernández P., Fernández-Alba A., Cámara C. (1998): Analysis of polar pesticides in environmental waters: A review. *Quimica Analítica*, 17: 51-66.
- Minerstvo zemědělství České republiky (1994): Pesticidy – Seznam povolených přípravků na ochranu rostlin. "Verzeichnis zugelassener Pestizide der Tschechischen Republik 1994". Stand 1.1.1994. "Ministerium für Landwirtschaft der Tschechischen Republik".
- Mohaupt (1997): Pestizidwirkstoffe, deren Effektkonzentrationen in aquatischen Tests unterhalb von 1 µg/L bzw. unterhalb von 0,1 µg/L liegen. Persönliche Mitteilung von Dr. V. Mohaupt, Umweltbundesamt, Oktober 1997.
- Mohaupt V., Frede H.-G., Bach M. (1997): Pestizideinträge in Oberflächengewässer aus landwirtschaftlichen Hofabläufen. UBA-Texte 87/97, Umweltbundesamt, Berlin.
- Oehme M. (1982): Gaschromatographische Detektoren. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg.
- Papadopoulou-Mourkidou E., Pastsias J., Kotoplou A. (197): Determination of pesticides in soils by gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, 80 (2): 447-454.
- Pellizzari E.D., Sheldon L.S., Bursey J.T., Michael L.C., Zweidinger, R.A. (1985): Master analytical scheme for organic compounds in water. United States Environmental Protection Agency., EPA/600/4-84/010a, January 1985.
- PflSchG (1998): Gesetz zum Schutz der Kulturpflanzen (Pflanzenschutzgesetz – PflSchG). Bundesgesetzblatt 1998 Teil I, Bonn, 14. Mai 1998, S. 971.
- Pietsch J., Schmidt W., Sacher F., Brauch H.-J. (1995): Pesticides and other organic micro pollutants in the river Elbe. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353: 75-82.
- Produkt und Markt (1997): Datenbasis Agricultural Panel. Ergebnisse einer Markterhebung bei ca. 3500 landwirtschaftlichen Betrieben zum Pflanzenschutzmittel-Einsatz in der Landwirtschaft. Fa. Produkt und Markt, Wallenhorst (unveröffentl.). Zitiert nach Bach et al., 2000.
- RHmV (1999): Verordnung über Höchstmengen an Rückständen von Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln, Düngemitteln und sonstigen Mitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen (Rückstands-Höchstmengenverordnung – RHmV). Bundesgesetzblatt 1999 Teil I Nr. 49, Bonn, 5. November 1999, S. 2083-2141.
- Rivera J., Ventura F., Caixach J., de Torres M., Figueras A., Guardiola J. (1987): GC/MS, HPLC and FAB mass spectrometric analysis of organic micropollutants in Barcelona's water supply. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 29: 15-35.
- RIZA (2000): Honderden bestrijdingsmiddelen. Bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater & zwevend stof gemeeten met het harmonicamodel. (1999). Steketee P., Freriks I., Schrap M. Faasen R. (eds.). RIZA rapport 2000.020, ISBN 90 3695 3146. Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, May 2000, The Netherlands.
- Roos C. (2003): Bestimmung von Pestiziden in Flusswasser im ng/L- und sub-ng/L-Bereich mittels Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) – Verfahrensentwicklung, Validierung und Anwendung für die Untersuchung der Elbe. Dissertation, Universität Hamburg, Fachbereich Chemie. Bericht GKSS 2003/29, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht.

- Schäfer R. (2003): Pestizide in niedersächsischen Fließgewässern. Herausgeber: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Universität Lüneburg.
- Schudoma D. (2000): Umweltqualitätsziele für gefährliche Stoffe in Gewässern – Internationaler Vergleich der Ableitungsmethoden. Umweltbundesamt Texte 24/00. Umweltbundesamt, Berlin.
- Sherma J. (2001): Pesticide residue analysis (1999-2000): A review. J. AOAC Int., 84 (5): 1303-1312.
- Snyder L.R., Kirkland J.J. (1979): Introduction to modern liquid chromatography. P. 367. John Wiley & Sons, New York.
- Státní rostlinolékařská správa (2005): Seznam registrovaných přípravků na ochranu rostlin 2005. "Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel 2005". "Staatliche Pflanzenschutz-Verwaltung", Prag, März 2005. <http://www.srs.cz/>
- Stockholm Konvention (2001): Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. May 2001. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf
- Sturm R., Gandraß J. (1988): Verhalten von schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen an Schwebstoffen des Elbe-Ästuars. Vom Wasser, 70: 265-280.
- Sturm R., Gandraß J., Milde P., Ermert E.-H. (1990): Trennung von Wasserproben in Schwebstoff und Wasser zur Bestimmung organischer Spurenstoffe in Oberflächengewässern. Z. Wasser- Abwasser-Forsch., 23: 217-220.
- Tanabe A., Mitobe H., Kawata K., Sakai M. (1996): Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction. J. Chromatogr. A, 754: 159-168.
- TrinkwV 2001 (2001): Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt 2001 Teil I Nr. 24, Bonn, 28. Mai 2001, S. 959-980.
- UK Environment Agency (2002): Environmental quality standards (EQS) for List 2 dangerous substances, EC Dangerous Substances Directive (76/464/EEC). United Kingdom Environment Agency, 8.5.2002. http://www.environment-agency.gov.uk/yourenv/eff/water/213902/290690/290939/290981/?version=1&lang=_e
- U.S. EPA (1979): Guidelines establishing test procedure for the analysis of pollutants; proposed regulations. United States Environmental Protection Agency. Federal Register, 44, No. 233: Dec. 3, 1979, 69464-69575.
- U.S. EPA (1984): Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants under the clean water act. United States Environmental Protection Agency. Federal Register, 49, No. 209: Oct. 26, 1984, 43234-43442.
- U.S. EPA (2002): National recommended water quality criteria. EPA-822-R-02-047. United States Environmental Protection Agency, November 2002.
- Verschwele A. (2003): Indicative list of active substances on the market in plant protection products on 25 July 1993 (Article 4 of Council Directive 91/414/EEC) and their present authorizations in the Member States, December 2002. (http://www.europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pro/eva/existing/index_en.htm)

- Verstappen G.G.C. (1999): Sources, inputs and concentrations of diuron in the Maas. Presentation at a congress of the German Federal Environmental Agency: "Pesticide Emissions into Water Bodies – Modeling and Measure ". Berlin, 12.-13. January 1999.
- Vink R., Behrendt H. (2001): Present and future quality of sediments in the Rhine catchment area – heavy metals. In: Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea. J. Gandrass, W. Salomons (eds.). Project Report, GKSS Research Centre, February 2001.
- Webb R.G. (1978): Solvent extraction of organic water pollutants. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 5:239-252.
- WHG (2002): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG). 7. Novelle des WHG. Bundesgesetzblatt 2002 Teil I, Bonn, 23. August 2002, S. 3245 ff.

Danksagung

Diese Arbeit ist eine Zusammenfassung aus eigenen Untersuchungen im Bereich der organischen Spurenanalytik am konkreten Beispiel der Substanzklasse der Pestizide und dem Untersuchungsobjekt Elbe. Sie wäre nicht zustande gekommen ohne die hervorragenden Forschungsmöglichkeiten am GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht und auch nicht ohne die finanzielle Förderung von Projekten durch das Umweltbundesamt. An dieser Stelle gilt mein Dank nicht nur dem Umweltbundesamt für die Förderung der Projekte, sondern insbesondere Herrn Dr. Volker Mohaupt und Herrn Dr. Ulrich Irmer für die fruchtbare wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Dem Institut für Ökologie und Umweltchemie der Universität Lüneburg bin ich seit dem Jahr 2000 durch Vorlesungstätigkeiten verbunden. Ausdrücklich bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ruck, Leiter des Bereiches Umweltchemie, für seine Betreuung und Ermunterung, diese Arbeit anzufertigen.

Innerhalb des GKSS-Forschungszentrums gilt mein besonderer Dank meinem ehemaligen Abteilungsleiter Prof. Dr. Ralf Ebinghaus für den kreativen Gestaltungsfreiraum für die durchgeführten Untersuchungen und die Betreuung der Arbeit sowie meinem jetzigen Abteilungsleiter Prof. Dr. Andreas Prange für die ausdrückliche Motivation, die Synthese der Untersuchungsergebnisse zum Abschluss zu bringen. Beiden und auch Frau Dr. Renate Sturm, die mich bei meinen Anfängen in der organischen Spurenanalytik an der GKSS fachlich betreut hat, sowie allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern der Abteilungen Umweltchemie und Marine bioanalytische Chemie bedanke ich mich herzlich für die kollegiale Atmosphäre, die gute Zusammenarbeit und die wissenschaftlichen Diskussionen.

Eine Vielzahl von Kollegen haben durch ihre Mitarbeit, sei es bei der Probennahme oder bei praktischen Arbeiten im Labor, zum Erfolg beigetragen. Ihre Beiträge sind den entsprechenden Publikationen und Berichten zu entnehmen. Sie mögen mir verzeihen, dass ich sie an dieser Stelle nicht im Einzelnen erwähne.

Anhang

Anhang I: Abschätzung des in der Wasserphase gelöst und an SPM gebunden vorliegenden Anteils von Substanzen in Oberflächengewässern

Anhang II: Arbeitsvorschriften

SOP 1: Screening von Pestiziden in Wasser und Schwebstoff (LLE, Fraktionierung, GC-MS)

SOP 2: Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SPE, GC-NPD)

SOP 3: Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, HPLC-DAD)

SOP 4: Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, GC-MS²)

SOP 5: Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, LC-MS/MS)

SOP 6: Kalibrier- und Dotierungslösungen

SOP 7: Reinigung von Glasgeräten

Anhang I: Abschätzung des in der Wasserphase gelöst und an SPM gebunden vorliegenden Anteils von Substanzen in Oberflächengewässern

Der SPM/Wasser-Verteilungskoeffizient ist definiert als:

$$(1) \quad K_d (\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{c_{\text{part}}}{c_{\text{Wgel}}}$$

c_{part} ($\mu\text{g}/\text{kg}$) – Konzentration in der partikulären Phase

c_{gel} ($\mu\text{g}/\text{L}$) – Konzentration in der Wasserphase. Bei üblichen SPM-Konzentrationen im mg/L -Bereich entspricht dies hinreichend genau c_{Wgel} ($\mu\text{g}/\text{L}$), der Konzentration der gelöst vorliegenden Substanz im Wasserkörper.

Ferner gilt:

$$(2) \quad c_{\text{Wges}} = c_{\text{Wgel}} + c_{\text{Wpart}}$$

c_{Wges} ($\mu\text{g}/\text{L}$) – Gesamtkonzentration im Wasserkörper

c_{Wpart} ($\mu\text{g}/\text{L}$) – Konzentration der partikulär gebundenen Substanz im Wasserkörper

$$(3) \quad f_{\text{gel}} = \frac{c_{\text{Wgel}}}{c_{\text{Wgel}} + c_{\text{Wpart}}}$$

f_{gel} – Massenanteil der gelösten Substanz bezogen auf die insgesamt im Wasserkörper vorliegenden Masse der Substanz

$$(4) \quad c_{\text{Wpart}} = c_{\text{part}} \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}$$

c_{SPM} – Schwebstoffkonzentration (mg/L)

Aus den Gleichungen (1), (3) und (4) erhält man:

$$(5) \quad f_{\text{gel}} = \frac{c_{\text{Wgel}}}{c_{\text{Wgel}} + c_{\text{Wpart}}} = \frac{\frac{c_{\text{part}}}{K_d}}{\frac{c_{\text{part}}}{K_d} + c_{\text{part}} \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{1 + K_d \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}}$$

$$(6) \quad K_{\text{OC}} = \frac{K_d}{f_{\text{OC}}}$$

f_{OC} – Massenanteil organischer Kohlenstoff in SPM

Aus den Gleichungen (5) und (6) erhält man:

$$(7) \quad f_{\text{gel}} = \frac{1}{1 + K_{\text{OC}} \cdot f_{\text{OC}} \cdot c_{\text{SPM}} \cdot 10^{-6}}$$

Karickhoff et al. (1979) ermittelte aus Adsorptionsversuchen mit Teich- und Fluss-Sedimenten folgenden empirischen Zusammenhang:

$$(8) \quad K_{\text{OC}} = 0,63 \cdot K_{\text{OW}}$$

K_{OW} – Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

Aus den Gleichungen (7) und (8) erhält man letztlich:

$$(9) \quad f_{gel} = \frac{1}{1 + 0,63 \cdot 10^{-6} \cdot K_{OW} \cdot f_{OC} \cdot c_{SPM}}$$

Hieraus lässt sich bei Kenntnis des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Substanz unter Annahme für ein Gewässer typischer SPM-Gehalte mit entsprechendem organischen Kohlenstoffgehalt eine Abschätzung der gelöst und SPM-gebundenen Anteile vornehmen.

Der Ableitung liegt zu Grunde, dass es sich um eine Gleichgewichtsverteilung handelt, was bei Fließgewässern nicht grundsätzlich gegeben ist.

Anhang II: Arbeitsvorschriften

SOP 1

Screening von Pestiziden in Wasser und Schwebstoff (LLE, Fraktionierung, GC-MS)

Geräte und Materialien

- Gaschromatograph HP 5890 gekoppelt mit Massenspektrometer HP 5988 (Fa. Hewlett-Packard); Kapillarsäule DB1701 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm (Fa. J&W Scientific); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1m x 0,32 mm (Fa. Chrompack).
- Schüttelmaschine Typ LS20 (Fa. Gerhardt)
- Zentrifuge Typ Cryofuge 6-4 mit Rotor 5520 (Fa. Heraeus), 650 mL-Zentrifugengläser mit Aluminiumdeckeln mit PTFE-Einlage (Spezialanfertigung)
- Glassäule für Fraktionierung (100 mm Länge, 6 mm ID, PTFE-Küken)
- Kieselgel 60 (für die Säulen-Chromatographie, 0,063-0,200 mm, Fa. Merck) gereinigt durch Waschen mit destilliertem Wasser, Methanol und Dichlormethan, 12 Stunden ausheizen bei 125°C, deaktivieren (10 % Wasser), 30 min schütteln, vor Gebrauch weitere 12 Stunden stehen lassen.
- Glaswolle extrahiert mit Aceton, Methanol und Dichlormethan.
- 2 mL-Konusgläser mit Skalierung (Fa. Wheaton) Skalierung gravimetrisch überprüft.
- Destilliertes Wasser (Wasser angesäuert mit Schwefelsäure 10 min kochen lassen, mit einer einfachen Destillationsbrücke abdestillieren, die ersten 50 mL verwerfen)
- Hexan, Dichlormethan und Methanol (zur Rückstandsanalyse, Fa. Merck)
- Aceton und 2,2,4,-Trimethylpentan (Isooctan) (nanograde, Fa. Promochem)
- Natriumhydroxid (Plätzchen zur Analyse, Fa. Merck)
- Salzsäure (rauchend 37%, zur Analyse, Fa. Merck)
- Natriumsulfat (zur Analyse, Fa. Merck 6649) ausgeheizt 4 Stunden bei 400°C.
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6) angesetzt aus Reinsubstanzen in Dichlormethan.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7

Durchführung

- *Wasser-Schwebstoff-Trennung*: Apparatur bestehend aus Edeltanks die innerhalb weniger Minuten mit einer Unterwasserpumpe gefüllt werden können. Die anschließende Wasser-Schwebstoff-Trennung erfolgt mit Durchlaufzentrifugen. Eine doppelt-kardanische Aufhängung der Zentrifugen ermöglicht den Einsatz auf Schiffen und anderen Geräteträgern. Eine detaillierte Beschreibung ist in Sturm et al. (1990) gegeben.
- *Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE)*: 3 L Zentrifugat oder 10 g feuchter Schwebstoff (SPM) aufgeschlämmt in 250 mL destilliertem Wasser werden sequentiell jeweils drei mal mit Dichlormethan (DCM) extrahiert bei pH 11 und pH 2. Die Einstellung von pH 11 erfolgt mit 6 M Natronlauge, die von pH 2 mit 18%iger Salzsäure. Die Extraktion erfolgt in zwei 1,5 L-Scheidetrichern (Zentrifugat) bzw. einem 0,5 L Scheidetrichter (SPM) auf der Schüttelmaschine (5 min Zentrifugat, 10 min SPM). Jeder Extraktionsschritt wird mit 50 mL DCM

durchgeführt. 15 min nach Beendigung des Schüttelns erfolgt die Phasentrennung der DCM-Wasser-Emulsion durch Zentrifugation (5 min bei 2000 U/min, 20°C). Die DCM-Phase wird mit einer Kolbenpipette abgenommen und für Zentrifugat und SPM jeweils getrennt für die beiden pH-Werte gesammelt.

- *SPM-Trockenmassenbestimmung:* Die Trockenmassenbestimmung erfolgt nach einer Trocknung von 24 Stunden bei 105°C und Abkühlen im Exsikkator.
- *Einengen der Extrakte:* Die DCM-Extrakte werden am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingengt und mit Natriumsulfat getrocknet.
- *Fraktionierung der Extrakte:* Die Packung der Säule erfolgt in der Reihenfolge Glaswolle, 0,9 g Kieselgel, ca. 5 mm Schichthöhe Natriumsulfat, Glaswolle. Vorspülen der Säule mit 10 mL Hexan. Der Probenextrakt wird in Hexan überführt (nach Zugabe von 300 µL Hexan auf 200 µL unter einem Stickstoffstrom einengen und dann mit Hexan auf 500 µL auffüllen).

Die Fraktionierung erfolgt in 6 Fraktionen mit folgender Elutionsreihenfolge:

1. 8 mL Hexan
2. 8 mL Hexan/Dichlormethan 85/15 (v/v)
3. 8 mL Dichlormethan
4. 8 mL Dichlormethan/Methanol 95/5 (v/v)
5. 8 mL Dichlormethan/Methanol 80/20 (v/v)
6. 8 mL Methanol

Bei jedem Elutionsschritt wird zunächst der Inhalt des Probenextrakt-Gläschens auf die Säule gegeben, im Anschluss portionsweise der verbleibende Rest des jeweiligen Eluenten (nach Aufgabe des Probenextraktes wird jeweils direkt anschließend ein 0,5 mL Aliquot des darauffolgenden Elutionsmittels in das Probenextrakt-Gläschen gegeben). Die Säulenpackung darf zu keinem Zeitpunkt trockenlaufen.

- *Einengen der Fraktionen:* Die Fraktionen werden am Rotationsverdampfer auf ca. 1 mL eingengt und in skalierte 2 mL-Konusgläser überführt.

Das Einstellen des Endvolumens von 100 µL erfolgt unter einem Stickstoffstrom:

Eluate 1-3: einengen auf 30 µL und mit Dichlormethan Endvolumen einstellen.

Eluate 4-6: einengen auf 30 µL, Zugabe von 30 µL Isooctan, einengen auf 25 µL und mit Dichlormethan Endvolumen einstellen.

- *GC-MS Bedingungen für die Targetanalytik von Pestiziden:*

'On-column'-Injektion 1 µL, Säulenvordruck 0,3 bar (Helium)

Temperaturprogramm (DB1701):

40°C (2min) / 40°C/min → 160°C (0 min) / 5°C/min → 270°C (10 min)

Interface: 280°C

Elektronenstoßionisierung (EI) bei 70 eV, 'emission current': 300 µA, 'multiplier voltage' ca. 2000 V, 'dwell time' 120 ms. 'Autotune'-Algorithmus: Massenachsen-Kalibrierung sowie Optimierung der Spannungen der Ionenoptik (Kalibriergas: Perfluortributylamin, PFTBA).

Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung.

Tab. AII-1: Substanzspezifische MS-Parameter (SIM)

Substanz	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>	Substanz	<i>m/z</i>	<i>m/z</i>
Atrazin	200,1	215,1	Linuron	61,0	248,0
Azinphos-ethyl	132,1	160,0	Malathion	125,0	173,0
Azinphos-methyl	132,1	160,0	Methamidophos	94,0	141,0
Chloridazon	219,9	220,9	Mevinphos	127,0	192,0
Coumaphos	225,9	362,0	Monolinuron	61,0	214,0
Demeton-O	88,0	171,0	Omethoat	110,0	156,0
Demeton-S	88,0	170,0	Parathion-ethyl	109,0	290,9
Demeton-S-methyl	88,0	142,0	Parathion-methyl	109,0	263,0
Demeton-S-methyl-sulfon	125,0	169,0	Propanil	161,0	163,0
Diazinon	179,1	304,1	Propetamophos	138,0	194,0
Dichlorvos	109,0	185,0	Simazin	186,0	201,0
Dimethoat	87,0	125,0	2,4,5-T-iso-butylester	310,0	312,0
Disulfoton	88,0	274,0	2,4,5-T-methylester	233,0	235,0
Endrinldehyd	345,0	347,0	2,4,5-T-iso-octylester	255,9	368,0
Etrimfos	181,2	292,0	Thiometon	88,0	125,0
Fenitrothion	260,0	277,0	Triazophos	161,0	256,9
Fenthion	125,0	278,0	Trifluralin	264,0	306,1

SOP 2

Bestimmung von N/P-Pestiziden in Wasser (SPE, GC-NPD)Geräte und Materialien

- Gaschromatograph HP 5890 (Fa. Hewlett-Packard) mit stickstoff-/phosphorselektivem Detektor (NPD); Kapillarsäulen DB5 und DB210, 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm (Fa. J&W Scientific); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1m x 0,53 mm (Fa. Chrompack).
- SPE-Apparatur (Spezialanfertigung) aus parallel betriebenen Einheiten bestehend aus Probenreservoir, SPE-Säule (Glass, ID 10 mm) mit poröser Glasfritte und PTFE-Küken verbunden mit einer zentralen Vakuumeinheit (Sammelgefäß, Membranpumpe, Druckmessung).
- PTFE-Fritten (12 mm Durchmesser, Fa. Baker)
- Viskose-Verbandwatte (gereinigt durch Soxhlet-Extraktion mit Aceton und Ethylacetat)
- Modifiziertes Kieselgel (Sorbens): PolarPlus® C₁₈ Bakerbond (LOT G26086, Fa. J.T. Baker). Für Proben vor dem 1.5.1994 wurde LiChroprep® RP-18 (Korngröße 40-63 µm, LOT 790500, Fa. Merck) eingesetzt.
- Patronen mit gekörnter Aktivkohle (ca. 1,5 mm, Fa. Merck) ausgeheizt über Nacht bei 300°C.
- Glasfaserfilter GF/C (Durchmesser 47 mm, Rückhaltevermögen 1,2 µm, Fa. Whatman) ausgeheizt über Nacht bei 250°C.

- 2 mL-Konusgläser mit Skalierung (Fa. Wheaton) Skalierung gravimetrisch überprüft.
- Methanol und Ethylacetat (für die Spurenanalyse, Fa. Merck)
- Aceton und Hexan (zur Rückstandsanalyse, Fa. Promochem)
- Natriumsulfat (zur Analyse, Fa. Merck 6649) ausgeheizt 4 Stunden bei 400°C.
- Milli-Q-Wasser (Wasseraufbereitungsanlage ELIX S und Milli-Q-Plus 185, Fa. Millipore)
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6) angesetzt aus Reinsubstanzen in Ethylacetat.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7

Durchführung

- *Befüllen und Konditionieren der SPE-Säule:* PTFE-Fritte in der SPE-Säule direkt oberhalb der Glassfritte positionieren. 2 g des SPE-Materials (Sorbens) in Methanol aufschlämmen und in die Säule überführen. Bei ca. 700 mbar das Methanol durch das Sorbens saugen, um eine gleichmäßige Packung zu erzielen. Insgesamt 40 mL Methanol portionsweise verwenden. Sobald sich eine gleichmäßige SPE-Packung einstellt, etwas Viskose-Watte in den Überstand positionieren, um ein Aufwirbeln der Packung zu vermeiden. Anschließend insgesamt 40 mL Milli-Q-Wasser portionsweise bei ca. 30 mbar durch die Säulenpackung saugen. Die Säulenpackung darf zu keinem Zeitpunkt trockenlaufen.
- *Dotierung der Probe:* Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wird die Probe vor der Filtration dotiert.
- *Filtration der Probe:* Direkt vor der Anreicherung wird die Probe über Glasfaserfilter filtriert. Je nach Schwebstoffgehalt der Probe sind 2-4 Filter für ein Probenvolumen von ca. 1,2 L notwendig.
- *Festphasenanreicherung (SPE) der Probe:* 1 L filtrierte Probe bei ca. 150 mbar durch die SPE-Säule saugen. Anschließend mit aufgesteckter Aktivkohle-Patrone 1,5 Stunden lang Luft durch die Säule saugen, um diese zu trocknen. Die Elution erfolgt mit 20 mL Ethylacetat bei 700 mbar. Zunächst 5 mL Ethylacetat aufgeben, in die SPE-Packung saugen, so dass ein geringer Überstand bleibt und 10 Minuten einwirken lassen. Anschließend das restliche Ethylacetat portionsweise durch die Säule saugen. Das Eluat wird in einem 25 mL Spitzkolben gesammelt.
- *Einengen des Eluats:* Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bei 100-120 mbar auf ca. 1 mL eingengt und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Das Überführen in ein skaliertes 2 mL-Konusglas erfolgt über eine mit etwas Viskose-Watte gefüllte Pasteurpipette. Das Volumen wird mit Ethylacetat auf 2 mL eingestellt, anschließend werden insgesamt 200 µL in zwei Microvials überführt. Das im Konusglas verbleibende Eluat wird unter einem Stickstoffstrom auf 180 µL eingengt und anschließend in zwei weitere Microvials überführt.
- *Bestimmung mittels GC-NPD:* Die Proben werden auf zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität vermessen. Für die automatische 'On-column'-Injektion (1 µL Injektionsvolumen) ist der Einsatz von unbelegten deaktivierten Vorsäulen mit 0,53 mm ID notwendig. Diese dienen gleichzeitig als 'retention gap' und werden nach jeder Messsequenz gekürzt bzw. erneuert.

Temperaturprogramme:

DB1: 60°C	DB210: 60°C
40°C/min → 120°C	40°C/min → 120°C
3°C/min → 180°C	3°C/min → 180°C
5°C/min → 250°C (15 min)	5°C/min → 240°C (25 min)

Sonstige Einstellungen:

Säulenvordruck:	DB1: 70 kPa, DB210: 60 kPa
Wasserstoffdruck:	130 kPa, ca. 3 mL/min
Luft:	290 kPa, ca. 100 mL/min
Make-up:	320 kPa, ca. 30 mL/min
Vent:	50 mL/min

Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (2 Level, je zwei Injektionen). In Messsequenzen werden Proben durch Kalibrierungen eingeschlossen ('bracketing').

Proben vor dem 1.5.1994 wurden nach obiger SOP mit folgenden Änderungen aufgearbeitet und analysiert: Für die SPE-Packung wurden 1 g LiChroprep® RP-18 verwendet. Das Packen und Konditionieren erfolgte mit 20 mL Methanol und 20 mL Wasser, die Elution mit 10 mL Ethylacetat. Die Starttemperatur für beide Kapillarsäulen betrug 70°C statt 60°C.

SOP 3

Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, HPLC-DAD)

Geräte und Materialien

- Flüssigchromatograph System Gold bestehend aus den Modulen 126 (binäre Pumpe), 507 (Autosampler) und 168 (Diodenarraydetektor) (Fa. Beckman Instruments). Trennsäule (ChromSep®-Kartuschensystem, Fa. Chrompack) bestehend aus 2 Kartuschen 100 mm x 3 mm ID, ChromSpher® C18, 5 µm PartikelØ (Fa. Chrompack) und Kartuschenhalter sowie Vorsäule ChromSep® 'guard column' (10 mm x 2 mm ID, 'reversed phase').
- Transferpettoren® (Fa. Brand), Volumen gravimetrisch überprüft
- Einmalinsulinspritzen (1 mL, Omnifix 40 Solo)
- Spritzenfilter (Nr. B101, 0,5 µm Rückhaltevermögen, Fa. Upchurch)
- Ammoniumacetat (Biochemika Microselect, Fa. Fluka)
- Acetonitril (gradient grade, Fa. Merck)
- Methanol (für die Spurenanalyse, Fa. Merck)
- Milli-Q-Wasser (Wasseraufbereitungsanlage ELIX S und Milli-Q-Plus 185, Fa. Millipore)
- Weitere Materialien zur Filtration der Probe, der Festphasenanreicherung und der Einengung des Eluats siehe SOP 2
- Stammlösungen (SOP 6) der Reinsubstanzen werden in Methanol angesetzt und hieraus konzentrierte Mischungen erstellt. Aus diesen werden durch Verdünnung mit Milli-Q-Wasser Kalibrier- und Dotierlösungen erhalten.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7

Durchführung

- *Filtration der Probe:* Die Filtration erfolgt gemäß SOP 2.
- *Festphasenanreicherung (SPE) der Probe:* Die SPE erfolgt gemäß SOP 2. Abweichend von SOP 2 erfolgt die Elution mit 20 mL Acetonitril.
- *Einengen des Eluats:* Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bei 100-120 mbar auf ca. 1 mL eingengt, in ein skaliertes 2 mL-Konusglas überführt und im Stickstoffstrom vorsichtig zur Trockene eingengt. In das Konusglas werden mit Transferpettoren® 100 µL Acetonitril und 400 µL Milli-Q-Wasser gegeben. Der Extrakt wird mit einer 1 mL-Spritze mit aufgestecktem Spritzenfilter in zwei Microvials überführt.
- *Bestimmung mittels HPLC-DAD:*
 Injektionsvolumen 20 µL, Flussrate 0,5 mL/min
 Eluent A: Wasser + 1 mmol/L Ammoniumacetat
 Eluent B: Acetonitril
 Äquilibration vor der Messung: 15% B (18 min)
 Gradient: 15% B (5 min) → 55% B (in 35 min) / 55% B → 90% B (in 10 min) / 90% B (10 min) / 90% B → 15% B (in 2 min)
 DAD: Detektion im UV-Bereich, Quantifizierung auf Wellenlängen der Extinktionsmaxima (λ_{\max}), Datenrate 1 Hz. Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (2 Level, je zwei Injektionen).
 Kriterien für die Identifizierung sind:
 - Retentionszeitabweichung < 0,2 min zwischen Standard- und Probenchromatogramm
 - Spektren-Korrelationsfaktor¹ > 95 für uncharakteristische Spektren und > 90 für charakteristische Spektren
 - Abweichung von λ_{\max} < 3 nm zwischen Standard- und Probenspektrum

SOP 4

Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, GC-MS²)Geräte und Materialien

- GCQ Gaschromatograph (Fa. ThermoQuest) mit 'split/splitless' Injektor und temperaturprogrammierbarem Injektor (TPI)
- CTC A200S Liquid Sampler (Fa. CTC Analytics)
- GCQ Ion Trap Massenspektrometer (ThermoQuest)
- Kapillarsäule DB5 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Fa. J&W Scientific); Kapillarsäule Rtx 5ms 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Fa. Restek); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1 m x 0,32 mm (Fa. Chrompack); Vorsäule unbelegt, deaktiviert, 1 m x 0,53 mm (Fa. Restek).

¹ Gerätespezifisches Maß für die Übereinstimmung der Spektren (0-100). Der Wert 100 entspricht einer absoluten Übereinstimmung der Spektren.

- Weitere Materialien zur Filtration der Probe, der Festphasenanreicherung und der Einengung des Eluats siehe SOP 2.
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6) angesetzt aus Reinsubstanzen in Ethylacetat.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7.

Durchführung

- *Filtration der Probe*: Die Filtration erfolgt gemäß SOP 2.
- *Festphasenanreicherung (SPE) der Probe*: Die SPE erfolgt gemäß SOP 2.
- *Einengen des Eluats*: Das Einengen erfolgt gemäß SOP 2.
- *Bestimmung mittels GC-MS²*:

Splitless-Injektor (SLI):

Injektion: 1 µL, 'hot needle'; Injektortemperatur: 260°C

DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) & Vorsäule (1 m x 0,32 mm)

Trärgas: Helium, 40 cm/s

Temperaturprogramm: 50°C (1 min) / 30°C/min → 120°C (0 min) / 3°C/min → 180°C (0 min) / 5°C/min → 250°C (20 min) / 30°C/min → 270°C (10 min)

Temperaturprogrammierbarer Injektor (TPI), 'on-column' und 'large volume' Modus:

Injektion: 1 µL; Injektortemperatur: 50°C (3 min) / 180°C/min → 250°C; Spritze: Hamilton 701N, 10 µL, Kanüle 51 mm, ga 26S, Spitzentyp pst AS; 'motor speed' ('syringe up'): 4000 (schnellste Geschwindigkeit)

Rtx 5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) & Vorsäule (1 m x 0,53 mm)

Trärgas: Helium, 40 cm/s

Temperaturprogramm: 40°C (3 min) / 30°C/min → 120°C (0 min) / 3°C/min → 180°C (0 min) / 5°C/min → 250°C (20 min) / 30°C/min → 270°C (10 min)

'Transferline': 275°C; 'ion source': 200°C

Elektronenstoßionisierung (EI), positive Ionisierung

Das Tunen der Ion Trap erfolgt nach einem festgelegten Algorithmus ('Autotune') mittels eines Kalibriergases (Perfluortributylamin, PFTBA). Hierbei werden u.a. die Linsen zwischen externer Ionenquelle und der Ionenfalle, die verschiedenen RF-Spannungen ('waveforms') und die Multiplierspannung optimiert, um für vorgegebene Fragmentationen des Kalibriergases entsprechende Intensitäten sowie eine korrekte Zuordnung der Masse-/Ladungszahlen zu erzielen.

Die Identifizierung erfolgt über 'product ion scans', wobei die folgenden Bereiche ausgewählt werden: ab ca. m/z 100 (bzw. niedriger, falls in Einzelfällen ein 'product ion' mit m/z < 100 zur Quantifizierung herangezogen wird) bis über die m/z des 'parent ion' hinaus, um auch mögliche Protonierungen bzw. Addukte zu erfassen. Zur Quantifizierung werden die in Tabelle All-2 angegebenen m/z ('product ions' Quant.) herangezogen, die aus den 'product ion scans' extrahiert werden.

Tab. All-2: Substanzspezifische MS²-Parameter (EI)

Analyt	Mix	'Parent ion' (<i>m/z</i>)	'Product ions' Quant. (<i>m/z</i>)	K_E	'Excitation time' (ms)	q -Wert
Alachlor	B	188	160	0,7	15	0,225
Anilazin	B	239	143/178	1,3	30	0,45
Atrazin	B	215	173/200	0,8	15	0,225
Azinphos-ethyl	B	160	132	0,5	15	0,225
Azinphos-methyl	B	160	132	0,5	30	0,225
Benfuracarb	B	190	102/144	0,6	15	0,225
Bifenox	A	341	281/311	0,9	15	0,225
Bifenthrin	A	181	153/166	0,7	30	0,225
Carbaryl	A	144	115	1,1	15	0,45
Carbofuran	B	164	122/146/149	0,7	30	0,225
Chlorfenvinphos	B	323	267/295	0,8	15	0,225
Chloridazon	B	221	158/166/193	1,2	15	0,45
Chlorpyrifos	A	314	258/286	0,8	15	0,225
Desethylatrazin	A	187	145/172	0,6	15	0,225
Desethylterbuthylazin	A	186	104/145/169	0,7	30	0,225
Desisopropylatrazin	B	173	145/158	0,65	30	0,225
Diazinon	B	304	162/179	0,85	15	0,225
Dichlobenil	B	171	100/136	1,2	30	0,45
Dichlorvos	A	185	93	0,7	30	0,225
Dimethachlor	B	197	148	0,65	15	0,225
Dimethoat	B	143	109/111/125	0,85	15	0,45
Epoxiconazol	A	192	138/157/165	0,7	15	0,225
Etrimfos	B	292	153/181/263	0,85	15	0,225
Fenitrothion	A	277	260	0,6	15	0,225
Fenoxycarb	B	255	158/186	0,9	30	0,225
Fludioxonil	A	248	127/154/182	0,8	30	0,225
Isofenphos	A	213	121/185	0,6	15	0,225
Isoproturon	B	206	146/191	0,65	22	0,225
Malathion	B	173	127/145	0,55	15	0,225
Metamitron	B	202	174/186	0,55	15	0,225
Metazachlor	B	209	132/160/174	0,65	15	0,225
Methidathion	B	145	85	0,5	30	0,225
Metribuzin	B	198	110/151/128	0,8	30	0,225
Mevinphos	A	192	164	0,6	15	0,225
Parathion-ethyl	A	291	114/142/263	0,6	15	0,225
Parathion-methyl	A	263	109/153/246	0,7	15	0,225
Pendimethalin	A	252	162/191/208	0,7	15	0,225
Prometryn	A	241	166/199/226	0,75	15	0,225
Propachlor	A	176	120/134	0,6	15	0,225
Propazin	A	214	172	0,8	30	0,225
Propham	B	179	137	0,6	15	0,225
Propoxur	B	152	110	0,5	15	0,225
Prosulfocarb	B	251	128/133/218	0,5	30	0,225
Pyrazophos	A	265	210	0,9	15	0,225
Sebuthylazin	B	200	105/122/132	0,8	30	0,225

Tab. AII-2 (Forts.): Substanzspezifische MS²-Parameter (EI)

Analyt	Mix	'Parent ion' (<i>m/z</i>)	'Product ions' Quant. (<i>m/z</i>)	<i>K_E</i>	'Excitation time' (ms)	<i>q</i> -Wert
Simazin	A	201	138/173/186	0,7	15	0,225
Tau-Fluvalinat	A	250	200/215	0,8	15	0,225
Terbuthylazin	B	214	119/132/173	0,8	30	0,225
Terbutryn	B	226	136/153/185	0,85	30	0,225
Triadimenol	A	168	70/112	0,6	15	0,225
Triallat	A	268	184/226	0,8	15	0,225
Triazophos	A	257	162/177	0,7	15	0,225
Trifluralin	B	306	206/264	0,7	15	0,225

CAD-Parameter ('collision-activated dissociation'):

K_E ('RF resonance excitation', Kollisionsenergie), 'excitation time' (Anregungsdauer),

q-Wert (höhere Werte erlauben eine effektivere Speicherung von 'product ions' hoher Energie)

Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, werden die Proben gegen zwei Reihen von Kalibrierlösungen vermessen (Mix A und B, Zuordnung der Analyte siehe Tab. AII-2). Hierdurch wird erreicht, dass in jeder Zeitperiode i.d.R. nur Massenübergänge eines Analyten analysiert werden.

Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (6 Level, je 3 Injektionen). In Messsequenzen werden Proben durch Kalibrierungen eingeschlossen ('bracketing'). Wegen der ungenügenden Linearität über den Messbereich werden verschiedene Kalibrierfunktionen für unterschiedliche Messbereiche erstellt, z.B.:

Kalibrierfunktion 1: Level 1-3

Kalibrierfunktion 2: Level 2-4

Kalibrierfunktion 3: Level 3-5

Kalibrierfunktion 4: Level 4-6

Vergleichsmessungen mit chemischer Ionisierung (CI) mit Methan als Reaktandgas: Der CI-Gasfluss wird so eingestellt, dass im PCI Modus (positive chemische Ionisierung) *m/z* 17 (CH₅⁺), 29 (C₂H₅⁺) und 41 (C₃H₅⁺) maximale Intensitäten zeigen ('vacuum fore pressure' ca. 60 mTorr). Zu hoher CI-Gasfluss führt zu Massenpeakverbreiterung und Tailing bzw. zu Masse/Ladungszahlen-Verschiebungen aufgrund von 'space charge effects' (Kontrolle im PFTBA-Kalibrierungsspektrum im PCI und gegebenenfalls NCI Modus).

Routine-Wartungsarbeiten nach ca. 50-60 Injektionen:

- Septumwechsel und Reinigung des Glas-Liners ('splitless'-Injektor)
- Kürzung der Vorsäule bzw. Wechsel
- Reinigung des 'ion volume'
- Überprüfung von Untergrund und Empfindlichkeit

SOP 5

Bestimmung von Pestiziden in Wasser (SPE, LC-MS/MS)Geräte und Materialien

- Flüssigchromatograph HP 1100 bestehend aus Vakuumentgaser, binärer Pumpe, Autosampler, Säulenofen (Fa. Agilent Technologies).
- 'Triple-stage quadrupole' Massenspektrometer API 3000 mit ESI-Quelle (Turbolonspray®) und APCI-Quelle (Heated Nebulizer®) (Fa. Applied Biosystems/MDS Sciex)
- LC-Säule Hypersil ODS 100 mm x 2,1 mm, 5 µm (Fa. Agilent Technologies); Vorsäule Hypersil ODS 10 mm x 2,1 mm, 5 µm (Fa. Agilent Technologies).
- Materialien zur Festphasenanreicherung siehe SOP 2. Abweichend von SOP 2 wird das Sorbens vorgereinigt (in Acetonitril aufschlämmen, über Glasfaserfilter absaugen, mit Acetonitril und Methanol waschen, trocken saugen und bei Raumtemperatur trocknen).
- Ammoniumacetat (p.a., Fa. Merck)
- Acetonitril und Methanol (LiChrosolv, gradient grade, Fa. Merck)
- Milli-Q-Wasser (Wasseraufbereitungsanlage ELIX S und Milli-Q-Plus 185, Fa. Millipore)
- Kalibrier- und Dotierlösungen (SOP 6): Stammlösungen der Analyte in Acetonitril bzw. Methanol und hieraus hergestellte konzentrierte Mischungen. Kalibrierlösungen werden durch Verdünnung mit dem Anfangsgemisch des Gradienten der LC-Methode erhalten.
- Reinigung von Glasgeräten siehe SOP 7.

Durchführung

- *Filtration und Festphasenanreicherung (SPE) der Probe:* Die Filtration und SPE erfolgt gemäß SOP 2. Vor der SPE wird die Probe mit Atrazin-D5 und Diazinon-D10 dotiert. Abweichend von SOP 2 erfolgt die Elution mit 20 mL Acetonitril.
- *Einengen des Eluats:* Entsprechend SOP 2 erfolgt das Einengen auf 200 µL, jedoch ohne Trocknung mit Natriumsulfat. Anschließend wird durch Zugabe von Milli-Q-Wasser ein Volumen von 1 mL eingestellt. Für die LC-MS/MS-Bestimmung wird ein Aliquot in ein Microvial abgefüllt.
- *Bestimmung mittels LC-MS/MS:*
 Injektionsvolumen 10 µL, Flussrate 150 µL/min, Säulenofen 30°C
 Eluent A: Wasser + 0,63 mmol/L Ammoniumacetat;
 Eluent B: Methanol + 0,63 mmol/L Ammoniumacetat
 Äquilibration vor der Messung: 20% B (13 min)
 Gradient: 20% → 50% B (in 3 min) / 50% B → 90% B (in 30 min) / 90% B (2 min) / 90% B → 100% B (in 1 min) / 100% B (3 min)
 ESI-Quelle: 'ionspray voltage' 4500 V (positive Ionisierung), 'turbo gas temperature' 225°C, 'nebulizer gas flow setting' (*Gas 1*) 8, 'turbo gas flow (*Gas 2*) 6 L/min.
 'collision gas flow setting' (*CAD*) 4, 'curtain gas flow setting' (*CUR*) 11

Tab. AII-3: Substanzspezifische MS/MS-Parameter

Periode Nr.	Analyt	'Precursor ion' (m/z)	'Product ion' (m/z)	'Dwell time' ms	DP V	FP V	EP V	CE V	CXP V	
1	Oxamyl	237,1	72,1	150	12	110	-5	30	4	
		237,1	90,0	150	12	110	-5	13	5	
	Aldicarbulsulfon	240,1	86,0	150	10	150	-6	33	7	
		240,1	148,0	150	10	150	-6	21	9	
		240,1	166,1	150	10	150	-6	21	5	
2	Desisopropylatrazin	174,1	96,0	65	47	200	-11	27	5	
		174,1	104,0	65	47	200	-11	33	6	
	Desethylatrazin	188,1	104,0	65	40	180	-10	37	6	
		188,1	146,0	65	40	180	-10	27	9	
	Dimethoat	230,1	125,0	65	34	180	-5	30	8	
		230,1	199,0	65	34	180	-5	15	13	
	Mevinphos	225,1	127,0	65	36	180	-5	25	8	
		242,1	193,0	65	10	80	-5	16	5	
	Triasulfuron	402,0	141,1	65	44	200	-10	31	9	
		402,0	167,1	65	44	200	-10	26	11	
	Imidacloprid	256,1	175,1	65	42	200	-10	29	12	
		256,1	209,1	65	42	200	-10	23	14	
	3	Desethylterbuthylazin	202,1	104,0	75	41	220	-10	41	8
			202,1	146,0	75	41	220	-10	24	9
204,1			148,0	75	41	220	-10	24	9	
Dichlorvos		221,0	109,0	75	50	235	-9	26	6	
		221,0	127,0	75	50	235	-9	26	8	
Carbaryl		202,1	127,1	75	36	200	-5	43	8	
		202,1	145,0	75	36	200	-5	15	9	
		219,1	145,0	75	17	120	-5	22	10	
Bromacil		261,0	205,0	75	38	190	-10	21	6	
		280,0	207,0	75	6	110	-5	27	6	
4		Diuron	233,0	72,1	40	50	220	-9	41	4
	235,0		72,1	40	50	220	-9	41	4	
	Atrazin	216,1	104,0	40	47	250	-10	41	7	
		216,1	174,1	40	47	250	-10	26	5	
	Parathion-methyl	264,0	125,0	40	53	250	-10	28	7	
		264,0	232,0	40	53	250	-10	25	7	
	Fenitrothion	278,0	125,0	40	55	245	-10	31	8	
		278,0	246,1	40	55	245	-10	25	8	
	Terbuthylazin	230,1	131,9	40	43	200	-10	38	8	
		230,1	174,1	40	43	200	-10	25	5	
	Azinphos-methyl	317,9	132,0	40	32	160	-8	23	8	
		317,9	160,1	40	32	160	-8	12	10	
	Propazin	230,1	146,0	40	50	230	-6	35	8	
		230,1	188,1	40	50	230	-6	27	5	
	Atrazin-D5	221,1	179,2	40	47	250	-10	28	5	
		223,1	181,2	40	47	250	-10	28	5	

Tab. All-3 (Forts.): MS/MS-Parameter

Periode Nr.	Analyt	'Precursor ion' (m/z)	'Product ion' (m/z)	'Dwell time' ms	DP V	FP V	EP V	CE V	CXP V
5	Irgarol	254,1	108,0	55	45	230	-10	44	7
		254,1	198,0	55	45	230	-10	27	5
	Etrimfos	293,0	125,0	55	48	235	-11	36	8
		293,0	265,0	55	48	235	-11	25	8
	Diazinon	305,0	153,0	55	41	180	-9	31	10
		305,0	169,0	55	41	180	-9	31	12
	Alachlor	270,1	162,1	55	30	160	-10	30	10
		287,1	238,1	55	6	90	-5	18	7
	Diazinon-D10	315,1	154,1	55	41	180	-9	33	11
		315,1	170,1	55	41	180	-9	33	11
	Pyrazophos	374,0	194,0	55	61	280	-9	47	13
		374,0	222,1	55	61	280	-9	32	14
	Parathion-ethyl	291,9	236,0	55	52	235	-10	22	7
		291,9	264,0	55	52	235	-10	16	7
6	Teflubenzuron	380,9	141,0	200	56	240	-10	55	10
		380,9	158,0	200	56	240	-10	25	10

DP: 'declustering potential', FP: 'focusing potential', EP: 'entrance potential'

CE: 'collision energy', CXP: 'collision cell exit potential'

Der Massenübergang ('precursor ion' → 'product ion') mit jeweils höchster Intensität wird zur Quantifizierung herangezogen, der zweite und gegebenenfalls weitere Massenübergänge werden zur Absicherung herangezogen. Die Quantifizierung erfolgt durch externe Kalibrierung (maximal 7 Level, je zwei Injektionen). In Messsequenzen werden Proben durch Kalibrierungen eingeschlossen ('bracketing'). Die Ergebnisse werden mit Wiederfindungsraten korrigiert, die aus parallel durchgeführten Aufstockversuchen ermittelt werden. Zur Kontrolle der Probenaufarbeitung und variierender Matrixeffekte werden die Wiederfindungen über das Gesamtverfahren der deuterierten Substanzen ausgewertet.

SOP 6

Kalibrier- und Dotierungslösungen

Stammlösungen werden im entsprechenden Lösungsmittel in einer Konzentration von ca. 1 µg/µL angesetzt (ca. 5 mg Einwaage auf ca. 5 mL Lösungsmittel). Aus diesen werden konzentrierte Mischungen hergestellt und hieraus wiederum Verdünnungen für Kalibrier- und Dotierungslösungen durchgeführt.

Sofern volumetrische Zugaben erfolgen, werden diese durch Wägung überprüft. Für Stammlösungen und konzentrierte Mischungen werden Kontrollkarten geführt. Vor und nach jeder Entnahme wird eine Wägung durchgeführt und das Ergebnis auf der Kontrollkarte festgehalten.

Die Zugabe von Dotierungslösungen zu Wasserproben bzw. Extrakten erfolgt volumetrisch mit Glasspritzen (Fa. Hamilton) bzw. mit Transferpettoren® (Fa. Brand), die zuvor gravimetrisch überprüft wurden.

SOP 7

Reinigung von Glasgeräten

Alle verwendeten Glasgeräte werden wie folgt gereinigt:

1. Entfernung von groben Rückständen mit Lösungsmittel bzw. mit heißem Wasser und Netzmittel.
2. Laborspülmaschine bzw. 12stündiges Reinigungsbad (alkalischer Laborreiniger)
3. Spülen mit heißem Wasser und anschließend mehrfach mit entmineralisiertem Wasser
4. nicht-graduierte Glasgefäße: 8stündiges Ausheizen im Trockenschrank bei 250°C
5. graduierte Glasgefäße: trocknen bei 60°C im Trockenschrank
6. Vor Gebrauch mit Lösungsmittel vorspülen.