

Projektnummer (31 382)

Untersuchung von Proben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) und Niederschlagswasser auf Perchlorat

von

Dr. Volker Schulz

FOOD GmbH Jena Analytik-Consulting

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

Abschlussdatum *03/2014*

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB II 2.4	2.	3.
4. Titel des Berichts Untersuchung von Proben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) und Niederschlagswasser auf Perchlorat		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Schulz Volker	8. Abschlussdatum 31.03.2014	9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Food GmbH Jena Analytik-Consulting Orlaweg 2 07743 Jena	10. UFOPLAN-Nr. -	
	11. Seitenzahl 28	
	12. Literaturangaben 2	
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 14 06, 06813 Dessau-Roßlau	13. Tabellen und Diagramme 10	
	14. Abbildungen 8	
	15. Zusätzliche Angaben	
16. Kurzfassung Das Anion Perchlorat wurde in 10 Pflanzenproben, 9 Bodenproben und 24 Regenwasserproben analysiert. Bei den jeweils 5 Laubblatt- und Nadelbaumtriebproben sowie den Bodenproben handelt es sich um kryokonserviertes Archivmaterial der Umweltprobenbank des Bundes (UPB). Die Probenahme der Böden erfolgte im Jahr 2010, die Bäume wurden in den Jahren 2011-2013 beprobt. Das Niederschlagswasser wurde vom UBA-Luftmessnetz im Zeitraum Anfang September bis Mitte November 2013 gesammelt. Die Analytik des Perchlorats erfolgte mit Hochleistungs-Flüssigchromatographie, gekoppelt mit einem Triple Massenspektrometer (HPLC-MS/MS). Die Gehalte an Perchlorat liegen bei den Niederschlagswässern unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l, bei den Böden zwischen 0,1 und 1,0 µg/kg Originalsubstanz (Mittelwert 0,4 µg/kg) und bei den Pflanzenproben im Bereich von 0,8 und 12 µg/kg Originalsubstanz (Mittelwert 4,4 µg/kg).		
17. Schlagwörter Perchlorat, Niederschlagswasser, Umweltprobenbank des Bundes (UPB), Blattproben, Bodenproben, Buchenblätter, Fichtentriebe, HPLC-MS/MS		
18. Preis	19.	20.

Kurzbeschreibung

Das Anion Perchlorat wurde in 10 Pflanzenproben, 9 Bodenproben und 24 Regenwasserproben analysiert.

Bei den jeweils 5 Laubblatt- und Nadelbaumtriebproben sowie den Bodenproben handelt es sich um kryokonserviertes Archivmaterial der Umweltprobenbank des Bundes (UPB). Die Probenahme der Böden erfolgte im Jahr 2010, die Bäume wurden in den Jahren 2011-2013 beprobt. Das Niederschlagswasser wurde vom UBA-Luftmessnetz im Zeitraum Anfang September bis Mitte November 2013 gesammelt.

Die Analytik des Perchlorats erfolgte mit Hochleistungs-Flüssigchromatographie, gekoppelt mit einem Triple Massenspektrometer (HPLC-MS/MS). Die Gehalte an Perchlorat liegen bei den Niederschlagswässern unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l, bei den Böden zwischen 0,1 und 1,0 µg/kg Originalsubstanz (Mittelwert 0,4 µg/kg) und bei den Pflanzenproben im Bereich von 0,8 und 12 µg/kg Originalsubstanz (Mittelwert 4,4 µg/kg).

Abstract

The anion perchlorate was analyzed in 10 plant, 9 soil and 24 precipitation samples. The broadleaf samples (5 exemplars), spruce needle samples (5 exemplars) and soil samples were provided by the German Environmental Specimen Bank as deep frozen original material. Sampling of plants was carried out between 2011 and 2013, sampling of soil was performed in 2010. Precipitation samples were delivered from the air monitoring network of the German Federal Environment Agency and collected between early September until mid-November in 2013.

The analytical method based upon high performance liquid chromatography (HPLC) in connection with triple quadrupole mass spectroscopy (MS-MS). Concentrations of perchlorate in precipitation water were below the limit of quantification (LOQ) of 0.1 µg/l. Concentrations in soil were between 0.1 and 1.0 µg/kg original matter (mean 0.4 µg/kg) and in plants between 0.8 and 12 µg/kg original matter (mean 4.4 µg/kg).

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung	3
Abstract.....	3
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	5
1 Einleitung.....	6
2 Zielsetzung	6
3 Material und Methode	7
3.1 Probenahme und Probenaufbereitung.....	7
3.2 Probenanlieferung	8
3.3 Methodenvorbereitung	10
4 Rückstandsanalytik.....	10
4.1 Begründung der Methode	10
4.2 Reagenzien und Lösemittel	11
4.3 Gerätetechnik	11
4.4 Extraktion und Clean up.....	11
4.5 HPLC-MS/MS Bedingungen	12
5 Auswertung der Messwerte	13
6 Qualitätssicherung	16
6.1 Blindwerte, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	16
6.2. Kalibration	19
6.3 Aufstockversuche.....	20
6.4 Doppelbestimmungen.....	22
7 Aufarbeitung der Ergebnisse.....	22
8 Anhang	25
8.1 Perchlorat Konzentrationen aller Untersuchungsproben.....	25
8.2 Akkreditierungsurkunde	27
9 Quellenverzeichnis.....	28

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Struktur des Perchlorats (²).....	10
Abbildung 2: MRM Massenspuren für die Humusaufgabe BR Pfälzerwald / Edersberg, ProbeL7	14
Abbildung 3: MRM Massenspuren für die Buchenblätter BR Pfälzerwald / Moosbachtal, Probe L10	15
Abbildung 4: MRM Massenspuren für einjährige Fichtentriebe NP Bayerischer Wald / Hochlagenplateau, Probe L15.....	15
Abbildung 5: MRM Massenspuren für einjährige Fichtentriebe Bornhöveder Seengebiet / Fichtenbestand Westufer, Probe L16	16
Abbildung 6: MRM-Massenspuren für „sauberes“ HPLC-Wasser +1% Ameisensäure (Perchlorat: obere beiden Massenspuren; Interner Standard 1 ng/ml: untere zwei Massenspuren)	17
Abbildung 7: Kalibrationsstandard Perchlorat:0,1 ng/ml, Interner Standard 1 ng/ml	18
Abbildung 8: Kalibration von Perchlorat unter Einbeziehung des Internen Standards Cl ¹⁸ O ₄	20
Tabelle 1: Probenart, Probenahmegebiet (PNG) / Probenahmefläche (PNF), Probenahmezeitraum	8
Tabelle 2: Nachweis (NG)- und Bestimmungsgrenze (BG) ermittelt aus Chromatogrammen des Blindwert HPLC-Wassers (1% Ameisensäure)	18
Tabelle 3: Nachweis (NG)-, Erfassungs (EG)- und Bestimmungsgrenze (BG) ermittelt aus der Kalibrationsgeraden im Bereich 0,1 - 1,0 ng/ml	19
Tabelle 4: Aufstockversuche für Niederschlagswasserproben (Aufstockkonzentration 1 µg/l)	21
Tabelle 5: Aufstockversuche für Bodenproben.....	21
Tabelle 6: Aufstockversuche für Blattproben	21
Tabelle 7: Perchloratkonzentration in einjährigen Fichtentrieben, analysiert an verschiedenen Tagen.....	22
Tabelle 8: Perchlorat Konzentrationen in Buchenblättern	22
Tabelle 9: Perchlorat Konzentrationen in einjährigen Fichtentrieben	23
Tabelle 10: Perchlorat Konzentrationen in Oberböden und Humusaufgaben	23

1 Einleitung

Infolge diverser Befunde von Perchlorat auf sowie in Obst und Gemüse intensivierten verschiedene Bundesinstitutionen ihre Bemühungen um Aufklärung. Dafür müssen die Eintragsquellen identifiziert und mögliche gesundheitlichen Risiken durch Perchloratbelastungen für den Verbraucher untersucht werden.

Bislang lagen in den Medien Wasser, Boden und Luft sowie dort lebenden Organismen kaum Informationen und Daten zu Perchlorat vor. Deshalb sollten Pflanzen- und Bodenproben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) sowie Niederschlagswasserproben des Luftmessnetzes des Umweltbundesamtes (UBA) auf Perchlorat untersucht werden. Es wurde davon ausgegangen, dass sich diese leicht lösliche Substanz kaum oder nur in sehr geringen Konzentrationen nachweisen lässt und es bestand die Frage, ob es sich dabei um eine ubiquitäre Hintergrundbelastung handelt.

2 Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen auf Perchlorat ist neben der Ermittlung der ubiquitären Hintergrundbelastung die Prüfung, ob auch abseits des gegenwärtig vermuteten Hauptbelastungspfades (Düngung) regional erhöhte Belastungen auftreten.

Dafür wurden aus der UPB Pflanzen- und Bodenproben aus folgenden Probenahmegebieten (PNG) ausgewählt:

- Bornhöveder Seengebiet (Agrar-Ökosystem)
- Oberbayerisches Tertiärhügelland (Agrar-Ökosystem)
- Solling (Forst-Ökosystem)
- BR Pfälzerwald (Forst-Ökosystem) *
- NP Bayerischer Wald (Naturnahes terrestrisches Ökosystem) **.

Aus diesen Gebieten standen folgende Matrices von jeweils verschiedenen Probenahmeeflächen (PNF) zur Verfügung:

- Laubblätter (Buche aus den Jahren 2011 und 2012; 5 Proben)
- Einjährige Nadelbaumtriebe (Fichte aus den Jahren 2012 und 2013; 5 Proben)
- Humusaufgabe (4 Proben)
- Oberboden (5 Proben).

Es wurden immer die jüngsten im UPB-Archiv verfügbaren Proben ausgewählt. Da die UPB nicht in allen Gebieten jährlich Proben entnimmt, variieren teilweise die Probenahmejahre.

BR*= Biosphärenreservat

NP**= Nationalpark

Ferner sollte geklärt werden, ob und in welchem Umfang Perchlorat über Niederschlagswasser eingetragen wird. Vom UBA-Luftmessnetz wurden Proben von sechs Messstationen bereitgestellt (insgesamt 24 Proben):

- Westerland
- Zingst
- Waldhof
- Neuglobsow
- Schmücke
- Schauinsland.

3 Material und Methode

3.1 Probenahme und Probenaufbereitung

Das Sammeln des Niederschlagswassers geschah mit Wet-only-Sammlern, die das eingefangene Niederschlagswasser dunkel und gekühlt lagern.

(vgl. <http://www.umweltbundesamt.de/luft/luftmessnetze/ubamesstnetz.htm>)

An den sechs UBA-Messstationen wurden vier Tages- bzw. Wochenproben zwischen Anfang September und Ende November 2013 gewonnen. Diese wurden dann in der Messzentrale Langen im Kühlschrank bei 4 - 7°C gelagert. Die Lieferung eines Aliquots von 60 ml ins Untersuchungslabor erfolgte per Paketdienst in mit Kühlakkus versehenen Kühltaschen.

Bei den Pflanzen- und Bodenproben handelt es sich um kryokonservierte Archivproben der UPB. Die Probenahme und Probenverarbeitung erfolgt nach den Richtlinien der UPB. Die ausführliche Vorgehensweise findet sich in folgenden Dokumenten wieder (siehe www.umweltprobenbank.de):

1. „Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Boden; Stand März 2012, V. 2.0.1“
2. „Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Rot-Buche; Stand Juli 2009, V. 2.0.1“
3. „Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Gemeine Fichte, Wald-Kiefer; Stand Juli 2009 V. 2.0.1
4. „Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung: Zerkleinerung und Homogenisierung von Umweltproben durch Cryomahlung; Stand Dezember 2008, V. 2.0.0.

Bei den Blättern und Nadelbaumtrieben handelt es sich um Poolproben, die bei Tiefsttemperaturen vermahlen werden.

Die (Ober-) Bodenproben werden auf 2 mm gesiebt und vor der Kryokonservierung gemischt.

3.2 Probenanlieferung

Der Transport der Niederschlagswasserproben zum Untersuchungslabor erfolgte in „60 ml NALGENE HDPE Flaschen“, die in den Transportbehältern mit Kühlakkus gekühlt wurden. Im Labor wurden diese Proben bis zur Analytik bei Kühlschranktemperatur (4°C) aufbewahrt.

Die Feststoffproben wurden per Paketdienst in Kühlboxen unter Trockeneiskühlung an das Untersuchungslabor geliefert und dort bis zur Analytik bei -20°C im Tiefkühlschrank gelagert.

Probeneingang: 06.11.2013, 1. Lieferung, 9 x Böden, 5 x Buchenblätter, 5 x Fichtentriebe
 14.11.2013, 2. Lieferung, 15 x Niederschlagswasser
 05.12.2013, 3. Lieferung, 9 x Niederschlagswasser.

Tabelle 1: Probenart, Probenahmegebiet (PNG) / Probenahmefläche (PNF), Probenahmezeitraum

Probenart	Probenahmegebiet (PNG) / Probenahmefläche (PNF)	Probenahmezeitraum
Buche, Blätter	NP Bayerischer Wald / Hang Hochwalddistriktsteig	8/2012
Buche, Blätter	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheyern-Buche	8/2012
Buche, Blätter	Bornhöveder Seengebiet / Ostseite (Belauer See)	9/2011
Buche, Blätter	Solling / Sievershausen-Buche	8/2011
Buche, Blätter	BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Buche	8/2011
Fichte, einjährige Triebe	Bornhöveder Seengebiet / Fichtenbestand Westufer	4/2013
Fichte, einjährige Triebe	NP Bayerischer Wald / Hochlagenplateau	5/2013
Fichte, einjährige Triebe	Solling / Sievershausen-Fichte	4/2013
Fichte, einjährige Triebe	BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Fichte	3/2013
Fichte, einjährige Triebe	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheyern-Fichte	4/2012
gesamte Humusaufgabe	NP Bayerischer Wald / Forellenbuchet	9/2010
gesamte Humusaufgabe	Oberbayerisches Tertiärhügelland Großpalmberg	10/2010
gesamte Humusaufgabe	Solling / Friedrichshäuser Bruch	8/2010
gesamte Humusaufgabe	BR Pfälzerwald / Edersberg	10/2010
Ap-Horizont	Bornhöveder Seengebiet / Ruhwinkel-Ost	9/2010
Boden, Oberboden (A-Horizont)	NP Bayerischer Wald / Forellenbuchet	9/2010
Boden, Oberboden (A-Horizont)	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Großpalmberg	10/2010
Ah-Horizont	Solling / Friedrichshäuser Bruch	8/2010
Boden, Oberboden (A-Horizont)	BR Pfälzerwald / Edersberg	10/2010

Niederschlagswasser	Schauinsland	16.09.2013
Niederschlagswasser	Schauinsland	09.09.2013
Niederschlagswasser	Zingst	03.09-10.09.2013
Niederschlagswasser	Zingst	17.09.-24.09.2013
Niederschlagswasser	Zingst	08.10.-15.10.2013
Niederschlagswasser	Neuglobsow	18.09.2013
Niederschlagswasser	Neuglobsow	09.10.2013
Niederschlagswasser	Neuglobsow	12.10.2013
Niederschlagswasser	Schmücke	03.09-10.09.2013
Niederschlagswasser	Schmücke	17.09.-24.09.2013
Niederschlagswasser	Schmücke	08.10-15.10.2013
Niederschlagswasser	Waldhof	08.09.2013
Niederschlagswasser	Waldhof	17.09.2013
Niederschlagswasser	Waldhof	09.10.2013
Niederschlagswasser	Westerland	03.09.-10.09.2013
Niederschlagswasser	Waldhof	20.10.2013
Niederschlagswasser	Waldhof	27.10.2013
Niederschlagswasser	Schauinsland	20.10.2013
Niederschlagswasser	Schauinsland	01.11.2013
Niederschlagswasser	Neuglobsow	01.11.2013
Niederschlagswasser	Neuglobsow	19.11.2013
Niederschlagswasser	Schmücke	05.11.-12.11.2013
Niederschlagswasser	Zingst	22.10.-29.10.2013
Niederschlagswasser	Westerland	01.10.-08.10.2013

3.3 Methodenvorbereitung

Die Niederschlagswasserproben wurden direkt gemessen. Das heißt, es erfolgte keine weitere Probenvorbereitung wie z.B. Extraktionen oder Säulenreinigungen.

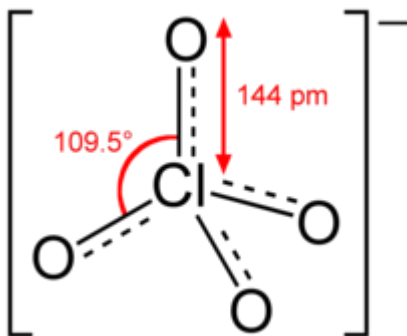
Die Feststoffproben (Böden, Nadelbaumtriebe, Blätter) wurden angetaut, noch während der Auftauphase homogenisiert und sofort für die Analyse eingewogen. Restmaterial wurde erneut auf -20°C eingefroren.

4 Rückstandsanalytik

4.1 Begründung der Methode

Zur Erzielung niedriger Bestimmungsgrenzen wurde die HPLC-MS/MS Technik eingesetzt. Die Aufarbeitungs- und Messmethode erfolgte in Anlehnung an die Methode des Chemischen und Veterinäruntersuchungsamtes (CVUA) Stuttgart (1). Auf einen Methanolzusatz bei der Extraktion wurde verzichtet, da hier keine organischen Verbindungen analysiert werden sollten und die HPLC-Methode mit einem 100% wässrigen Gradienten startete. Damit entfiel die Lösemittelentfernung vor der Injektion und die gesamte Analytik wurde weniger störanfällig. Dies ist besonders wichtig im Hinblick auf konstant niedrige Blindwerte. Der Nachweis und die Quantifizierung des Perchlorats erfolgten mit dem Triple Quadrupol Massenspektrometer API 6500 von AB SCIEX.

Abbildung 1: Struktur des Perchlorats (2)



Das Perchlorat Anion ist tetraedrisch aufgebaut, alle Chlor-Sauerstoffbindungen sind gleich lang und besitzen den gleichen Winkel. Die Perchlorat-Salze sind fast alle leicht löslich. Obwohl Kaliumperchlorat als schwerer löslich gilt, spielt dies im hier interessierenden Konzentrationsbereich keine Rolle. Perchlorate sind auf Grund der Oxidationszahl des Chlors von +7 starke Oxidationsmittel, die Oxidationswirkung in wässriger Lösung und bei Raumtemperatur ist jedoch auf Grund einer kinetischen Hemmung nicht ausgeprägt.

Es ist bekannt, dass sich Perchlorat in der Atmosphäre bildet und in Wüstengebieten bis in den mg/kg Bereich anreichern kann. Üblicherweise erfolgt jedoch ein Abbau durch Mikroorganismen.

Summenformel: ClO_4^-

Molare Masse: 99,45 g/Mol

4.2 Reagenzien und Lösemittel

Interner Standard:

Die angegebene Konzentration ist eine Arbeitskonzentration, die durch Verdünnung aus dem käuflichen Standard hergestellt wurde.

Natriumperchlorat ^{18}O : Fa. Sigma Aldrich, 90 Atom% ^{18}O , CAS 1173022-22-4

Referenzstandard:

Kaliumperchlorat: CAS:7778-74-7, Fa. Sigma-Aldrich, Reinheit 99,9%; Art. 460494-25G
Stammlösung 1 mg ClO_4 /ml in Wasser

Lösemittel und Chemikalien:

Methanol Optigrade für die LC-MS, Reinheit min. 99,9%, Fa. Promochem

Wasser Optigrade für die HPLC, Fa. Promochem

Essigsäure Puriss. Reinheit min. 99,8%, Fa. Sigma-Aldrich, Art. 33209-1L

Ameisensäure ULC/MS Optigrade, Reinheit min. 99%, Fa. Promochem Art. SO-9679-B001

Ammoniumacetat ULC/MS Optigrade, Reinheit min. 99%, Fa. LGC-Standards, Art. SO-9685-B001

4.3 Gerätetechnik

Laborzentrifuge: Mini Spin der Fa. Eppendorf

Tisch-Kühlzentrifuge: mit 50 ml Einsätzen, Fa. Hettich Rotina 380R

Ultra Turrax: IKA T25

Laborwaage: Fa. Sartorius, Ablesegenauigkeit 0,1 mg

HPLC: 1260 Infinity, binäre Pumpen, Fa. Agilent + Autosampler PAL HTC-xt + Maylab
Säulenschaltssystem MS 5000

Triple Massenspektrometer: QTrap 6500 der Fa. AB SCIEX

Bördelwerkzeug für 1,5 ml Glasvials

Horizontalschüttler: Fa. GFL Typ 3016

4.4 Extraktion und Clean up

Im Einzelnen erfolgte die Analytik in folgenden Schritten:

Boden und Pflanze:

- 5,0 g des Bodens bzw. 2,0 g Pflanzenmaterial (als Originalsubstanz, homogenisiert) auf 3 signifikante Stellen in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen einwiegen
- 20 ng abs. Internen Standard $^{18}\text{O}_4$ Perchlorat einpipettieren (100 μl einer 200 ng/ml Lösung in Reinstwasser)
- 20 ml HPLC-MS/MS Wasser, welches 1% Ameisensäure enthält, zugeben

- 20 min auf dem Horizontalschüttler extrahieren oder 1 min (bei Pflanzenmaterial) mit dem Ultra Turrax behandeln
- Zentrifugieren, ca. 1 ml durch einen Spritzenfilter filtrieren oder mit der Mini-Spin Zentrifuge klären
- Extrakt in ein 1,5 ml Kunststoffvial abfüllen
- Messung mit HPLC-MS/MS

Niederschlagswasser:

- 1,0 ml der klaren Probe in ein 1,5 ml Kunststoffvial abfüllen
- 10 µl Internen Standard ¹⁸O₄ Perchlorat 100 ng/ml (entspricht 1ng abs.) zupipettieren
- Messung mit HPLC-MS/MS

4.5 HPLC-MS/MS Bedingungen

Die Extrakte bzw. das Niederschlagswasser wurden mit einer Agilent 1260 HPLC in Kopplung mit einem API 6500 der Fa. Applied Biosystems analysiert. Die Trennung der Analyte erfolgte auf einer Hypercarb Säule, die über ein ESI Interface mit einem Triple Quadrupol zur Identifizierung und Quantifizierung gekoppelt war. Folgende Geräteparameter wurden angewendet:

HPLC: Agilent 1260 Binary Pump mit Software Analyst 1.6

Säule: Thermo Hypercarb 100 x 2,1 mm; 5 µm Korngröße; Art.35005-102130

Säulenofen: 30°C

Eluent A: Wasser (mit 0,5% Essigsäure + 5 mM Ammoniumacetat)

Eluent B: Methanol (mit 0,5% Essigsäure + 5 mM Ammoniumacetat)

Injektionsvolumen: 5 µl

Gesamtfluss: 200µl/min

Gradientenprogramm:

Zeit (min)	Flow µg/min	Eluent A (Vol%)	Eluent B (Vol%)
-1,0	200	100,0	0,0
0,0	200	100,0	0,0
0,5	200	100,0	0,0
4,0	200	0,0	100,0
9,0	200	0,0	100,0
9,1	200	100,0	0,0
15,0	200	100,0	0,0

MS/MS Parameter:

Scan Type: MRM

Polarity: negative

Resolution Q1/Q3: Unit

MRM Übergänge:

Verbindung	Q1 Mass	Q3 Mass	DP(V)	CE(V)	CXP(V)
Perchlorat	99,1	83,0	-30,0	-34,0	-12,0
Perchlorat	101,1	85,0	-30,0	-35,0	-12,0
Perchlorat ¹⁸ O ₄	106,9	89,0	-30,0	-36,0	-11,0
Perchlorat ¹⁸ O ₄	108,9	90,9	-30,0	-36,0	-11,0

CUR: 45 psi

CAD: Medium

IS: -3500 V

TEM: 500°C

GS1: 45,00 psi

GS2: 70,00 psi

EP: -10 V

5 Auswertung der Messwerte

Die Auswertung erfolgte anhand der Peakflächen mit Hilfe der Software „Analyst 1.6“. Die Integrationsgrenzen wurden bei jedem Peak überprüft und u.U. manuell korrigiert. Die eindeutige Identifizierung des Analyte wurde mit Hilfe der Retentionszeit sowie mit 2 MRM Übergängen realisiert. Die Retentionszeiten auf der Hypercarb Säule waren nicht so stabil wie man es auf einer C₁₈-Säule gewohnt ist. Dafür besitzt diese Säule gerade für stark polare Analyten hohe Retentionszeiten.

Folgende typische Retentionszeiten wurden für Perchlorat gefunden:

Perchlorat 7,87 - 8,26 min

Perchlorat ¹⁸O₄ 7,86 - 8,25 min

Beide MRM Übergänge wurden kalibriert und quantifiziert, sodass matrixverursachte Signalunterdrückungen oder Signalerhöhungen leicht erkannt werden konnten. Aus den Ergebnissen der MRM Übergänge wurde der Mittelwert gebildet und mit diesem weitergerechnet. Die Konzentrationsberechnung erfolgte unter Einbeziehung des Mittelwertes des internen Standards und nach Abzug des Blindwertes. Untersuchungsproben und Aufstockproben wurden gleichbehandelt.

Rechnung:

$$c = \frac{\frac{m}{Wdf_{ISPr}} - \frac{Bl}{Wdf_{ISBl}}}{EW}$$

c: Konzentration des Analyten im Boden

m: Masse des Analyten als Mittelwert aus 2 MRM Übergängen

Wdf_{ISPr}: Wiederfindungsrate der internen Standards in der Probe (Mittelwert mehrerer interner Standards)

Bl: Blindwert der Messserie

Wdf_{ISBl}: Wiederfindungsrate der internen Standards im Blindwert (Mittelwert mehrerer interner Standards)

EW: Einwaage an Probenmaterial

Die Ergebnisse wurden auf die angelieferte Originalsubstanz bezogen und in µg/g Originalsubstanz angegeben. Die ermittelte Messunsicherheit ließ maximal 2 signifikante Stellen bei der Ergebnisangabe zu (siehe Doppelbestimmung unter Qualitätssicherung).

Abbildungen 2 - 5 zeigen Beispielchromatogramme für Boden, Buchenblätter und Fichtentriebe. Die oberen beiden Spuren zeigen jeweils die beiden Perchloratübergänge, während die unteren beiden den internen Standard darstellen.

Abbildung 2: MRM Massenspuren für die Humusaufgabe BR Pfälzerwald / Edersberg, ProbeL7

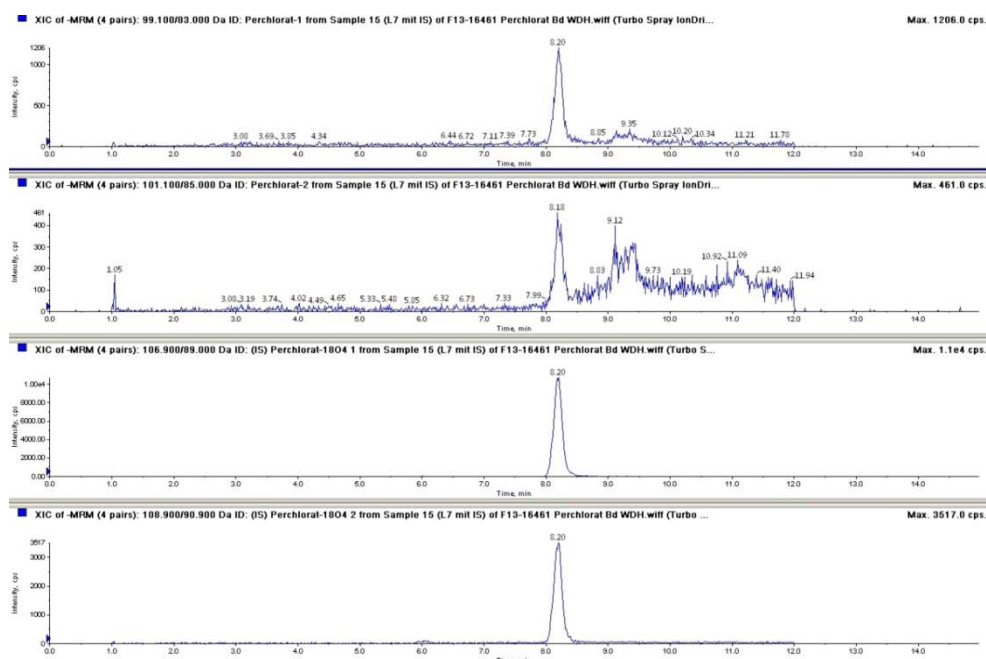


Abbildung 3: MRM Massenspuren für die Buchenblätter BR Pfälzerwald / Moosbachtal, Probe L10

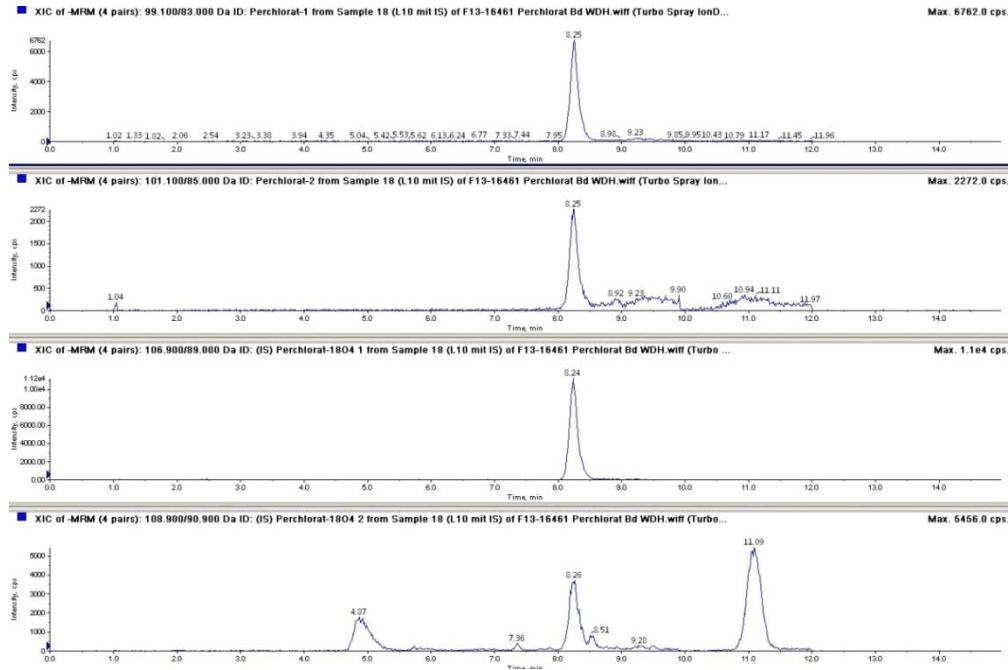


Abbildung 4: MRM Massenspuren für einjährige Fichtentriebe NP Bayerischer Wald / Hochlagenplateau, Probe L15

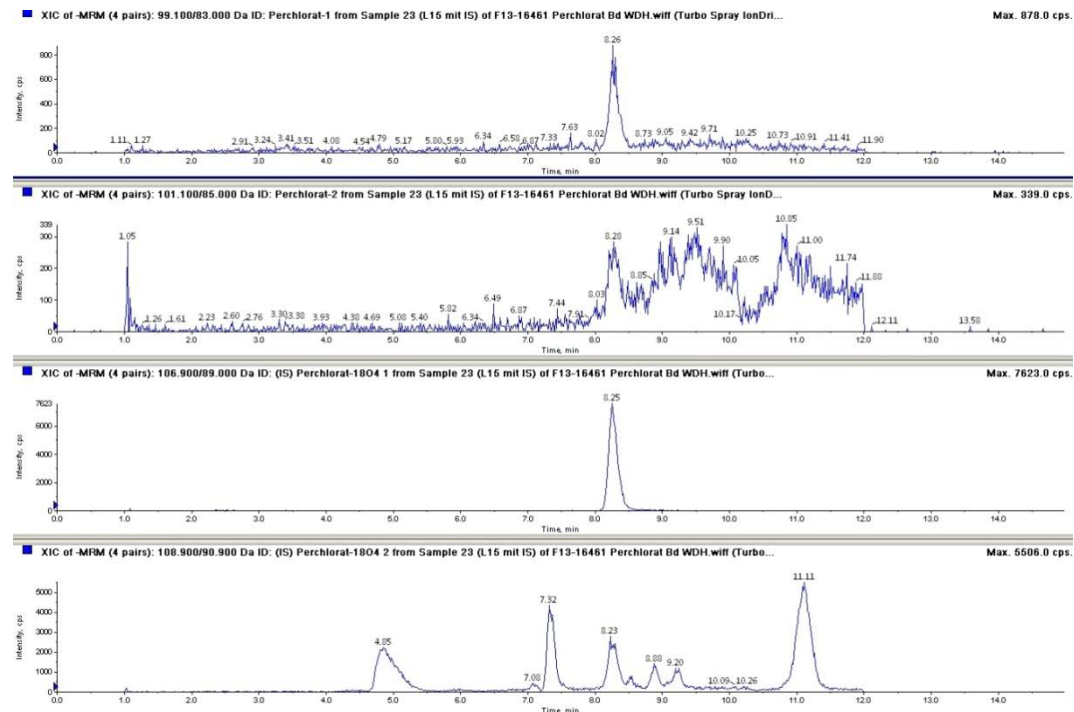
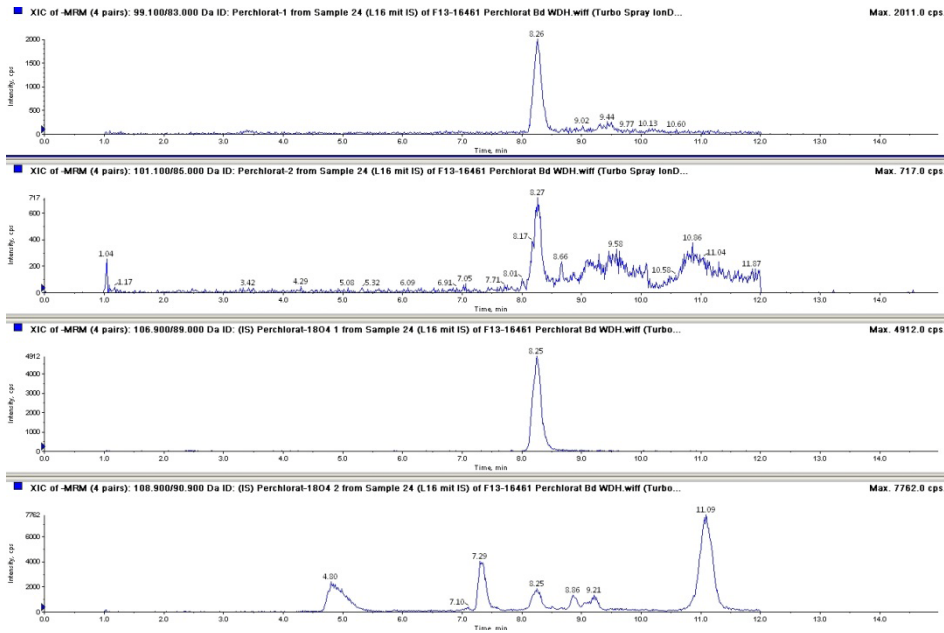


Abbildung 5: MRM Massenspuren für einjährige Fichtentriebe Bornhöveder Seengebiet / Fichtenbestand Westufer, Probe L16



Im Abschnitt 6 „Qualitätssicherung“ ist außerdem ein Chromatogramm im untersten Kalibrationsniveau von 0,1 ng/ml zu sehen. Diese Peaks entsprechen, bei gegebener Aufarbeitung und einer angenommenen Wiederfindung von 100%, einer Konzentration von 0,0004 µg/g im Boden bzw. von 0,001 µg/g im Pflanzenmaterial. Weiterhin ist hier auch die Kalibrationsgerade von Perchlorat dargestellt. Diese Standards wurden im HPLC-Eluenten A angesetzt. Eine Matrixkalibration erfolgte auf Grund der deutlichen Gehalte in allen zur Verfügung stehenden Feststoffen nicht. Im interessierenden Kalibrationsbereich von 0,1 ng/mL bis 1,5 ng/mL ist die Kalibrationsgerade linear (siehe Abschnitt Qualitätssicherung).

6 Qualitätssicherung

6.1 Blindwerte, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Da Perchloratgehalte im niedrigst möglichen Konzentrationsbereich zu bestimmen waren, wurde der Blindwertkontrolle eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Es stellte sich heraus, dass Blindwerte um die 1ng/ml auftreten, wenn zu viele Laboreinflüsse bei der Analytik zusammenwirken. Die Verwendung von Chemikalien und Lösemitteln musste auf das geringstmögliche Maß reduziert werden. Die nach der CVUA Stuttgart beschriebene Methode unter Verwendung von Methanol führte zu erhöhten Blindwerten, ebenso ein nachträgliches Abblasen mit Stickstoff, um das Methanol zu entfernen oder die Extrakte aufzukonzentrieren. Selbst das Ansäuern des Extraktionsmittels mit Ameisensäure, mit dem Ziel, Bindungsplätze im Boden und im Pflanzenmaterial zu minimieren, muss man kritisch betrachten, da auch hier andeutungsweise ein Peak entsteht. Verschiedenes Wasser aus dem Labor (Leitungswasser, Umkehrosmosewasser und auch Reinstwasser) führten zu nicht reproduzierbaren Blindwerten.

Einzig das HPLC-Wasser „Optigrade“ von Promochem zeigte verlässlich eine nahezu glatte Basislinie. Deshalb wurden alle Arbeiten mit diesem Wasser durchgeführt.

Das Problem setzte sich bei der Feststoffanalytik (Boden, Pflanze) fort. Einige Aufarbeitungen mit laborinteremem Futtermittel und auch mit frisch genommenen Boden- und Pflanzenproben zeigten immer Positivbefunde. Es konnte im Rahmen des Projektes kein „sauberes Feststoffmaterial“ gefunden werden, welches man für Blindwertbetrachtungen oder Matrixkalibrationen hätte einsetzen können. Die Nachweisgrenze des Verfahrens ist deshalb weniger von der technischen Leistungsfähigkeit des Massenspektrometers, sondern vielmehr von einer strikten Blindwertkontrolle abhängig.

Die folgenden beiden Abbildungen 6 und 7 zeigen die Chromatogramme des „sauberen“ HPLC-Wassers sowie des Kalibrationsstandards von 0,1 ng/ml.

Abbildung 6: MRM-Massenspuren für „sauberes“ HPLC-Wasser +1% Ameisensäure (Perchlorat: obere beiden Massenspuren; Interner Standard 1 ng/ml: untere zwei Massenspuren)

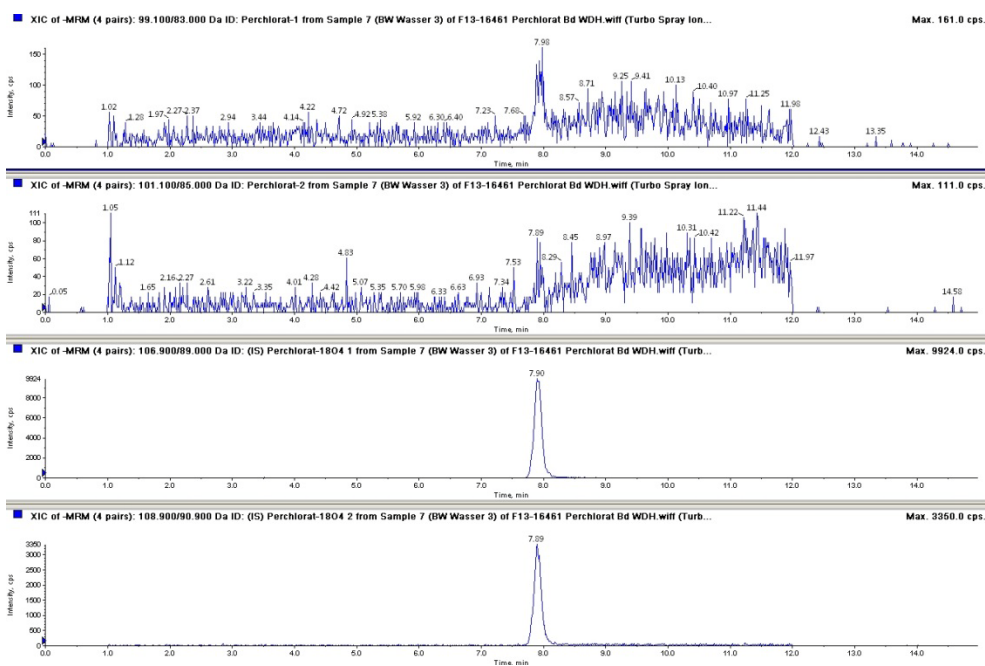
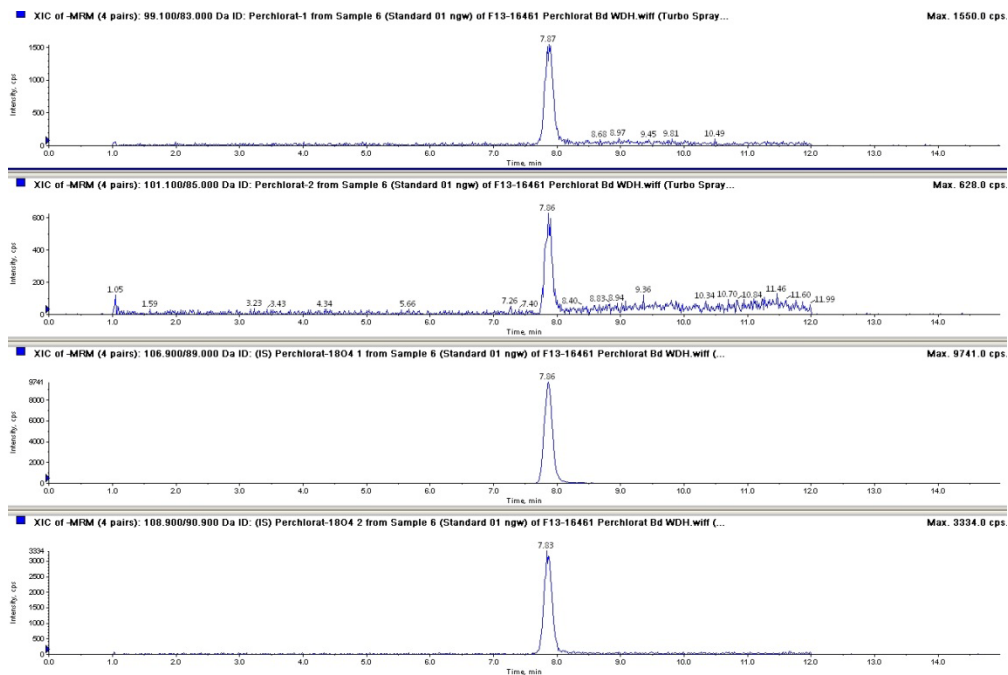


Abbildung 7: Kalibrationsstandard Perchlorat:0,1 ng/ml, Interner Standard 1 ng/ml



Die Nachweisgrenze / Bestimmungsgrenze wurde aus den Blindwerten nach folgender Rechnung ermittelt:

$$NG = BW + 3 * \sigma$$

$$BG = 3 * NG$$

NG: Nachweisgrenze

BW: Blindwert als Mittelwert

σ : Standardabweichung

BG: Bestimmungsgrenze

Die dazugehörigen Werte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Nachweis (NG)- und Bestimmungsgrenze (BG) ermittelt aus Chromatogrammen des Blindwert HPLC-Wassers (1% Ameisensäure)

	Wasser ng/ml	Bezogen auf Boden ng/g	Bezogen auf Pflanze ng/g
NG	0,047	0,19	0,47
BG	0,14	0,56	1,4

Desweiteren erfolgte eine Ermittlung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus der Kalibrierfunktion nach DIN 32 645. Zugrunde lag eine Kalibration aus 10 Punkten im Bereich 0,1 - 1,0 ng/ml.

Tabelle 3: Nachweis (NG)-, Erfassungs (EG)- und Bestimmungsgrenze (BG) ermittelt aus der Kalibrationsgeraden im Bereich 0,1 - 1,0 ng/ml

	ng/ml
NG	0,16
EG	0,32
BG	0,48

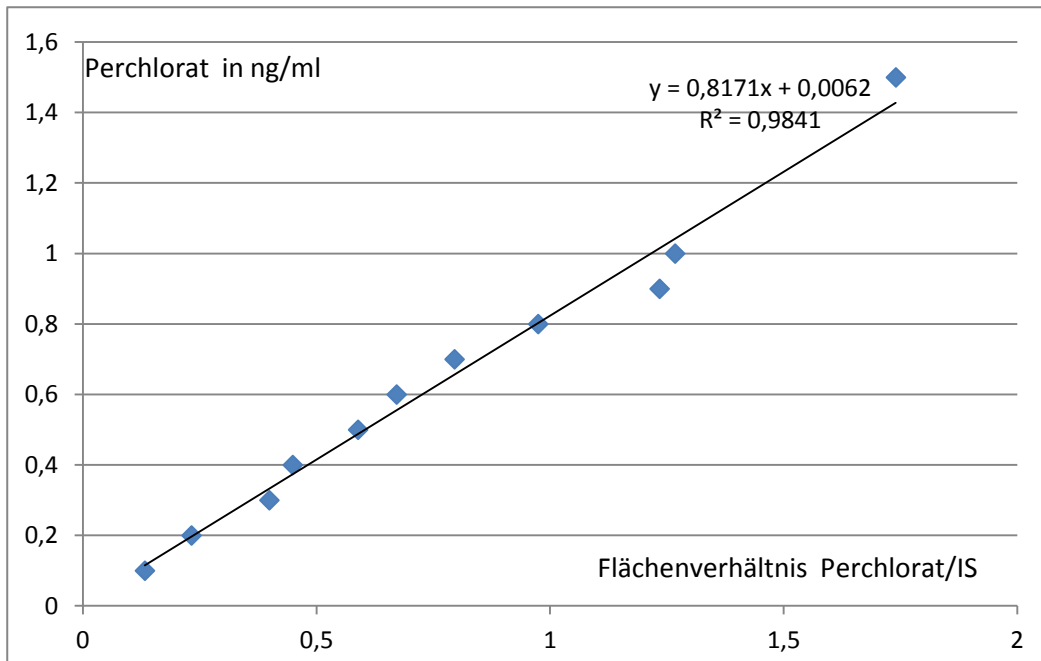
Die Werte liegen höher als die aus der Blindwertbetrachtung. Diese Art der Betrachtung zeigt in der Regel ein konservativeres Bild, da man bereits sehr große Peaks in die Betrachtung einbezieht und Messwertschwankungen, die bei der Massenspektrometrie viel stärker auftreten als z.B. bei der Photometrie, einen großen Einfluss auf NG und BG haben. Außerdem ist die Wahl des gewählten Konzentrationsbereiches ganz entscheidend für das Ergebnis. Nichtsdestoweniger bestätigt diese Auswertung die Größenordnung, die auf Grundlage der Blindwerte gewonnen wurde.

Die ermittelten Bestimmungsgrenzen aus den Blindwerten entsprechen grob der Peakfläche des 0,1 ng/ml Standards (siehe Abbildung 7), der auch als unterster Kalibrationspunkt verwendet wurde. Bei den Untersuchungsproben wurde auch der Bereich zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze quantifiziert, um einen besseren Eindruck über die tatsächlichen Gehalte zu bekommen.

6.2. Kalibration

Die Kalibration des Perchlorats erfolgte über den Bereich von 0,1 ng/ml bis 1,5 ng/ml. Damit konnten alle relevanten Ergebnisse erfasst werden. Der Bereich ist erwartungsgemäß linear, siehe Abbildung 8.

Abbildung 8: Kalibration von Perchlorat unter Einbeziehung des Internen Standards Cl^{18}O_4



Bei der Auswertung wurden die Peakflächen des Perchlorats auf die des Internen Standards bezogen. Damit werden Schwankungen bei der Extraktion und bei der MS-Bestimmung ausgeglichen. Die Wiederfindung des Internen Standards selbst bezogen auf den Kalibrationsstandard lag bei den Feststoffproben zwischen 60- und 80% und beim Niederschlagswasser bei über 90%. Dies ist ein befriedigender Wert hinsichtlich der Extraktionsausbeute, wenn man in die Betrachtung einbezieht, dass durch die Feuchtigkeit der Proben ein gewisser Verdünnungsfaktor auftritt und das man bei der HPLC-MS/MS Messung immer mit einer gewissen Ionensuppression durch Matrixeffekte rechnen muss.

6.3 Aufstockversuche

Sowohl mit den Regenwasserproben (jede 2. Probe) als auch mit externen Boden- und Blattproben wurden Aufstockversuche durchgeführt. Externe Proben bei der Feststoffaufstockung waren nötig, da das UPB-Probenmaterial begrenzt war. Die Regenwasserproben wurden mit 1ng Perchlorat je ml dotiert und direkt gemessen. Die Boden- und Blattproben wurden mit 100 µl Perchloratlösung versetzt, verrührt und 1 Stunde stehen gelassen. Anschließend erfolgte die Zugabe des Extraktionsmittels. Die Aufstockversuche führten zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 4: Aufstockversuche für Niederschlagswasserproben (Aufstockkonzentration 1 µg/l)

Lab. Nr.	Messstelle	Probenahmezeitraum	Messwert µg/l
L1	Schauinsland	16.09.	0.999
L3	Zingst	03.09.-10.09.	0.971
L5	Zingst	08.10.-15.10.	0.999
L7	Neuglobsow	09.10.	0.973
L9	Schmücke	03.09.-10.09	0.931
L11	Schmücke	08.10.-15.10.	0.991
L13	Waldhof	17.09.	0.989
L15	Westerland	03.09-10.09.	0.990
L17	Waldhof	27.10.	0.957
L19	Schauinsland	01.11.	0.953
L21	Neuglobsow	19.11.	0.972
L23	Zingst	22.10.-29.10.	0.978

Tabelle 5: Aufstockversuche für Bodenproben

Nativer Gehalt µg/kg	Zugesetzte Konzentration µg/kg	Summe µg/kg	Gefunden µg/kg	Wiederfindung %
0,35	7,13	7,48	6,80	91
1,2	5,69	6,89	10,9	158
0,27	6,30	6,57	6,26	95

Tabelle 6: Aufstockversuche für Blattproben

Nativer Gehalt µg/kg	Zugesetzte Konzentration µg/kg	Summe µg/kg	Gefunden µg/kg	Wiederfindung %
8,5	18,7	27,2	24,4	90
13,4	16,6	30,0	26,5	88
10,6	16,6	27,2	33,6	124

Die Wiederfindungsraten liegen zwischen 88 und 158% mit einem Mittelwert von 108% und einer relativen Standardabweichung von 26%. Da die Gehalte bei den Bodenproben niedriger sind als bei den Blattproben, ist hier mit einem größeren Fehler zu rechnen. Dies wird z.B. bei der zweiten Bodenprobe mit 158% Wiederfindung besonders deutlich.

6.4 Doppelbestimmungen

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden Proben zeitversetzt doppelt analysiert, um die Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens zu überprüfen. Die folgende Tabelle zeigt die Doppelbestimmung der einjährigen Fichtentriebe.

Tabelle 7: Perchloratkonzentration in einjährigen Fichtentrieben, analysiert an verschiedenen Tagen

Lab. Nr.	PNG / PNF	Messtag 1	Messtag 2
L16	Bornhöveder Seengebiet / Fichtenbestand Westufer	2.7	2.7
L15	NP Bayerischer Wald / Hochlagenplateau	1.8	0.81
L19	Solling / Sievershausen-Fichte	1.0	0.90
L18	BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Fichte	2.3	2.1
L17	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheyern-Fichte	2.3	2.2

Die relativen Unterschiede der Perchloratkonzentrationen liegen bis auf eine Probe innerhalb von 10%. Wenn man bedenkt, dass die Extraktlösungen dieser Proben Konzentrationen im Bereich 0,1 bis 0,3 ng/ml besitzen und es sich deshalb um ein „Messen in der Nähe der Bestimmungsgrenze“ handelt, sind die Ergebnisse mehr als zufriedenstellend. Selbst Probe L15 ist unter diesen Umständen noch akzeptierbar.

7 Aufarbeitung der Ergebnisse

Perchlorat konnte in keiner Niederschlagswasserprobe oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l nachgewiesen werden. Dagegen waren in allen untersuchten Feststoffproben positive Gehalte zu verzeichnen. Obwohl diese alle im unteren µg/kg-Bereich angesiedelt waren und die Datenerhebung als sehr begrenzt bezeichnet werden muss, kann man doch Unterschiede hinsichtlich der Matrix erkennen.

Tabelle 8: Perchlorat Konzentrationen in Buchenblättern

PNG / PNF	Probenahmejahr	Messwert µg/kg FG
NP Bayerischer Wald / Hang Hochwalddistriktsteig	2012	4.5
Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheyern-Buche	2012	10.4
Bornhöveder Seengebiet / Ostseite (Belauer See)	2011	12.2
Solling / Sievershausen-Buche	2011	3.5
BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Buche	2011	4.4
Niedrigster Wert		3,5
Höchster Wert		12,2
Mittelwert		7,0
Standardabweichung		4,0

Tabelle 9: Perchlorat Konzentrationen in einjährigen Fichtentrieben

PNG / PNF	Probenahmejahr	Messwert µg/kg FG
Bornhöveder Seengebiet / Fichtenbestand Westufer	2013	2.7
NP Bayerischer Wald / Hochlagenplateau	2013	0.81
Solling / Sievershausen-Fichte	2013	0.90
BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Fichte	2013	2.1
Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheyern-Fichte	2012	2.2
Niedrigster Wert		0,81
Höchster Wert		2,7
Mittelwert		1,7
Standardabweichung		0,8

Tabelle 10: Perchlorat Konzentrationen in Oberböden und Humusauflagen

Probenbeschreibung	PNG / PNF	Probenahmejahr	Messwert µg/kg FG
Humusauflage	NP Bayerischer Wald / Forellenbuchet	2010	0.93
Humusauflage	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Großpalmberg	2010	1.0
Humusauflage	Solling / Friedrichshäuser Bruch	2010	0.15
Humusauflage	BR Pfälzerwald / Edersberg	2010	0.33
Ap-Horizont	Bornhöveder Seengebiet / Ruhwinkel-Ost	2010	0.23
Oberboden (A-Horizont)	NP Bayerischer Wald / Forellenbuchet	2010	0.17
Oberboden (A-Horizont)	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Großpalmberg	2010	0.18
Ah-Horizont	Solling / Friedrichshäuser Bruch	2010	0.34
Boden, Oberboden (A-Horizont)	BR Pfälzerwald / Edersberg	2010	0.37
Niedrigster Wert			0,15
Höchster Wert			1,0
Mittelwert			0,41

Man erkennt, dass die Pflanzenproben höhere Gehalte aufweisen als die Bodenproben.

Innerhalb der Pflanzenproben besitzen die Buchenblätter wiederum höhere Gehalte als die einjährigen Fichtentriebe. Daraus kann abgeleitet werden, dass ein direkter Einfluss während der Vegetationsperiode stattgefunden hat. Deutlich ist darüber hinaus, dass die Buchenblätter aus den Gebieten Bornhöveder Seengebiet sowie Oberbayerisches Tertiärhügelland höher belastet sind, als die Buchenblattproben der übrigen drei Gebiete.

Einen Einfluss des Probenahmejahres auf die Gehalte kann man bei den Pflanzenproben nicht ableiten. Hierzu ist auch die Datenlage zu gering.

Auffallend sind die deutlich niedrigeren Konzentrationen bei den Böden. Da alle Bodenproben im Jahr 2010 gewonnen wurden, kann man nicht ableiten, ob die im Vergleich zu den Pflanzenproben frühere Probenahme etwas mit dem Konzentrationsniveau zu tun hat. Bekannt ist jedoch, dass die mikrobiologische Aktivität in den Böden für den Perchloratabbau mitverantwortlich ist.

8 Anhang

8.1 Perchlorat Konzentrationen aller Untersuchungsproben

UPB Code	Probenart	PNG / PNF	Jahr	Monat	Messwert µg/kg FG
0410/0/0812/05102/0/067	Buche, Blätter	NP Bayerischer Wald / Hang Hochwalddistriktsteig	2012	8	4.5
0410/0/0812/16102/0/066	Buche, Blätter	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheuern-Buche	2012	8	10.4
0410/0/0911/03103/0/087	Buche, Blätter	Bornhöveder Seengebiet / Ostseite (Belauer See)	2011	9	12.2
0410/0/0811/14102/0/098	Buche, Blätter	Solling / Sievershausen-Buche	2011	8	3.5
0410/0/0811/15102/0/066	Buche, Blätter	BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Buche	2011	8	4.4
0110/0/0413/03102/0/098	Fichte, einjährige Triebe	Bornhöveder Seengebiet / Fichtenbestand Westufer	2013	4	2.7
0110/0/0513/05101/0/094	Fichte, einjährige Triebe	NP Bayerischer Wald / Hochlagenplateau	2013	5	0.81
0110/0/0413/14101/0/095	Fichte, einjährige Triebe	Solling / Sievershausen-Fichte	2013	4	0.90
0110/0/0313/15101/0/092	Fichte, einjährige Triebe	BR Pfälzerwald / Moosbachtal-Fichte	2013	3	2.1
0110/0/0412/16101/0/096	Fichte, einjährige Triebe	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Scheuern-Fichte	2012	4	2.2
5201/0/0910/05104/0/009	gesamte Humusaufgabe	NP Bayerischer Wald / Forellenbucht	2010	9	0.93
5201/0/1010/16104/0/009	gesamte Humusaufgabe	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Großpalmberg	2010	10	1.0
5201/0/0810/14104/0/009	gesamte Humusaufgabe	Solling / Friedrichshäuser Bruch	2010	8	0.15
5201/0/1010/15182/0/009	gesamte Humusaufgabe	BR Pfälzerwald / Edersberg	2010	10	0.33
5214/0/0910/03110/0/009	Ap-Horizont	Bornhöveder Seengebiet / Ruhwinkel-Ost	2010	9	0.23
5208/0/0910/05104/0/009	Boden, Oberboden (A-Horizont)	NP Bayerischer Wald / Forellenbucht	2010	9	0.17
5208/0/1010/16104/0/009	Boden, Oberboden (A-Horizont)	Oberbayerisches Tertiärhügelland / Großpalmberg	2010	10	0.18
5213/0/0810/14104/0/099	Ah-Horizont	Solling / Friedrichshäuser Bruch	2010	8	0.34
5208/0/1010/15182/0/009	Boden, Oberboden (A-Horizont)	BR Pfälzerwald / Edersberg	2010	10	0.37

µg/Liter

UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schauinsland	2013	16.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schauinsland	2013	09.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Zingst	2013	03.09.-10.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Zingst	2013	17.09.-24.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Zingst	2013	08.10.-15.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Neuglobsow	2013	18.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Neuglobsow	2013	09.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Neuglobsow	2013	12.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schmücke	2013	03.09.-10.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schmücke	2013	17.09.-24.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schmücke	2013	08.10.-15.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Waldhof	2013	08.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Waldhof	2013	17.09.	< 0,1

Untersuchung von Proben der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) und Regenwasser auf Perchlorat

UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Waldhof	2013	09.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Westerland	2013	03.09-10.09.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Waldhof	2013	20.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Waldhof	2013	27.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schauinsland	2013	20.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schauinsland	2013	01.11.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Neuglobsow	2013	01.11.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Neuglobsow	2013	19.11.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Schmücke	2013	05.11.-12.11.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Zingst	2013	22.10.-29.10.	< 0,1
UBA Messnetz	Niederschlagswasser	Westerland	2013	01.10.-08.10.	< 0,1

8.2 Akkreditierungsurkunde



Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH

Beliehene gemäß § 8 Absatz 1 AkkStelleG i.V.m. § 1 Absatz 1 AkkStelleGBV
Unterzeichnerin der Multilateralen Abkommen
von EA, ILAC und IAF zur gegenseitigen Anerkennung

Akkreditierung



Die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH bestätigt hiermit, dass das Prüflaboratorium

Food GmbH Jena Analytik - Consulting

an den Standorten:

Orlaweg 2, 07743 Jena
Löbstedter Straße 80, 07749 Jena

die Kompetenz nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 besitzt, Prüfungen in folgenden Bereichen durchzuführen:

physikalische, physikalisch-chemische, chemische, mikroskopische, mikrobiologische und molekularbiologische Untersuchungen von Lebensmitteln, Futtermitteln, landwirtschaftlichen Erzeugnissen und Wasser; Bestimmung von Aminosäuren und Vitaminen in Lebens- und Futtermitteln; Bestimmung von halogenierten Dibenzo-p-Dioxinen und Furanen und polychlorierten Biphenylen in Lebensmitteln, Futtermitteln und Wasser; Untersuchungen gemäß Trinkwasserverordnung mit Ausnahme der radiologischen Parameter; Probenahme von Roh- und Trinkwasser; Fachmodule Wasser und Abfall

molekularbiologische Untersuchungen zum Nachweis von Pathogenen, Genotypisierung, qualitativer und quantitativer Nachweis von gentechnisch veränderten Organismen in Futter- und Lebensmitteln, Nachweis von Allergenen in Lebensmitteln; Untersuchung der Sortenechtheit von Saatgut; Untersuchung von wässrigen Medien auf estrogen wirksame Verbindungen; Kontaminationskontrollen; Forensik Forensische Genetik (Abstammungsgutachten); Veterinärmedizin Genetische Untersuchungen; Gendiagnostik Sequenzierung

Die Akkreditierungsurkunde gilt nur in Verbindung mit dem Bescheid vom 21.01.2013 mit der Akkreditierungsnummer D-PL-14236-01 und ist gültig bis 17.12.2014. Sie besteht aus diesem Deckblatt, der Rückseite des Deckblatts und der folgenden Anlage mit insgesamt 52 Seiten.

Registrierungsnummer der Urkunde: **D-PL-14236-01-00**

Im Auftrag

Andrea Valbuena
Abteilungsleiterin

Berlin, 24.06.2013

Siehe Hinweise auf der Rückseite

9 Quellenverzeichnis

¹ D.I.Kolberg; D.Mack; Chr.Wildgrube;I.Sigalova;D.Roux;D.Fügel: Quick Method for the Analysis of Residues of numerous Highly Polar Pesticides in Foods of Plant Origin involving Simultaneous Extraxtion with Methanol and LC-MS/MS Determination (QuPPE-Method)

² Quelle Wikipedia