

Landesumweltamt Brandenburg  
Abteilung Abfallwirtschaft, Altlasten  
und Bodenschutz  
Referat Altlasten

# **Informationen**

## **zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg**

### **Nr. 2**



## **Bildung und Nachweis von Dimethylamin**

**Dezember 2003**

Die vorliegende Informationsschrift basiert auf dem Abschlussbericht „Bildung und Nachweis von Dimethylamin am Standort Industriegebiet Premnitz/Döberitz“, das von der Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden im Auftrag der LEG Landesentwicklungsgesellschaft für Städtebau, Wohnen und Verkehr des Landes Brandenburg mbH mit finanzieller Unterstützung des Ministeriums für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg erarbeitet wurde.

*Das Werk einschließlich aller Abbildungen ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Herausgebers unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.*

## **Impressum**

### **„Informationen zur Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg“, Titelreihe Nr. 2**

Bildung und Nachweis von Dimethylamin  
Industriegebiet Premnitz/Döberitz

Endredaktion: Landesumweltamt Brandenburg, Ref. Altlasten  
Abt. Abfallwirtschaft, Altlasten und Bodenschutz  
Referat Altlasten  
André Wunsch

Herausgeber: Landesumweltamt Brandenburg  
Berliner Straße 21- 25  
14467 Potsdam

Tel.: (0049) 0331 / 2323 - 264  
Fax.: (0049) 0331 / 2921 - 08  
e-mail: [info@lua.brandenburg.de](mailto:info@lua.brandenburg.de)  
internet: <http://www.brandenburg.de/lua>

Potsdam, Dezember 2003

*Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die in der Veröffentlichung geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit den Meinungen des Herausgebers übereinstimmen.*

## Vorbemerkung

Auftraggeber: LEG Landesentwicklungsgesellschaft für  
Städtebau, Wohnen und Verkehr des  
Landes Brandenburg mbH  
Seeburger Chaussee 2  
14476 Groß Glienicke

mit finanzieller Unterstützung des Ministeriums für Landwirtschaft, Umweltschutz und  
Raumordnung des Landes Brandenburg

Auftragnehmer: BGD Boden- und Grundwasserlabor GmbH Dresden  
Meraner Str. 10  
01217 Dresden

Projektbegleitung: HGN Wittstock GmbH  
Rheinsberger Str. 18a  
16909 Wittstock

Fachliche Begleitung durch die Projektgruppe im Rahmen der Haftungsfreistellung -  
Industriegebiet Premnitz/Döberitz -:

Herr Dr. Juhnke (MLUR, Ref. 63)

Herr Feskorn (LUA Brandenburg, Ref. A3)  
Frau Hirsch (LUA Brandenburg, Ref. A3)  
Herr Wunsch (LUA Brandenburg, Ref. A3)

Frau Voß (Untere Bodenschutzbehörde, Landkreis Havelland)  
Frau Thurley (Untere Wasserbehörde, Landkreis Havelland)

Herr Horeis (Projektcontrolling, UVE mbH)  
Herr Boeckmann (Projektbegleitung, HGN GmbH)

Herr Lüders (Auftraggeber, LEG Brandenburg mbH)  
Herr Ullrich (Märkische Faser AG)

**Inhaltsverzeichnis**

	Seite	
1	Veranlassung, Zielstellung und Herangehensweise	5
2	Ergebnisse der Literaturrecherche	6
2.1	Dimethylamin (DMA)	6
2.1.1	Eigenschaften	6
2.1.2	Herstellung und Anwendung	8
2.1.3	Vorkommen und Umweltverhalten	9
2.1.4	Zur Toxikologie des DMA und seiner umweltrelevanten Produkte	15
2.2	Überblick zu analytischen Methoden zur Bestimmung von aliphatischen Aminen	19
3.	Vergleichsuntersuchungen zur Analyse von DMA	20
3.1	Anlass und Zielstellung	20
3.2	Organisation und Durchführung	21
3.2.1	Voruntersuchungen	21
3.2.2	Organisatorische Vorbereitung der Vergleichsuntersuchungen	23
3.2.3	Durchführung der Vergleichsuntersuchungen	24
3.3	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen	25
4	Zusammenfassung	29
4.1	Ergebnisse der Literaturrecherche zu Eigenschaften des DMA	29
4.2	Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur Analyse des DMA	29
	Literaturverzeichnis	31

## Anlagen

- Anlage 1: Verwendung und Eigenschaften von Dimethylformamid (DMF)
- Anlage 2: Tabellarische Übersicht über analytische Methoden zur Bestimmung von aliphatischen Aminen
- Anlage 3: Abbauwege des Hexogens (RDX)
- Anlage 4: Angaben der an der Vergleichsuntersuchung beteiligten Labore zum Verfahren der DMA-Bestimmung

## Abkürzungsverzeichnis

DEA	Diethylamin
DMA	Dimethylamin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMNA	Dimethylnitrosamin
EA	Ethylamin
Hexogen	s. RDX
Hexyl	2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin; Dipikrylamin, Hexamin, Bis(2,4,6,-trinitrophenyl)amin
HMX	Octogen (1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetrazocan, Cyclotetramethylentetranitramin, Homocyclonite)
MA	Monomethylamin (Methylamin)
Octogen	s. HMX
PA	Propylamin
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAN	Polyacrylnitril
RDX	Hexogen (Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin)
TEA	Triethylamin
Urotropin	Hexamethylentetramin (1,3,5,7-Tetraazaadamantan, Urotropin, Formin, Hexamin, Aminoform; Freiname: Methenamin)
TMA	Trimethylamin

## 1 Veranlassung, Zielstellung und Herangehensweise

Im Rahmen von Altlastenuntersuchungen im Bereich des Industriestandortes Premnitz/Döberitz wurde eine Dimethylamin(DMA)-Kontamination sowohl im Boden als auch im Grundwasser festgestellt.

Wegen des ungenügenden Kenntnisstandes zur Bildung, zum Verhalten in der Umwelt und zur toxikologischer Bewertung dieser Verbindung waren Entscheidungen zu eventuell erforderlichen Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen bisher nicht möglich. Das Fehlen einer standardisierten Analysenmethode lässt Zweifel an der Zuverlässigkeit der Untersuchungsergebnisse zum DMA zu.

Aufgabenstellung der Studie war deshalb:

- die Durchführung weitergehender Recherchen zu Eigenschaften, Entstehung, Verbreitung, Eliminierbarkeit und Gefährdungspotential von DMA,
- die Zusammenstellung vorhandener Analysenergebnisse zum DMA im Untersuchungsgebiet und die Wertung der Grundwasserprobenahmen hinsichtlich der einschlägigen Vorschriften,
- kritische Wertung möglicher Quellen der DMA-Kontamination im Untersuchungsgebiet,
- Recherchen zur Untersuchungsmethodik (inkl. Probenpräparation) und Untersuchungsstellen mit praktischen Erfahrungen,
- Durchführung von analytischen Vergleichsuntersuchungen zum DMA.

Zur Lösung der Aufgabenstellung war es zunächst erforderlich, eine ausführliche Recherche der relevanten Fachliteratur durchzuführen. Mit den Ergebnissen aus der Literaturrecherche war es einerseits möglich, den für die praktische Ausarbeitung einer Konservierungsmethode für die Vergleichsuntersuchungen notwendigen theoretischen Vorlauf zu schaffen und andererseits, in genauerer Kenntnis von Eigenschaften, Herstellung und Umweltdaten von DMF/DMA die zu erwartenden Informationen besser bewerten zu können.

Im zweiten Teil der Bearbeitung stand dann die Organisation und Durchführung der Vergleichsuntersuchungen zum DMA, die Befragung von Anwendern / Herstellern sowie die Zusammenstellung der bisherigen Erkenntnisse und Daten zu Herkunft und Verbreitung des Dimethylamin im Untersuchungsgebiet im Vordergrund. Gleichzeitig wurde das Datenmaterial zu den Stoffeigenschaften des DMA ständig ergänzt.

## 2 Ergebnisse der Literaturrecherche

Die Literaturrecherche wurde im August 2000 mit Hilfe der zentralen Informationsstelle an der Sächsischen Landes- und Universitätsbibliothek (SLUB) am STN<sup>®</sup> Karlsruhe (STN: Scientific & Technical Information Network) in verschiedenen Datenbanken vorgenommen. Dabei handelt es sich um Datenbanken, die die gesamte chemische Literatur recherchieren (chemical abstracts), die spezielle toxikologisch-medizinische Stoffdaten sammeln (dimdi), als auch um Datenbanken, die ihren Schwerpunkt auf Publikationen legen, die sich mit dem Nachweis von Wirkungen von Chemikalien in der Umwelt beschäftigen (ulidat; ufordat, pol-luab, aquascience; biosis). Darüber hinaus wurden einschlägige Datenzusammenstellungen (z.B. [Ver83], [Rot99]) und Übersichtsartikel (z.B. [PC90]) durchgesehen.

Allgemein musste dabei festgestellt werden, dass zum Stoff DMA (über physikochemische Angaben und solche zum Abbau oder zur Toxikologie hinaus) im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen (z.B. der bekannten unpolaren Verbindungen wie PAK usw.) und hierbei insbesondere zum Umweltverhalten nur wenige Arbeiten auffindbar sind. Insbesondere zum Verhalten im Untergrund (anaerobe Verhältnisse) konnten kaum relevante Arbeiten gefunden werden.

### 2.1 Dimethylamin

#### 2.1.1 Eigenschaften

Dimethylamin ( $\text{H}_3\text{C-NH-CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ ; N-Methyl-Methanamin) ähnelt in seinen Eigenschaften als sekundäres aliphatisches Amin dem Ammoniak. Unter Raumbedingungen ist es ein farbloses Gas mit stark ammoniakalischem Geruch. Die Dämpfe sind schwerer als Luft, wirken ätzend und bilden mit Luft leicht entzündliche Gemische.

Dimethylamin weist bei niedrigen Konzentrationen in Luft (0,1 ppm) einen unangenehmen, fischigen Geruch auf, bei höheren Konzentrationen ähnelt der Geruch dem des Ammoniaks [GM97]. Die Geruchsschwellenkonzentration (engl. odour treshold concentration) wird für Luft mit 0,047 ppm [LKB69] bis 0,16  $\text{mg/m}^3$  [LGP94] (umgerechnet 0,087 ppm [Ver83]) bzw. in Wasser mit 17,6  $\text{mg/l}$  [AFB75] bzw. 23,3  $\text{mg/l}$  [Bak63] angegeben. Geschmacksveränderungen von Wasser werden bei etwa 0,6  $\text{mg/l}$  wahrgenommen [Ver83].

**Tabelle 2.1:** Ausgewählte Eigenschaften von Dimethylamin [BAS00], [DIMDI], [GM97], [Rot99], [Ver83]

Eigenschaft	Einheit	Wert
CAS-Nr.	-	124-40-3
EINECS-Nr.	-	204-697-4
Molekulargewicht	g/mol	45,08
Dipolmoment [ABV99]	-	1,03
Dichte bei 0 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,6804
Bei 4 °C		0,6800
Bei 15 °C		0,6615
relative Dampfdichte (Luft = 1)	-	1,55
Oberflächenspannung (25 °C)	mN/m	16,33
Viskosität (bei 15 °C)	cP	0,207
Dampfdruck (10°C)	mm Hg	1520
Schmelzpunkt $f_p$	°C	-92,19
Siedepunkt $k_p$ (101,33 kPa)	°C	6,88
Flammpunkt	°C	-6,1 / -55
untere Explosionsgrenze in Luft	Vol%	2,8
obere Explosionsgrenze in Luft	Vol%	14,4
Löslichkeit in Wasser	g/l	∞
Dekadischer Logarithmus des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (berechnet)	-	-0,38 / -0,27 -0,02
totaler Sauerstoffbedarf #	g O <sub>2</sub> /g	2,13
Biochemischer Sauerstoffbedarf #	g O <sub>2</sub> /g	1,47
Wassergefährdungsklasse (WGK)	-	2*
Giftklasse	-	3**

# [CPM69]/ angepasste Kultur      \*wassergefährdend      \*\* starke Gifte

DMA ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und reagiert stark basisch ( $pK_S$ -Wert des Dimethylammoniums als konjugierte Säure 10,73 [Pie97, Str94] oder 10,99 [JSW77]). Ebenso gut ist es in Ethylalkohol (Ethanol) und Diethylether löslich.

In einer 40 %igen wässrigen Lösung hat DMA folglich (Tab. 2.2) bei 20 °C einen ähnlichen Dampfdruck wie der leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoff Trichlormethan (Chloroform; 21 kPa; Siedepunkt: 61,7 °C), dessen Löslichkeit in Wasser jedoch vergleichsweise gering ist (ca. 8 g/l). Daher ist ein Rückschluss auf die Flüchtigkeit (d.h. die Geschwindigkeit des Phasenübertritts Wasser/Luft) wegen der ausgezeichneten Wasserlöslichkeit des DMA aus diesen Angaben nicht möglich.

Dies wird durch Untersuchungen zur Flüchtigkeit einer Reihe gleichkonzentrierter Lösungen (5 mg/l) aliphatischer und alicyclischer Amine (DMA wurde nicht untersucht) bestätigt: Es konnte keine Konzentrationsabnahme infolge Flüchtigkeit festgestellt werden. Die Amine besitzen die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, d.h. die Moleküle liegen in Wasser protoniert vor. Der Protonierungsgrad liegt für diese Konzentration für alle 25 untersuchten Amine zwischen 80 % und 99,8 %, der der drei untersuchten Dialkylamine (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) bei 99 % (pH-Werte je nach Verbindung zwischen 8,0 und 9,4). Der für die Verbindungen angegebene Dampfdruck bezieht sich jedoch auf das nicht protonierte Molekül und stellt damit keinen Widerspruch zu den Ergebnissen dar. Ansäuern auf einen pH von 2,3 verhinderte ein

Ausstrippen selbst bei dem Amin mit dem kleinsten Protonierungsgrad (Ethanolamin) völlig [WHP99].

**Tabelle 2.2:** Ausgewählte Eigenschaften von Dimethylamin in wäßriger Lösung [DIMDI], [GM97], [Rot99]

Eigenschaft	Einheit	40 %ige Lösung	60 %ige Lösung
Siedepunkt (101,33 kPa)	°C	51,5 / 54	36,0
Schmelzpunkt $f_P$	°C	ca. -38 / -37	-60
Flammpunkt	°C	-10 / -18	-30
Dichte (15,5 °C)	g/cm <sup>3</sup>	0,898	0,827
Dampfdruck 20 °C	kPa	27	57
30 °C		42	80
40 °C		65	115
50 °C		97	158
Viskosität (15,5 °C)	MPa*s	1,7	k.A.

Eine wässrige Lösung der Konzentration 350 g/l hat bei 20 °C einen **pH-Wert** von 14 [BAS00].

Die **Oxidation** des DMA durch Wasserstoffperoxid in wäßriger Lösung liefert salpetrige Säure, Formaldehyd und Ameisensäure (jedoch kein Dimethylhydroxylamin), bei der Ozonisierung sollen zusätzlich Essigsäure und Salpetersäure entstehen [alles BIV] (vgl. auch Abschnitt 2.1.3)

## 2.1.2 Herstellung und Anwendung

Hergestellt wird Dimethylamin aus Methanol und Ammoniak in katalytischer Reaktion ( $Al_2O_3$ ) unter Druck bei hohen Temperaturen (450 °C) [Hau88]. Die im Gemisch anfallenden Methylamine (Monomethyl-, Dimethyl- und Trimethylamin) werden danach über fraktionierte Destillation getrennt und besitzen eine hohe Reinheit (gaschromatografisch > 99 %) [GM97]. Bei der Herstellung der Methylamine existieren zwei Emissionspfade: Amine enthaltendes Gas (außerdem  $H_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ethen), das zur Vermeidung der Nitrosamin-Bildung bei hohen Temperaturen verbrannt wird, und Abwasser. Dessen Zusammensetzung ist von der Selektivität und Aktivität der eingesetzten Katalysatoren abhängig und enthält nicht umgesetztes Methanol und längerkettige Alkylamine. Das Abwasser lässt sich in Belebtschamm-Anlagen biologisch behandeln. In modernen Anlagen wird die Bildung von Haupt- und Nebenprodukten automatisch kontrolliert und on line gesteuert [GM97].

DMA als das am meisten verwendete Amin (zu 57 %) unter den drei Methylaminen [GM97] gelangt durch eine Vielzahl von industriellen Anwendungen in die Umwelt. Weltweit werden jährlich ca. 500 000 t an Methylaminen produziert [GM97]. Hauptanwendungen sind die Herstellung von N,N-Dimethylformamid (DMF; 70 %; zu Eigenschaften vgl. Anlage 1) und N,N-Dimethylacetamid, der Einsatz als Vulkanisationsbeschleuniger in der Gummiindustrie (11 %) und die Fungizid- und Herbizidherstellung (10 %, z.B. Monuron, Diuron, Fenuron,

Fluometuron, Chloroxuron, Metribuzin, Dicrotofos, Diphenamid, Oxamyl, Ferbam, Thiram). Weiterhin wird es eingesetzt als Lösungsmittel, Flotationschemikalie, Absorptionsmittel für saure Gase, Antioxidans, Gerbmittel und Aphizid (Insektenlockmittel). Indirekt kommt es als Zwischenprodukt für Dimethylformamid und Dimethylacetamid (Lösungsmittel beim Spinnen in der Acrylfaserindustrie), für Lauryldimethylaminoxid (Tensid) sowie für diverse andere Chemikalien zum Einsatz (Farbstoffe, Chemikalien für Textil- und Gummiindustrie, Treibstoffe, Pharmazeutika, Pestizide, Kraftstoffadditive) [DIMDI, Röm97].

In der Hefeproduktion werden in der Abluft 0,1-2 mg/m<sup>3</sup> Amine (Methyl- Ethyl- und Triethylamine) sowie im Wasser 2-14 µg/l nachgewiesen [LGP94]. Im Abwasser eines Industrierwerkes (nicht näher erläutert) wurden 75±5 µg/l DMA sowie weitere Amine (u.a. 25±5 µg/l MA, 15±5 µg/l EA) analysiert [SLB97]. Im Industrieabwasser dreier Betriebe werden DMA-Gehalte von 10 µg/l, 26 µg/l bzw. 12 µg/l gefunden [KSL99]. Vierzig Meter von einem Fisch verarbeitenden Werk (leeseits) entfernt wurden in der Luft über dem Boden 0,53 ppb DMA gemessen [Ver83].

Neben der Emission im Zusammenhang mit der Herstellung und Anwendung des DMA ist als weitere Quelle die Metabolisierung von Pestiziden im Boden bekannt [WHP99].

### 2.1.3 Vorkommen und Umweltverhalten

#### **Vorkommen**

Wie auch andere Methylamine kommt DMA als Stoffwechselprodukt in Tieren und Pflanzen vor. Bei Untersuchungen an diversen Lebensmitteln (u.a. Frischgemüse, Fisch, Brot, Käse, Wasser) wurden die höchsten Konzentrationen an sekundären Aminen in Roten Rüben nachgewiesen, die DMA-Konzentration war hier 1,1 ppm [NDP77]. Di- und Trimethylamine entstehen beim Abbau von Eiweißen in Hefe, Käse und Fisch [JJ87], [Str94]. Aliphatische Amine finden sich daher neben Karbonsäuren, Schwefelwasserstoff und Mercaptanen in Abwässern von Tierkörperbeseitigungsanlagen [HW80]. Unter normalen Bedingungen werden im Urin alle Methyl- und Ethylamine (sowie einzelne biogene Amine) mit einer durchschnittlichen Ausscheidungsrate zwischen 20-100 µg/d gefunden [BH78]. Neben der Aufnahme mit der Nahrung entstehen sie vorwiegend bei der Biotransformation der biogenen Amine [BH78] [LGP94]. Es werden endogene Mechanismen der Bildung von DMA in Säugetierorganismen vermutet [ZDA85]. Bei einer oralen Applikation werden vom Menschen die sekundären Amine nahezu unverändert wieder ausgeschieden (DMA zu 91,5 %), während die primären und tertiären Amine über mehrere Zwischenstufen metabolisiert werden [BH78].

Die Abnahme der (gefundenen erheblichen) Konzentration der drei Methylamine in Sedimenten und Porenwasser eines Wattenmeeres während der Überflutung gilt als Hinweis darauf,

dass diese Verbindungen bei osmotischen Prozessen von Flora und Fauna in Salzwas-serbiozösen eine Rolle spielen [FJW99].

In verschiedenen deutschen Flüssen (Elbe, Mulde, Neiße, Rhein) wurden zwischen 1994 und 1996 bei monatlichen Stichproben 0,1-0,55 µg/l DMA [PBW99] nachgewiesen. In zwei anderen Arbeiten wird über DMA-Konzentrationen im Rhein und Main (September 1989) zwischen < 0,5 bis zu 8,6 µg/l [Sch91], im Rhein (September 1995) von bis zu 3 µg/l (MA und Morpholin etwa 1 µg/l) bzw. in der Elbe von etwa 2 µg/l (ebenso MA) [SLB97] berichtet. Übereinstimmend dazu liegen aus den siebziger Jahren Ergebnisse aus der Untersuchung von Oberflächenwässern vor, bei denen die Konzentration von 21 sekundären Aminen immer unter 15 µg/l lag [NDP77].

Bei Luft-Messungen an verschiedenen Orten in Südschweden wurden DMA-Gehalte zwischen 23 und 310 pmol/m<sup>3</sup> (d.h. zwischen 1 bis 14 µg/m<sup>3</sup>) nachgewiesen, wobei über dem Festland etwas höhere Gehalte an aliphatischen Aminen (TMA, DMA, MA, TEA, DEA) festgestellt wurden als über dem Meer, jedoch um drei Größenordnungen niedrigere als in der Nähe von Industriegebieten. Für die Konzentrationen über dem Festland werden daher landwirtschaftliche Quellen verantwortlich gemacht. Das Regenwasser ähnelt i.A. in seiner Zusammensetzung der in der Luft festgestellten und wies DMA-Gehalte zwischen < 10 und 32 nmol/l (d.h. zwischen < 0,45 und 1,44 µg/l) auf [GLJ92].

In der Umgebung einer Fabrik für die Behandlung von Fischabfall konnten in drei Luft-Proben Trimethylamin-Gehalte von 6,9 mg/m<sup>3</sup>, 26 mg/m<sup>3</sup> und 89 mg/m<sup>3</sup> festgestellt werden (aus Trimethylamin kann mikrobiologisch DMA entstehen, s.u.) [FKF82]. Zum Vergleich sei erwähnt, dass in den USA in einer Entfernung von 3 km von einer Industrieanlage im Mittel noch 0,23 mg/m<sup>3</sup> und maximal 1,12 mg/m<sup>3</sup> Triethylamin gemessen wurden [BH78].

In einem Amin herstellenden Betrieb wurden innerhalb der Betriebsteile maximal 3,3 mg/m<sup>3</sup> DMA in der Luft nachgewiesen. Fast die Hälfte aller Messungen ergab DMA-Konzentrationen oberhalb 0,63 mg/m<sup>3</sup>. In der näheren Umgebung des Methylamin herstellenden Betriebsteiles wurden noch zwischen < 0,005 und 0,12 mg/m<sup>3</sup> an Methylamin und zwischen < 0,01 und 0,39 mg/m<sup>3</sup> Dimethylamin in der Luft festgestellt [BH78].

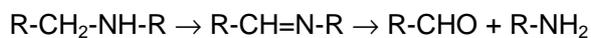
DMA ist neben Ethyl- und Methylamin als Hauptvertreter der Amine im Tabakrauch vertreten (in der Gasphase, d.h. nicht partikulär gebunden [Röm97]).

Außerdem kann DMA sowohl durch Mikroorganismen (14 verschiedene Pseudomonas-Stämme; s. Anlage 1, [GCK85]) als auch durch fotolytische Zersetzung (neben Formaldehyd) aus Dimethylformamid entstehen [Aut81].

### **Biologische Abbaubarkeit von DMA**

Für DMA wurde unter der Voraussetzung einer adaptierten mikrobiellen Biomasse eine schnelle bis sehr schnelle biologische Abbaubarkeit festgestellt. Die Ergebnisse zum biologischen Abbau (s. Tabelle 2.1) wurden im Batchtest mit Belebtschlamm nach einer Lag-Phase

von 3 d mit einer Substratkonzentration von 60 mg/l und einer Biomassekonzentration von 150 mg/l zu Beginn ermittelt. Die biochemische Oxidation wird durch verschiedene Flavoprotein- oder Metalloprotein-Aminooxidasen katalysiert, die als Elektronenüberträger fungieren (transelectronases). Bei der oxidativen Deaminierung nach dem Schema



entstehen Aldehyde und Ammoniak sowohl bei sekundären als auch bei primären Aminen. Der erste Reaktionsschritt ist eine Dehydrierung, für die die Existenz eines Wasserstoffatoms am Stickstoff wesentlich ist. Beim Abbau des einzigen leicht abbaubaren tertiären Amins, dem Trimethylamin, entsteht Dimethylamin, das dann zu Monomethylamin und weiter zu Ammoniak und Formaldehyd abgebaut wird [CPM69]. Ammoniak bildet in Wasser dann aufgrund der Hydrolyse Ammonium ( $\text{pK}_s$ -Wert 9,25).

Calamari et al. beschrieben die vollständige, aerobe Eliminierung von DMA in Wasser mit einer Konzentrationen von 10 mg/l innerhalb von 14 Tagen ( $\text{pH}$ -Wert 7,5; 20 °C), nachdem der Belebtschlamm (Flusssediment) eine 15-tägige Adaptionszeit durchlaufen hatte. Bei DMA-Konzentrationen von 50 mg/l und 100 mg/l konnte jedoch kein Abbau beobachtet werden [CGG80].

Auch im niedrigsten Konzentrationsbereich findet im aquatischen Milieu ein Abbau statt: in dotiertem Flusswasser wurde im Bereich von Nanogramm bis zu 21 Milligramm je Liter eine direkte Proportionalität der maximalen  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate (Abbaugeschwindigkeit) zur Ausgangskonzentration festgestellt, d.h. aus einer um eine Größenordnung höhere Ausgangskonzentration resultierte eine um eine Größenordnung höhere maximale  $\text{CO}_2$ -Bildungsrate. Wegen dieser strengen Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeiten von Diethanolamin, Dimethylamin und Diethylamin weisen die Autoren auf die Gefahr einer Überschätzung der Abbauraten durch die in Laborversuchen üblicherweise im Milligramm/Liter-Bereich durchgeführten Abbauversuche hin [BM79].

Geruchsstoffe entstehen in den anaeroben Teilstufen der Abwasseraufbereitung (kommunale und häusliche Abwässer). Die höchsten Konzentrationen an Geruchsstoffen, darunter Mono- Di- und Trimethylamin, wurden in der primären Aufbereitungsstufe und im Überschussschlamm nachgewiesen. Werden die Geruchsstoffe nicht in der aeroben Aufbereitung beseitigt, müssen sie durch Chlorung oder Ozonierung entfernt werden; eine Langsamsandfiltration führt nicht zur Eliminierung [NHM98].

### ***Verhalten bei der Trinkwasser-Aufbereitung***

Wenig untersucht ist bisher das Verhalten von DMA bei der Trinkwasseraufbereitung. Die Untersuchungen von Pietsch et al. zur Eliminierung von mehreren aliphatischen und aromatischen Aminen durch verschiedenen Trinkwasser-Aufbereitungstechnologien sind in verschiedenen Veröffentlichungen dokumentiert [PBW99] [Pie97] [PSB99]. Bei Ausgangskonzentrationen von 1 µg/l DMA in einem infiltrierten Oberflächenwasser der Elbe fanden sie eine sehr gute Eliminierbarkeit (auf 10 ng/l innerhalb 2 h) durch aeroben biologischen Abbau (Bakterienmischkultur, Testfilter nach Sontheimer [Son88], 20 °C) [PBW99]. Aus dem linearen Kurvenabschnitt der halblogarithmischen Substratkonzentrations-Kontaktzeit-Kurven wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $K'$  für DMA zu  $0,0121 \text{ min}^{-1}$  ermittelt. Bei den Testfilter-Untersuchungen wurden keine Verluste durch Sorption oder Ausgasen beobachtet [Pie99].

Dagegen wurde beim Einsatz von Desinfektionsmitteln (Chlor bzw. Chlordioxid) unter wasserwerksnahen Bedingungen DMA (wie andere aliphatische Amine auch) nur unzureichend eliminiert (Eliminierung < 20 %). Durch Messungen in Aufbereitungsstufen verschiedener Wasserwerke konnten die Labormessungen bestätigt werden, wonach die Desinfektion infolge der Reaktion mit anderen Bestandteilen des Wassers (Huminsäuren?) zur Bildung von Methylamin führt [Pie99]. Die Reaktion von Dimethylamin mit Chlor führte durch Substitution des aciden Wasserstoffatoms an der Aminogruppe zu N-Chlordimethylamin [BC72]. Ebenso führte der Einsatz von Flockungsmitteln, z.B. Fe(III)chloridsulfat „Ferrifloc“ oder Polyaluminiumchlorid „Sachtoklar“ (5 mg/l Al oder Fe) zu keiner Eliminierung (höchstens denkbar durch unspezifische Mitfällungsprozesse mit Matrixbestandteilen, wie Huminsäuren) [Pie99].

Aus kinetischen Untersuchungen zur Reaktion der Amine mit Ozon ist bekannt, dass eine schnelle Reaktion erfolgt, wenn die Amino-Gruppe nicht protoniert ist. Die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unterhalb des pKa-Wertes des Amins erhöht sich um das Zehnfache, wenn der pH-Wert sich um eine Einheit erhöht [Hoi98]. Abhängig von der Zahl azider Wasserstoffatome am Stickstoff werden mit Ozon gebildet [ELV82]:

primäre A.  $\Rightarrow$  Hydroxylamine  $\Rightarrow$  Oxime, Amide  $\Rightarrow$  Aldehyde, Carbonsäuren

sekundäre A.  $\Rightarrow$  Hydroxylamine  $\Rightarrow$  Amide  $\Rightarrow$  Aldehyde, Carbonsäuren

tertiäre A.  $\Rightarrow$  N-Oxide  $\Rightarrow$  Amide  $\Rightarrow$  Aldehyde, Carbonsäuren

Prinzipiell verläuft die Ozonierung pH-abhängig: im Sauren langsamer, aber spezifisch, im Basischen unspezifisch, aber schnell (da radikalisch).

Die Geschwindigkeitskonstante der Ozonierung von DMA (20 °C)  $K_{D, O_3}$  bei pH 5-6 und Anfangssubstratkonzentrationen zwischen 0,04 bis 4 mmol/l wurde über den Verbrauch des Ozons zu  $2 \cdot 10^7$  L/(mol\*s) bestimmt [HB83].

Durch Pietsch et al. [Pie99] [PBW99] [PSB99] wurde erstmals die Ozonierung der aliphatischen Amine unter trinkwasserrelevanten Konzentrationen (1 µg/l) untersucht. In Modellwasser (Phosphatpuffer, pH=7,0; 1 mg/l  $O_3$ ) werden 1 µg/l DMA mit einer Halbwertszeit von 16,6 min eliminiert, wobei die Kinetik einem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung folgt [Pie99]. Am Beispiel von Pyrrolidin konnte gezeigt werden, dass bis zu 0,62 mg/l Huminstoffe keinen Einfluß auf die Ozonierung haben, oberhalb 1 mg/l eine deutliche Verlangsamung des Umsatzes stattfindet [PBW99]. Für das divalente Amin Piperazin konnte nachgewiesen werden, dass auch die einfach protonierte Verbindung oxidiert wird [Pie99]. Umfangreiche Erfahrungen mit verschiedensten Schadstoffen zeigen, dass die qualitativen Aussagen der Testverfahren i.d.R. sehr gut in die Praxis übertragen werden können und die Laborversuche eine zutreffende Vorhersage der Entfernbarkeit eines Stoffes bei der Trinkwasseraufbereitung erlauben [SB99].

Von anderen Autoren wird die Ozonierung als Methode der Wahl sowohl in konzentrierten (7 Gew%) als auch in weniger konzentrierten Lösungen (10 mg/l) bezeichnet, da als Reaktionsprodukte Aldehyde, Carbonsäuren und Nitrate entstehen. Die Reaktionsrate in verdünnten Lösungen ist dabei von der verfügbaren Ozon-Konzentration abhängig [ELV82]. In [WHP99] wurde schwerpunktmässig das Sorptionsverhalten stickstofforganischer Mikroverunreinigungen an Adsorbiermaterialien untersucht, um Aussagen zur Trinkwasserrelevanz dieser Verbindungen zu erhalten. Wenngleich DMA nicht Gegenstand der Untersuchungen zur Sorption war, lassen sich dennoch Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen ableiten - insbesondere durch diejenigen Verbindungen, die dem DMA in ihren Eigenschaften am nächsten stehen. Unter den untersuchten Aminen sollten dies Diethylamin bzw. n-Propylamin sein.

Als allgemeine Regel für die Sorption der Amine an Aktivkohle konnte experimentell bestätigt werden, dass mit steigender Polarität die Adsorbierbarkeit abnimmt. Die Polarität wächst mit steigender Verzweigung, mit abnehmender Kettenlänge und mit fallender Zahl der Substituenten. Die Sorption an Aktivkohle kann mit Hilfe der FREUNDLICH-Beziehung beschrieben werden. Das kleinste Glied in der umfangreich untersuchten homologen Reihe der n-Alkylamine, n-Propylamin, erwies sich als nicht adsorbierbar: n-Propylamin (wie auch n-Butylamin) zeigten gegenüber dem aus der Literatur als schlecht adsorbierbare Substanz bekannten 1,1,1-Trichlorethan ein noch geringeres Adsorptionsvermögen. Beide Amine können daher als nicht adsorbierbare Substanzen bezeichnet werden. Dagegen wies Diethylamin ein gutes Sorptionsvermögen ähnlich dem des Piperidins und des Cyclohexylamins auf [WHP99].

Bei Versuchen an makroporösen Polymeradsorbentien (Lewatit\*, Bayer AG), die sich zur Eliminierung polarer, niedermolekularer Substanzen eignen, wurde erwartungsgemäß eine Verschlechterung der Adsorbierbarkeit der an Aktivkohle gut sorbierenden, und eine Verbesserung der Adsorbierbarkeit der an Aktivkohle schlecht sorbierenden Amine beobachtet. Allerdings wurde für n-Propylamin festgestellt, dass trotz der Verbesserung nur eine unzureichende Entfernung möglich ist [WHP99].

Nach den abgeleiteten allgemeinen Regeln und den Ergebnissen, die an n-Propylamin bzw. n-Butylamin erhalten wurden, ist für DMA eine schlechte Adsorption an Aktivkohle zu erwarten. Im Widerspruch dazu steht die festgestellte gute Adsorption von Diethylamin. Zum Sorptionsverhalten des DMA an Adsorbentmaterialien besteht demnach Untersuchungsbedarf.

**Sorption an fester Phase sowie Anreicherung in Organismen**

In einer ausführlichen Untersuchung wurde die Verteilung und Adsorption der drei Methylamine an verschiedenen aquatischen Sedimenten (drei Meer-, ein Süßwassersediment) sowie an einzelnen definierten Mischungen im Labor bestimmt und mit Feldmessungen verglichen (vgl. Tab. 2.3) [WL90]. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Alle Methylamine wiesen höhere Adsorptionskoeffizienten auf als das Ammonium (in ml/g: MA: 2,4 bis 4,7; DMA: 3,3 und TMA: 3,3 bis 4,1; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,25 bis 2,2). Es besteht außerdem eine stärkere Abhängigkeit der Adsorptionskoeffizienten der Amine von der Porosität des Sediments als für das Ammonium.
- Die Sorption ist schnell (50 % innerhalb 2 h), aber nur zu 80 % reversibel (nach 72 h Sorption).
- In allen Sedimenten war die Konzentration der (austauschbar und fest) gebundenen Amine höher als deren Konzentration im jeweiligen Porenwasser. Tendenziell wächst der Anteil des festgebundenen gegenüber dem austauschbaren Amin mit dem C<sub>org</sub>-Anteil des Sediments.

**Tabelle 2.3: Ergebnisse der Sorptionsuntersuchungen für Ammonium, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin an verschiedenen Sedimenten (S1 bis S4); orig.: im Wasser vom Standort; n.a.: nicht analysiert [WL90]**

Probe	Tongehalt	C <sub>org</sub>	Porosität	K in ml/g			
	%	%		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MA	DMA	TMA
S1 + orig.	36	11,6	0,805	1,96	7,28±0,20	n.a.	6,15±0,25
S2+ orig.	36	2,4	0,795	1,88	4,98±0,03	n.a.	6,02±0,06
S3+ orig.	26	4,2	0,730	2,20	3,08±0,14	n.a.	3,68±0,02
S4+ orig.	7	2,8	0,765	1,25	2,92±0,04	4,07±0,10	4,08±0,19
Tonmineral	100	0	n.a.	n.a.	1,74±0,10	2,72±0,17	6,08±0,22
S3 + aqua dest.	26	4,2	0,730	n.a.	11,0±0,26	n.a.	16,1±0,20
S4 + aqua dest.	7	2,8	0,765	n.a.	4,95±0,10	n.a.	4,86±0,08

- Die Adsorptionskoeffizienten für MA, die aus den Sedimentkonzentrationen abgeleitet wurden, lagen höher als die aus den Laborexperimenten bestimmten. Der Unterschied war größer für die Sedimente mit hohem  $C_{org}$ -Gehalt. Als Ursache wird der gegenüber den natürlichen Verhältnissen kurze Zeitraum des Laborexperiments (bis 3 d keine Unterschiede) diskutiert.
- Die Adsorptionskoeffizienten für die Sorption der Methylamine (MA: 1,7; DMA: 2,7; TMA: 3,4) an einer reinen Tonmineral-Mischung (Kaolinit:Na-Montmorillonit 1:1) korrelieren mit der Basizität der Amine, d.h. die Sorption beruht in starkem Maße auf Kationenaustauschprozessen geladener Teilchen [SGI93]. In Salzwasser ist der Sorptionskoeffizient um Faktor 3-4 kleiner als in destilliertem Wasser: die organischen Kationen werden von den anorganischen Kationen von den Austauscherplätzen verdrängt.

Im Gegensatz zu unpolaren (nicht ionaren) organischen Verbindungen ist eine einfache Abschätzung des Sorptionsverhaltens über den dekadischen Logarithmus des Oktanol-Wasser-Koeffizienten ( $\lg K_{ow}$ : von -0,02 bis -0,38; sechs verschiedene Werte; [LHE71]) nicht möglich, sondern muss für jedes Sediment/Porenwasser-System experimentell bestimmt werden.

Bei der Untersuchung des Verhaltens von sechs verschiedenen aliphatischen Aminen in Industrieabwässern dreier Betriebe mit Hilfe des Testfilterprinzips nach SONTHEIMER (keine Unterscheidung von Adsorption und biologischem Abbau) erwiesen sich die Amine (u.a. DMA) als nicht einfach eliminierbar [KSL99].

Wheeler und Hellebust [WH81] berichteten über die Akkumulation von DMA in Grünalgen (Faktor 850; 0,01 M DMA-Konzentration zu Beginn; innerhalb von 24 h, 18 °C). Das Bioakkumulationspotential des DMA wird allgemein als niedrig eingestuft [Rot99]. Abgetötete Kieselalgen [WL90] sorbierten einen viel höheren Prozentsatz zugesetzter Amine (MA: 4,1 nmol/g; TMA: 4,8 nmol/g) als irgendeines der untersuchten aquatischen Sedimente (S1 bis S4 der Tabelle 2.3). Die Ursache hierfür kann sowohl in dem erheblich höheren  $C_{org}$ -Gehalt, aber auch in dem Gehalt an fein verteilter Kieselsäure in den abgetöteten Kieselalgen zu suchen sein [WL90].

#### **2.1.4 Zur Toxikologie des DMA und seiner umweltrelevanten Produkte**

Die überwiegende Zahl der toxikologischen Angaben bezieht sich auf die Wirkungen der konzentrierten DMA-Lösungen (40 %ig in Wasser) und deren Dämpfe, während für stark verdünnte Lösungen (wie z.B. im Grundwasser) kaum Informationen vorliegen.

Dimethylamin wirkt auf Warmblüter reizend auf Augen (Binde- und Hornhautentzündungen, bei längerer Einwirkung dauerhafte Schädigungen), Haut (als Gas: Verbrennungen) und bei Einatmen auf Nase, Hals und Lungen. Diese Eigenschaften erklären den Mangel an Veröffentlichungen über Schäden nach chronischer Einwirkung. Die Auswertung

arbeitsmedizinischer Überwachungsuntersuchungen in Amin herstellenden und verarbeitenden Betrieben bringt bei Expositionen, die zwischen 3,0 und 90 mg/m<sup>3</sup> Methyl- und Ethylaminen lagen, selbst bei jahrelanger Betriebszugehörigkeit bis zu 35 Jahren nur sehr spärliche allgemeine pathologische Befunde. Allerdings werden diese Untersuchungen als zu unspezifisch kritisiert. So wiesen Kinder, die in einer Entfernung von 4 bis 5 km leeseitig einer Ethylamin-Fabrik aufwuchsen, neben nachweisbaren Veränderungen bei spezifischen Stoffwechselkreisläufen eine um 4 % höhere Erkrankungshäufigkeit als die Kontrollgruppe auf. Dies wird mit einer Herabsetzung der allgemeinen Widerstandsfähigkeit des Organismus erklärt [BH78].

Die akut toxischen Werte LD<sub>50</sub> und LC<sub>50</sub> betragen 698 mg/kg (Ratte, oral) und 4550 ppm (Ratte, inhalativ, über 6 h) [DIMDI]. Für die 40 %ige wässrige Lösung werden als LD<sub>50</sub> 1000 mg/kg [GBK97] BAS00] und für das DMA-Hydrochlorid 8100 mg/kg (Ratte, oral) [GBK97] angegeben sowie als LC<sub>50</sub> >5900 mg/m<sup>3</sup> (4 h) [GBK97] [BAS00]. DMA wird überwiegend nicht metabolisiert wieder ausgeschieden [BH78]. Es existieren bisher keine experimentellen Hinweise auf Karzinogenität oder Gentoxizität des DMA [GBK97][BH78] (z.B. Ames-Test [BAS00]).

Untersuchungen der akut toxischen Wirkung verschiedener Amine auf Algenwachstum, Daphnien-Immobilisierung und Fischtoxizität ergaben sehr unterschiedliche, wirksame Konzentrationen für ein und dieselbe Verbindung, aber auch sehr unterschiedliche Konzentrationen in verschiedener Reihenfolge bei demselben Test. In Tierexperimenten zeigte sich übereinstimmend, dass die toxischen Eigenschaften mit wachsender Kettenlänge und Zahl der ungesättigten Bindungen stärker werden, während die Einführung einer weiteren Alkylgruppe die Toxizität herabsetzt. Aufgrund der deutlichen pH-Abhängigkeit der toxischen Wirkung des Methylamins auf Algen wird vermutet, dass Amine in der ionisierten Form nicht zur Penetration der Zellmembran befähigt sind. Insgesamt wird festgestellt, dass bezüglich der Wirkung der Methylamine nur relativ geringe Kenntnisse vorliegen [BH78].

Für DMA wurden folgende Werte ermittelt: 9 mg/l (96EC50: effektive Konzentration, die 50 % der Algenpopulation innerhalb von 96 h am Wachstum hindert); 48 mg/l (24hIC50: 50 % der Organismen innerhalb 24 h immobilisiert) und 118 mg/l in hartem (3,2 mmol/l oder 17,9 °d) bzw. 17 mg/l in weichem (0,2 mM oder 1,12 °d) Wasser (96LC50: Konzentration, bei der 50 % der Regenbogenforellen innerhalb von 96 h sterben). Die Übertragbarkeit der Werte für die akute Toxizität auf die Langzeit-Toxizität gegenüber den Entwicklungsstadien der Regenbogenforelle (*Salmo gairdneri*) ist ohne weiteres nicht möglich und führt zu einer Verharmlosung des Einflusses: gegenüber einem abgeleiteten Wert von 12 mg/l erwiesen sich experimentell nur **0,6 mg/l DMA** als **diejenige Konzentration, bei der keinerlei Wirkungen feststellbar** (sogen. NOEL, no observed effect concentration) waren. DMA kann

aus diesen Untersuchungen als schädlich eingestuft werden [CGG80]. Eine ältere Quelle nennt als Tödlichkeitsgrenze für Gründlinge DMA-Konzentrationen von 30-50 mg/l [GMR52]. Eine DMA-Konzentration von 1000 mg/l hatte keine Wirkung auf Bakterien (*Pseudomonas*), 250 mg/l wirken toxisch auf Protozoen (*Colpoda*) ebenso wie auf Algen (*Scenedesmus*) [Ver83].

### **Nitrosamin-Bildung**

Toxikologisch bedeutsam ist die Nitrosierung des DMA (wie die anderer sekundärer aliphatischer Amine) durch Nitrit zu Dimethylnitrosamin (DMNA; CAS 62-75-9). Diese Reaktion läuft sowohl im Wasser und Boden als auch in der Atmosphäre sowie im Eingeweidetrakt von Warmblütern (inkl. Mensch) ab. Allerdings setzt in wässriger Lösung unter dem Einfluss von UV-Licht Hydrolyse der Nitrosamine (s.u.) ein. Ein derartiger Abbau wird auch in der Gasphase selbst bei diffusem Tageslicht innerhalb weniger Stunden beobachtet [BH78].

Die fotochemische Bildung des DMNA läuft im Wasser schneller bei alkalischen pH-Werten ab als bei neutralen oder sauren: innerhalb einer Viertelstunde wurden 35 % DMA umgesetzt (5 mmol Nitrit und DMA in 100 ml Wasser; 25 °C; Anregungswellenlängen > 300 nm); unter gleichen Bedingungen wurde im Dunkeln keine Reaktion beobachtet [OSI82].

Auch bei niedrigeren Konzentrationen (250 ppm DMA und 100 ppm Nitrit-N) wurde DMNA gebildet (Boden, kommunales Abwasser, Seewasser), allerdings nicht in gepufferten Lösungen oberhalb pH 5,0. Nach Vorbehandlung des Bodens mit Wasserstoffperoxid zur Entfernung organischer Substanz erhöhte sich die Ausbeute an DMNA, nach Glühen des Bodens wurde keine Nitrosamin-Bildung mehr festgestellt [MA76].

Unter anoxischen Bedingungen bei hohen Nitratkonzentrationen konnten verschiedene Amine (neben DMA Diethanol-, Dipropyl- und Dibutylamin) in mikrobiellen Batch- und Durchflussansätzen nachgewiesen werden, DMNA war jedoch das einzige nachweisbare Nitrosamin unter den vorliegenden alkalischen, denitrifizierenden Bedingungen [KCK84].

In einem sandigen und einem feinsandig-schluffigen Sediment, das mit städtischem Abwasser, DMA und Nitrit angereichert wurde, wurden als Funktion des Feuchtegehaltes etwa 1 % DMA und Nitrit zu DMNA umgesetzt [GAL81].

Die Bildung des DMNA scheint nach Laborsimulation auch in der Atmosphäre möglich, wobei im Dunkeln in schneller Reaktion eine direkte Nitrosierung durch vorhandenes HNO<sub>2</sub> stattfindet (1 % Ausbeute, bezogen auf DMA); im Sonnenlicht tritt eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit in einem Smog-ähnlichen Mechanismus ein, allerdings auch rasch Zersetzung des gebildeten DMNA. Sowohl aus DMA als auch aus TMA entstehen im Sonnenlicht Dimethylnitramin (Akkumulation, da nicht im Sonnenlicht zersetzt), Dimethylformamid und Methylformamid. Allerdings dürfte die Nitrosamin-Bildung aus sekundären und tertiären Aminen nur bei hohen industriellen Emissionen eine Rolle spielen [PGC78].

Die bei Warmblütern beobachtete direkte Wirkung auf den Protein- und Nukleinsäurestoffwechsel beruht auf dem biologischen Abbau zu Diazohydroxiden und Carbokationen, die als alkylierende Agenzien elektronenreiche Zentren der DNA und auch der Proteine angreifen. Von 300 getesteten Nitrosaminen haben sich ca. 90 % als karzinogen erwiesen, wobei der karzinogene Effekt bei insgesamt 39 Tierarten gefunden wurde. Danach liegen die Grenzkonzentrationen, bei denen Karzinogenität festgestellt wurde, bei 1 bis 5 ppm (nach anderen Angaben in einem breiteren Bereich von 0,1 bis 40 ppm) [Str94]. Nach Schätzung der U.S. EPA erhöht eine Konzentration von nur 14 ng/l Dimethylnitrosamin (DMNA) das Krebsrisiko um mehr als 1 je 100000 Einwohner [Smi92].

Der LD<sub>50</sub>-Wert (Ratte, oral) beträgt 40 mg/kg [Str94] und ist damit etwa um den Faktor 17 höher als für das DMA.

Nach Smith [Smi92] eignen sich Oxidationsverfahren in Kombination mit UV-Strahlung („Ultraviolet light-driven enhanced oxidation processing“), um Dimethylnitrosamin zu eliminieren. Die intensive Bestrahlung mit UV-Licht allein führt nicht zu einer vollständigen Zerstörung des Dimethylnitrosamins (innerhalb 15 min mit 75 W\*min/mg zerstört bei 1 mg/l DMNA: 54±2 % bzw. bei 10 mg/l DMNA: 27±1 %). Dagegen wird bei ausreichender Ozonmenge (10 mg/l) selbst bei hohen Konzentrationen an DMNA (100 mg/l) innerhalb kurzer Zeit eine praktisch vollständige Zersetzung erzielt (95±4 % innerhalb 15 min) [KSD88].

DMNA ist zwar biologisch abbaubar, jedoch ab Konzentrationen vom oberen µg/kg- bis mg/kg-Bereich findet nur eine begrenzte Mineralisation nach einer Kinetik erster Ordnung statt (nach 98 Tagen bei Startkonzentrationen von 10 µg/kg, 1 mg/kg und 100 mg/kg: 78 %, 55 % und 29 %). Wird mineralisiert, so i.W. zu Kohlendioxid, andere nachgewiesene Zwischenprodukte des aeroben und anaeroben Abbaus sind Methylamin und Formaldehyd. Die Übertragung der kinetischen Daten der Laborversuche auf die Umwelt ist aus mehreren Gründen nicht ohne weiteres möglich [KK85].

#### ***Verbote, Anwendungsbeschränkungen, Richtlinien etc.***

Der Wert für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für DMA lag in Deutschland wie in den meisten anderen Ländern (z.B. EU; USA, Canada, Australien) vor 1993 bei 18 mg/m<sup>3</sup> (10 ml/m<sup>3</sup>), kurzzeitige Überschreitung bis 36 mg/m<sup>3</sup> (20 ml/m<sup>3</sup>) war möglich. Diese Grenzen wurden 1993 auf 4 mg/m<sup>3</sup> (2 ml/m<sup>3</sup>) herabgesetzt (bis 10 min doppelter Wert gestattet) [BAS00] [BIA94] [Sor98]. In der Sowjetunion wurde 1984 zusätzlich zum MAK-Wert (1 mg/m<sup>3</sup> bzw. 0,5 ml/m<sup>3</sup>) eine maximal zulässige Konzentration in Wohngebieten von 0,005 mg/m<sup>3</sup> festgelegt.

Die maximal zulässige Konzentration in Oberflächenwässern wurde in der Sowjetunion mit 100 µg/l festgelegt. In den USA gilt eine Überschreitung der Abgabe von mehr als 454 kg innerhalb 24 h in schiffbare Gewässer als Verletzung des Federal Water Pollution Control Act. Außerdem besteht Meldepflicht für jeden Anwender, wenn ungeachtet erteilter Geneh-

migungen der Wert von 100 µg/l oder das Fünffache des genehmigten Wertes im Gewässer überschritten wird.

Die Anwendung in Kosmetika ist verboten (EU[DIMDI]).

Zur Schadstoff-Normierung der Aussenluft gab es in der Sowjetunion die sogenannten MIK-Werte (Kurzzeit- und Dauerwerte). Die chronische (kumulative) Wirkung von Luftschadstoffen auf den Organismus wird im Experiment und unter epidemiologischen, d.h. natürlichen, Bedingungen geprüft. Als Ergebnis resultiert der MIK-Dauerwert (MIK<sub>D</sub>), der als Mittelwert über 24 h verstanden wird. Die Werte betragen für DMA bzw. DMF (Kurzzeit=Dauerwert) 5 µg/m<sup>3</sup> bzw. 30 µg/m<sup>3</sup>. Außerdem wurden Schutzzonen (d.h. Abstand Werk - nächstgelegene Wohnsiedlung) für einzelne Industriezweige festgelegt. So wurden z.B. für die Herstellung von DMF und Aminen (Klasse 1) 1000 m, für die Polyamid-Herstellung (>300 t/a) 300 m (Klasse III) festgelegt [Ket72].

## 2.2 Analytische Methoden zur Bestimmung von aliphatischen Aminen

Aliphatische Amine können mit einer Vielzahl von analytischen Verfahren nachgewiesen werden. Ein repräsentativer Überblick der gegebenen Möglichkeiten findet sich in der Anlage 2. So ist prinzipiell möglich, je nach analytischer Fragestellung (Analyt, Matrix, Konzentrationsbereich, usw.) eine geeignete Methode auszuwählen. Im Bereich höherer Konzentrationen (g/l bis Hunderte µg/l) steht naturgemäß eine größere Vielfalt von Methoden zur Verfügung als im Bereich der Spurenanalyse (unterer µg/l-Bereich und kleiner), wo nur noch die chromatographischen Methoden (GC, HPLC) nach Derivatisierung und Anreicherung anwendbar sind.

Neben herkömmlichen Methoden (fotometrische und fluoreszenzphotometrische Methoden) liegen für den Bereich höherer Konzentrationen auch chromatographische Methoden vor, bei denen eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Aminen möglich ist, wie z.B. Kapillarelektrophorese und Ionenchromatographie. Eine ausführliche und erschöpfende Diskussion der analytischen Probleme bei der Spurenanalyse aliphatischer und alicyclischer Amine findet sich in [Pie97]; die Literaturrecherche ergab, dass es seitdem auf diesem Gebiet keine wesentlichen Neuentwicklungen gab. Um die für die Spurenanalytik (unterer Mikrogramm/Liter-Bereich) notwendige Selektivität und Empfindlichkeit zu erreichen, ist entweder eine Derivatisierung notwendig (Bildung von - gegenüber den Aminen - sehr viel empfindlicher nachweisbaren Produkten) oder aber der Einsatz eines hochempfindlichen und selektiven Detektors. Für letzteren Fall wichtig war die Entwicklung neuer Säulenmaterialien, an denen eine Trennung dieser stark polaren Verbindungen erheblich besser gelingt. Die Derivatisierung der aliphatischen Amine muss in der wässrigen Phase erfolgen, nach Extraktion des (unpolaren) Derivats erfolgt Einengen zwecks Anreicherung. Für gas- und flüssigchromatographische Analysen werden dabei nach Literaturangaben vergleichbare Nachweisgrenzen bis unter 0,5 µg/l und Wiederfindungsraten von ca. 90 % erreicht. Ein Bei-

spiel für den Weg einer Derivatisierung ist die Bildung des Carbamats mit 9-Fluorenylmethylchlorformiat (FMOC-Cl), wodurch stark fluoreszierende Derivate entstehen (DMA-Bestimmungsgrenze 60 ng/l [Pie97]). Die gaschromatographische Analyse nach Dampfraumanreicherung und Detektion mittels Stickstoff-Phosphor-Detektor ist ein Beispiel für den zweiten Weg (Nachweisgrenze 200 ng/l [MLM99]).

Neben der deutlich höheren Empfindlichkeit bei hoher Zuverlässigkeit liegt der entscheidende Vorteil der spurenanalytischen chromatographischen Methoden darin, dass neben der eindeutigen Identifizierung von Dimethylamin andere Amine, die bei fotometrischen Verfahren möglicherweise stören, nachgewiesen werden können. Ein Nachteil ist sicherlich im höheren Analysenaufwand zu sehen, der sich notwendigerweise auf die Kosten auswirkt.

### 3. Vergleichsuntersuchungen zur Analyse von DMA

#### 3.1 Anlass und Zielstellung

Nahezu alle im Untersuchungsgebiet erhobenen DMA-Analysen beruhen auf der fotometrischen Methode mittels SANGERS Reagenz (1-Fluor-2,4-dinitrobenzol). Es war daher unter Einbeziehung interessierter Labore mit anderen Methoden zu prüfen, wie zuverlässig DMA mit der genannten Methode bestimmt werden kann.

Nach Diskussionen mit Erfahrungsträgern, praktischen Untersuchungen an der TU Dresden, Institut für Wasserchemie, der Ortskenntnis und Erkenntnissen aus der Literaturrecherche wurde folgende Vorgehensweise realisiert:

- Die höchste DMA-Konzentrationsstufe (5 mg/l) wird durch eine zweite Grundwasserprobe ersetzt. Bei dieser Probe handelt es sich um die durch eine bekannte Menge an DMA aufgestockte Grundwasserprobe aus dem Untersuchungsgebiet.
- Die Konzentrationen der beiden synthetischen Proben werden so gewählt, dass mit einer Probe die Zuverlässigkeit der fotometrischen Bestimmung im Bereich von Nachweis- und Bestimmungsgrenze des Verfahrens geprüft werden kann. Die Konzentration der zweiten Probe soll im Bereich der aufgestockten Grundwasserprobe liegen.
- Für die Grundwasserprobenahme wird eine Messstelle ausgewählt, deren Grundwasser eine DMA-Konzentration im Bereich der Nachweis- und Bestimmungsgrenze des fotometrischen Verfahrens aufweist.

Diese Vorgehensweise hat folgende Vorteile:

- Es werden für die beiden unterschiedlichen Matrices (nahezu matrixfreies Wasser aus dem Labor sowie Grundwasser aus dem Untersuchungsgebiet) **je zwei** Werte erhalten. In den beiden ersten, matrixfreien Lösungen sollten die zugegebenen („wahren“) Konzentrationen mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Die im Grundwasser bestimmten Konzentrationen sollten sich zumindest um den Betrag der zugegebenen

DMA-Konzentration unterscheiden (die wahre Konzentration ist hier ja nicht bekannt). Aus ggf. methodenabhängig sich ergebenden, konzentrationsbedingten Unterschieden lassen sich die erwarteten Informationen zum Matrix-Einfluss, d.h. zur Zuverlässigkeit der analytischen Methoden (Robustheit und Selektivität), gewinnen.

- Sind neben DMA noch andere aliphatische Amine in der Grundwasserprobe enthalten, so ist, da diese ebenfalls erfasst werden, für die o.g. fotometrische Methode eine Überbestimmung zu erwarten.

Wie unter Abschnitt 2.2 beschrieben, existiert für die Bestimmung aliphatischer Amine kein Normverfahren (wie z.B. im Regelwerk „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“), jedoch eine Vielzahl verschiedener Analyseverfahren für unterschiedliche Einsatzziele. Den interessierten Laboren musste daher - auch angesichts des Zeitrahmens - die Anwendung der laborinternen Verfahren überlassen bleiben.

## **3.2 Organisation und Durchführung**

### **3.2.1 Voruntersuchungen**

In Vorbereitung der Vergleichsuntersuchungen wurden im Referenzlabor, Untersuchungen zur Stabilität und Stabilisierung (Konservierung) von DMA-Lösungen durchgeführt.

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin, eine für einen Zeitraum von einer Woche (maximaler Zeitraum zwischen Probenahme und Analyse) geeignete Methode der Probenstabilisierung zu entwickeln. Dazu musste eine für die Bestimmung aliphatischer Amine geeignete gaschromatographische Methode auf DMA erweitert werden.

Anhand von Laborversuchen zur Stabilität von Dimethylamin wurden folgende Einflüsse untersucht:

- Luft (über der Probe),
- Wassermatrix (Reinstwasser, mäßig belastetes Oberflächenwasser),
- Temperatur der Lagerung,
- DMA-Ausgangskonzentration,
- Zusatz von Bioziden (Metallsalze).

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Stabilität von DMA sind in der Tabelle 4.1 zusammengestellt. Die Ermittlung der Konzentrationen erfolgte stets mittels interner Kalibrierung (mittels Ethylamin).

Die Ergebnisse zeigen, dass Dimethylamin im untersuchten Konzentrationsbereich von 5 µg/l bis 5 mg/l bei kühler Lagerung keiner Veränderung sowohl im Reinstwasser als auch in filtrierten Elbewässern unterliegt. Aufgrund der gewählten pH-Bedingungen (pH 6-8) lag Dimethylamin bei allen Versuchen in der protonierten Form vor; bei pH-Werten oberhalb pH 10 ist mit der zunehmend ausbleibenden Protonierung des DMA und der damit

verbundenen größeren Flüchtigkeit mit einer deutlichen Verringerung der Stabilität der Lösungen zu rechnen.

**Tabelle 4.1: Ergebnisse der Untersuchungen zur Stabilität von Dimethylamin unter verschiedenen Bedingungen**

Bedingungen / Konservierungsmittel	Wassermatrix	Form der Aufbewahrung	DMA-Konzentration, µg/l		
			1. Tag	4. Tag	8. Tag
ohne Luftausschluss	Reinstwasser	Kühlschrank, 4°C	5000	5238	5131
ohne Luftausschluss	Reinstwasser	Kühlschrank, 4°C	100	97,5	99,0
ohne Luftausschluss	Reinstwasser	25°C unter Lichteinfluss	8,7	7,0	5,6
unter Luftausschluss	Reinstwasser	Kühlschrank, 4°C	5,1	5,4	5,3
unter Luftausschluss	Elbewasser (filtriert)	Kühlschrank, 4°C	24,0	25,3	24,5
unter Luftausschluss, Zusatz 1 mg/L AgNO <sub>3</sub>	Elbewasser (filtriert)	Kühlschrank, 4°C	24,2	24,6	23,5
unter Luftausschluss mit 1 mg/L CuSO <sub>4</sub>	Elbewasser (filtriert)	Kühlschrank, 4°C	23,9	25,0	24,6
ohne Luftausschluss	Elbewasser (unfiltriert)	Kühlschrank, 4°C	5,6	5,6 (1d)	2,2
unter Luftausschluss	Elbewasser (unfiltriert)	Kühlschrank, 4°C	5,2	5,2 (1d)	1,9
unter Luftausschluss	Elbewasser (unfiltriert)	25°C unter Lichteinfluss	5,9	n.b.	0
ohne Luftausschluss mit 1 mg/L CuSO <sub>4</sub>	Elbewasser (unfiltriert)	Kühlschrank, 4°C	5,2	5,3 (1d)	3,5
ohne Luftausschluss mit 1 mg/L CuSO <sub>4</sub>	Elbewasser (unfiltriert)	25°C	5,4	5,4 (1d)	3,7

n.b.: nicht bestimmt

Eine signifikante Verringerung der Konzentration wurde nur für die unfiltrierten Elbewasserproben mit 5 µg/L DMA sowie für die mit 8,7 µg/L dotierte Reinstwasserprobe unter Aufbewahrung bei Raumtemperatur registriert.

Die Stabilität der untersuchten Verbindung in Proben aus DMA-kontaminierten Gebieten (z.B. Grundwasserproben aus dem Raum Premnitz/Döberitz) kann anhand der dargestellten Untersuchungsergebnisse nicht sicher abgeschätzt werden, da hier ein Auftreten von adaptierten Mikroorganismen und somit ein verstärkter biologischer Abbau möglich ist.

Aus den Ergebnissen ist daher für die Vergleichsuntersuchungen eine Vor-Ort-Filtration der Grundwasserprobe zur Abtrennung von Bakterien und eine Lagerung unter gekühlten Bedingungen abzuleiten. Außerdem wird der Zusatz von Kupfersulfat empfohlen, um einen mikrobiologischen Abbau sicher zu unterbinden.

### 3.2.2 Organisatorische Vorbereitung der Vergleichsuntersuchungen

#### **Auswahl der Labore**

Von den insgesamt acht angesprochenen Laboratorien haben sich vier bereit erklärt, an den Vergleichsuntersuchungen teilzunehmen.

Bei den vier Laboren handelt es sich um ausgewiesene Fachlaboratorien, die entweder im Untersuchungsgebiet oder in der alltäglichen Praxis Erfahrungen mit der Bestimmung von Dimethylamin bzw. primären und sekundären Aminen erwerben konnten.

Durch jedes Laboratorium wird eine andere Methode der DMA-Bestimmung eingesetzt (vgl. Dokumentation in Anlage 4; dort gleiche Reihenfolge der Labore):

- Labor 1: Fotometrische Bestimmung nach Derivatisierung mit Kupfer(II)-Ionen und Kohlendisulfid zu einen Kupferdithiocarbamat-Komplex
- Labor 2: Fotometrische Bestimmung nach Derivatisierung mit Sangers Reagenz (1-Fluor-2,4-dinitrobenzol)
- Labor 3: HPLC/Fluoreszenzdetektion nach Derivatisierung mit 9-Fluorenylmethylchlorformiat (FMOC-Cl)
- Labor 4: HPLC nach Derivatisierung mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol

Damit werden neben den zwei (DMA-unspezifischen) fotometrischen Methoden zwei unterschiedliche chromatographische Verfahren angewendet. Störungen durch Matrixeffekte und ähnlich reagierende Verbindungen, die im Grundwasser vorhanden sein können, sollten auf diese Weise erkannt werden können.

#### **Auswahl der Grundwassermessstelle**

Die zu beprobende Messstelle ist im 2. Grundwasserleiter verfiltert (GWL2; Entnahmeteufe 50 m). In dem Grundwasser wurden 1999 120 µg/l DMA gefunden, eine optimale Konzentration für die geplanten Vergleichsuntersuchungen, da sie durch die fotometrischen Verfahren bestimmbar und für eine Dotierung nicht zu hoch ist. Außerdem wies das Grundwasser einen niedrigen Eisen(II)-Gehalt (wichtig, da große Mengen des Grundwassers innerhalb kürzester Zeit filtriert werden müssen) und einen hohen DOC-Gehalt (ein Matrixeffekt) auf. Die Ammoniumkonzentration lag 1999 bei 0,66 mg/l, d.h. ein empfindlicher Einfluss des Ammoniums auf die DMA-Bestimmung ließe sich feststellen. Aus speziellen Untersuchungen mit Hilfe von Fluoreszenzuntersuchungen von 1999 ist bekannt, dass es sich bei dem Proben-DOC weitestgehend um schwer abbaubare Fulvinsäuren handelt. Der DOC stellt daher kein Nährstoffpotential (für einen Cometabolismus) dar.

### 3.2.3 Durchführung der Vergleichsuntersuchungen

Die Probenahme erfolgte am 20.11.2000 entsprechend den Vorschriften zur Entnahme einer repräsentativen Probenahme (u.a. DIN 38402-A13; DVWK-Regel 128 und -Merkblatt 245). Während des Abpumpens wurden die Parameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Sauerstoffgehalt und Redoxspannung aufgenommen. Das hydraulische Abbruchkriterium ist auf Basis der vorhandenen Ausbaudaten das Abpumpen über 60 min (10 l/min).

Darüber hinaus wurden folgende Maßnahmen vorgenommen:

- Nach 20 min wurden 20 l in Kanister und eine Probe zur Analyse auf ausgewählte Parameter (pH, DOC, Ammonium, Nitrat, Eisen) abgefüllt.
- Es wurde sofort begonnen, mit Hilfe von vier Druckfiltrationszellen die 20 l (unter Stickstoff) zu filtrieren. Die Filtrate wurden in einen Glasballon unter Zusatz von Kupfersulfat (Probe enthielt 1 mg/l  $\text{CuSO}_4$ ) abgefüllt.
- Nach 45 min wurde eine Probe zur Analyse auf ausgewählte Parameter sowie eine Glasflasche zur Analyse auf DMA (Zusatz von  $\text{CuSO}_4$ ) abgefüllt.
- Nach 60 min wurde wie bei 20 min Proben abgefüllt (einschließlich nachfolgender Druckfiltration von 25 l Probe und Zusatz von  $\text{CuSO}_4$ ).

Für die Vergleichsuntersuchungen standen somit ausreichende Volumina zweier druckfiltrierter Grundwasserproben (20 min und 60 min) zur Verfügung. Die nach 20 min genommene Probe stellt eine Reserve dar, falls nach 70 min Abpumpen kein DMA nachgewiesen werden sollte. Die dritte Probe (1 l nach 45 min) wurde genommen, um gegebenenfalls den Konzentrationsverlauf an DMA über die Abpumpzeit darstellen zu können.

Parallel dazu erfolgte die Aufnahme der Leitparameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoff. Sämtliche Proben wurden luftblasenfrei abgefüllt. Das Grundwasser war klar, farblos und wies einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Ausgasungen waren nicht feststellbar.

Die Proben wurden sofort nach Probeneingang am Abend bis zur Weiterbearbeitung / Analyse am nächsten Tag kühl gelagert. Nach der Analyse der Grundwasserproben auf DMA am nächsten Tag (beide Proben: 20 und 60 min) erfolgte die Probenteilung (Probe C) und Aufstocken auf eine Endkonzentration von 200  $\mu\text{g/l}$  (Probe D). Das dafür notwendige Volumen wurde in zwei Ansätzen hergestellt, diese vereinigt, und nach gründlichem Durchmischen erfolgte die Probenteilung.

**Tabelle 4.2: Sollkonzentration der vier Analysenlösungen für die Vergleichsuntersuchungen**

Bezeichnung	DMA-Konzentration in µg/l
Probe A	250
Probe B	80
Probe C (undotiertes Grundwasser)	-
Probe D (dotiertes Grundwasser)	201

Die beiden synthetischen Proben A und B wurden bereits am ersten Tag (Tag der Probenahme) hergestellt. Alle vier Proben wurden in braunen Literflaschen mit Vollstopfen abgefüllt, um ein luftblasenfreies Abfüllen zu gewährleisten. Die Proben wurden noch am gleichen Tag per Kurierdienst versendet (Labor 1 und Labor 2), bzw. nach kühler Lagerung am vierten Tag den Laboren (Labor 3 und Labor 4) direkt übergeben. Die Labore waren zuvor rechtzeitig informiert worden und verpflichtet, die Analyse am 23.11. und 24.11. (einheitliches Datum der Analyse) durchzuführen. Zusätzlich wurde den Laboren eine DMA-Lösung bekannter Konzentration zur Kontrolle der Gerätekalibrierung ausgegeben. Die Sollkonzentrationen („wahrer Wert“) der Analysenlösungen zeigt Tabelle 4.2.

Wegen der um drei Zehnerpotenzen unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen (GC oder HPLC: 70-100 ng/l; Fotometrie: 80-100 µg/l) der Methoden, musste den Laboren der Konzentrationsbereich (wegen der anzusetzenden Verdünnung bei den spurenanalytischen Verfahren) mitgeteilt werden. Dieser wurde im Probenbegleitschein, auf dem die Labore den ordnungsgemässen Empfang der Proben bestätigen mussten, vermerkt: für die Proben A, B und D wurde „30-300 µg/l DMA“ und für die Probe C „unbekannt“ angegeben.

### 3.3 Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen

#### **Analyse ausgewählter Parameter zur Grundwasserbeschaffenheit**

Die Ergebnisse der Analysen ausgewählter Parameter sind in der Tabelle 4.3 den Ergebnissen aus der letztjährigen Beprobung gegenübergestellt. Es zeigt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung in den analysierten Parametern. Ausnahmen sind die deutlich niedrigeren Konzentrationen (Faktor 100) an Eisen und an Dimethylamin. Das Grundwassermilieu ist als anoxisch einzustufen (Redoxspannung  $U_H = + 150$  mV). Eine Ursache für die niedrigeren Konzentrationen an Eisen und DMA könnte darin bestehen, dass die Beprobung 1999 kurz nach Errichtung der Messstelle (ca. 8 Wochen) erfolgte.

**Tabelle 4.3:** Vergleich der Ergebnisse der Grundwasseranalysen an ausgewählten Parametern, zwei Probenahmen, 20.11.2000 zu verschiedenen Zeitpunkten des Abpumpens (mit den entsprechenden Radien des Kontrollraumes)

Parameter	Abpumpzeit Kontrollraumradius	Einheit	30.07.1999	20.11.2000		
			57 min	20 min	45 min	60 min
			38 cm	23 cm	34 cm	39 cm
Labor-Nr.			1730/00	1731/00	1732/00	
pH-Wert		-	7,43	7,76	7,77	7,76
Elektrische Leitfähigkeit 25 °C		µS/cm	386	390	400	400
DOC		mg/l	9,1	9,1	8,9	9,0
Nitrat		mg/l	n.a.	0,53	0,40	0,35
Ammonium		mg/l	0,659	0,50	0,55	0,57
Eisen		mg/l	1,03	0,03	0,04	0,01
DMA		µg/l	120	< 0,9	< 0,9	< 0,9

**Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur DMA-Analyse**

Die Kontrollanalysen des Referenzlabors, die am gleichen Tag (der dritte Tag nach der Probenahme) wie in den beteiligten Laboren durchgeführt wurden, bestätigten die angestrebten Sollwerte und zeigten erwartungsgemäß, dass für den Zeitraum von 1,5-2,5 Tagen keine Veränderungen der DMA-Konzentration stattgefunden haben (vgl. Tabelle 4.4). In keiner der drei Proben, die zu verschiedenen Zeitpunkten des Abpumpens an der Messstelle entnommen wurden, konnte durch das Referenzlabor DMA nachgewiesen werden ( $c < 0,9 \mu\text{g/l}$ ).

Die Ergebnisse der Analysen der beteiligten Labore sind in der Tabelle 4.5 zusammengestellt. Leider konnte Labor 4 keine Werte liefern, da sich wider Erwarten das für die Analyse von Luftproben angewendete Verfahren als nicht auf Wasserproben anwendbar erwies.

**Tabelle 4.4:** Analyseergebnisse des Referenzlabors

Bezeichnung	DMA-Konzentration in µg/l (n=3, P=0,95 %)
Probe A	247 ± 17
Probe B	72,1 ± 3,8
Probe C (undotiertes Grundwasser)	< 0,9
Probe D (dotiertes Grundwasser)	209 ± 14

Alle drei Labore ermittelten die in Tabelle 4.5 angegebenen Konzentrationen auf Basis des laborinternen Standards, da keine signifikanten Abweichungen gegenüber dem mitgelieferten Standard (105,8 mg/l) auftraten.

Im Folgenden sollen die von den Laboren (die Reihenfolge entspricht der in Anlage 4) zusätzlich übermittelten Bemerkungen kurz zusammengestellt werden:

- Labor 1: der mitgelieferte Standard lag innerhalb der Qualitätszielgrenzen von  $\pm 15 \%$
- Labor 2: der mitgelieferte Standard wurde bei einer Verdünnung mit Faktor 500 mit  $231,0 \mu\text{g/l}$  gefunden (Sollwert  $211,6 \mu\text{g/l}$ )
- Labor 3: der mitgelieferte Standard wurde bei einer Verdünnung mit Faktor 1000 mit  $102,5 \mu\text{g/l}$  gefunden (Sollwert  $105,8 \mu\text{g/l}$ ); laborinterne Kalibrierung unter Einbeziehung eines internen Standards (Hexylamin) durchgeführt

Die von den Laboren 2 und 3 angegebenen Konzentrationen für den mitgelieferten DMA-Standard entsprachen einer Wiederfindung von  $109 \%$  bzw. von  $96,8 \%$ .

Aus den Daten (Tab. 4.5) ist ersichtlich, dass trotz der Anwendung von drei unterschiedlichen Analysenverfahren zur Analyse des DMA durch drei verschiedene Labore eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse (d.h.  $\pm 30 \%$ ) vorliegt. Zwei der drei Labore bestätigen die Messung des Referenzlabors, nach der in der Grundwasserprobe (undotierte Grundwasserprobe C) kein DMA nachweisbar war. Einziger davon abweichender Wert sind die von Labor 1 angegebenen  $55 \mu\text{g/l}$  DMA. Als Ursache wird die notwendige Anreicherung (Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze) vermutet; von diesem Labor wird eine Störung durch Ammonium ausgeschlossen.

Trotz der beschränkten Zahl von beteiligten Laboren und Analysenlösungen lassen sich aus den Ergebnissen die folgenden Schlüsse ziehen:

- ⇒ Bei vergleichbarer DMA-Konzentration ist in der Matrix Grundwasser (Probe D) mit  $27,2 \%$  eine größere Streuung der Analyseergebnisse festzustellen als in der matrix-armen Probe (Probe A) mit  $18,6 \%$ .
- ⇒ Die fotometrischen Methoden tendieren zu einer Überbestimmung (im Durchschnitt der drei Proben  $140 \pm 22,3 \%$  bzw.  $120 \pm 46,1 \%$ ), die sich insbesondere bei niedrigeren Konzentrationen, die nahe den Bestimmungsgrenzen dieser Methoden liegen, bemerkbar macht. Dies entspricht zwar entspricht der analytischen Praxis; hier werden die Grenzen der (weniger aufwendigen) fotometrischen Methoden jedoch sehr deutlich (vgl. Probe B: um  $63 \%$  bzw.  $70 \%$  zu hoch; Nachweis von  $55 \mu\text{g/l}$  DMA durch Labor 1 bei Probe C).
- ⇒ Die wegen der äußerst empfindlichen HPLC-Methode notwendigen Verdünnungen haben keine gravierenden Auswirkungen auf die Zuverlässigkeit der Bestimmung (leichte Tendenz zur Unterbestimmung mit durchschnittlich  $87,6 \pm 3,5 \%$  ist gegeben).

**Tabelle 4.5:** Zusammenstellung der Analysenergebnisse und Wiederfindungen (in % des Sollwerts) bei den Vergleichsuntersuchungen zur Analyse des Dimethylamins (drei Labore mit drei Verfahren); A und B: DMA in destilliertem Wasser; C: Grundwasser; D: dotiertes Grundwasser C

	A <sub>i</sub>	E <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	D <sub>i</sub>	A	B	D	A - D	
Sollwert	250	80	< BG	201	-	-	-	MW	SD
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	%	%	%	%	%
Labor 1	300	130	55	260	120	163	129	137	22,3
Labor 2	272	136	< 50	160	109	170	80	120	46,1
Labor 3	206	68*	< 0,07 #	175	84,4	91,3	87,1	87,6	3,5
MW(1-3)	259,3	113,0	-	198,3	104	141	98,7	-	-
SD(1-3)	48,26	34,77	-	53,93	-	-	-	-	-
RSD in %	18,6	30,8	-	27,2	-	-	-	-	-

\* Mittelwert (n=2)

# DMA ca. 30 ng/l, weitere Amine nachweisbar (s.Text)

Durch die Anwendung einer hochempfindlichen HPLC-Methode durch Labor 3 ist es möglich, für das (undotierte) Grundwasser der Messstelle neben Spuren von DMA (unterhalb der Bestimmungsgrenze; ca. 0,03 µg/l) noch andere aliphatische Amine nachzuweisen:

Dimethylamin	(0,03) µg/l	< Bestimmungsgrenze
n-Propylamin	0,26 µg/l	
Cyclohexylamin	0,54 µg/l	
Piperidin	0,40 µg/l	
Piperazin	0,10 µg/l	
Ethanolamin	(0,10) µg/l	< Bestimmungsgrenze
Diethanolamin	(0,09) µg/l	< Bestimmungsgrenze

Die gefundenen Konzentrationen an aliphatischen Aminen liegen deutlich unter den für Oberflächenwasser angegebenen Konzentrationen (vgl. Abschnitt 2.1.3) und in einem Bereich, wie er sich für einen Eintrag aus der Atmosphäre abschätzen lässt. Somit ist zu vermuten, dass diese Spuren von aliphatischen Aminen im Grundwasser die Hintergrundkonzentration im Gebiet darstellen.

Fazit der Untersuchungen ist, dass die angewendete chromatographische Analyse mittels HPLC sich den beiden fotometrischen Analysen hinsichtlich Robustheit und Präzision als eindeutig überlegen erwiesen hat. Die mit der HPLC-Methode erzielten Ergebnisse wiesen unabhängig von der Matrix und der DMA-Konzentration eine Wiederfindung von  $87 \pm 3$  % auf. Außerdem sind Störungen der Methode nicht bekannt und andere aliphatische Amine werden neben dem DMA in einem Analysengang mitbestimmt. Gleiches gilt für die durch das Referenzlabor eingesetzte GC/MS-Methode (gleiche Derivatisierung; Streuung bei 6 %). Damit konnte gezeigt werden, dass sich die bisher für die Spurenanalyse eingesetzten chromatographischen Verfahren auch für höhere Konzentrationen eignen. Angesichts dieser Vorteile ist der aufgrund des größeren Analysenaufwandes höhere Kostenfaktor (1,5 bis 2) berechtigt.

## 4 Zusammenfassung

### 4.1 Ergebnisse der Literaturrecherche zu Eigenschaften des DMA

Die aus der Literaturrecherche zu Eigenschaften des Dimethylamins und seines Umweltverhaltens gewonnenen Erkenntnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ⇒ Dimethylamin ist biologisch auf dem Weg der oxidativen Deaminierung abbaubar (über Methylamin zu Formaldehyd und Ammonium).
- ⇒ Dimethylamin (wie Methyl- und Trimethylamin) sorbiert an aquatischen Sedimenten mit einem höheren Sorptionskoeffizienten als Ammonium. Die Sorption erfolgt rasch. Der Anteil des festgebunden (d.h. weniger oder nicht reversibel) sorbierten Amins wächst mit dem organischen Anteil des Sediments (TOC).
- ⇒ Zur Beseitigung einer DMA-Kontamination im Wasser bei der Trinkwasseraufbereitung (Bereich von 1 µg/l) ist der biologische Abbau als auch eine Ozonierung geeignet.

Die Ozonierung eignet sich auch zur Beseitigung höherer DMA-Konzentrationen in Abwässern (mit UV-Bestrahlung: „Enhanced Oxidation Processing“).

- ⇒ Die akute Toxizität von DMA gegenüber Ratten (oral; LD<sub>50</sub>) liegt bei 700 mg/kg und gegenüber Wasserorganismen (Algen, Daphnien, Fische) zwischen 9 mg/l und 117 mg/l. Die Langzeit-Toxizität von DMA (Regenbogenforellen) ist erst bei Konzentrationen unterhalb von 0,6 mg/l nicht mehr gegeben. Hinweise auf Kanzerogenität oder Gentoxizität des DMA existieren bisher nicht.
- ⇒ Toxikologisch relevant bleibt die Nitrosaminbildung. Für den Umsatz von Dimethylamin wird für unterschiedliche Kompartimente (Atmosphäre, Sedimente) unter günstigen Bedingungen eine Ausbeute von etwa 1 % (bezogen auf DMA) angegeben. Hier ist zu prüfen, ob die Standortbedingungen (u.a. die vorliegenden Konzentrationen an DMA und Nitrat/Nitrit) zu toxikologisch relevanten Dimethylnitrosamin-Konzentrationen führen können. Eine einfache Übertragung von Untersuchungsergebnissen aus der Literatur ist jedoch problematisch. Durch Maßnahmen der Wasseraufbereitung (Ozonierung) wird Dimethylnitrosamin (wie DMA auch) zerstört.

### 4.2 Ergebnisse der Vergleichsuntersuchungen zur Analyse des DMA

Für die Analyse des Dimethylamins existieren eine Reihe von verschiedenen Analyseverfahren, jedoch kein genormtes Verfahren ähnlich den Verfahren der DEV/DIN-Reihe zur Untersuchung von Wasser, Abwasser und Schlamm. Da nahezu alle DMA-Analysen im Untersuchungsgebiet durch ein Labor und ein Verfahren (fotometrische Bestimmung nach Reaktion mit SANGER-Reagenz [1-Fluor-2,4-dinitrobenzol]) durchgeführt wurden, war im Rahmen von Vergleichsuntersuchungen unter Einbeziehung interessierter Labore (mit anderen Methoden) festzustellen, wie zuverlässig das genannte Verfahren arbeitet.

Zur Absicherung der Vergleichsuntersuchungen wurden zunächst umfangreiche Literaturarbeiten (Überblick über Verfahren, Einflussfaktoren, Störungen usw.) und praktische Vorarbeiten (durch das Referenzlabor) mit dem Ziel geleistet, eine Stabilisierung von DMA-Lösungen für einen Zeitraum von einer Woche abzusichern. Die Untersuchungen und Recherchen führten zu einer Kombination aus Vor-Ort-Druckfiltration, Zusatz von Kupfersulfat und luftblasenfreiem Abfüllen der Proben als sicherster Variante zur Verhinderung von Verlusten an DMA für die geplante maximale Dauer der Vergleichsuntersuchungen von einer Woche.

Im Ergebnis der Vergleichsuntersuchungen (vier Teilnehmer, vier Verfahren, davon drei mit Ergebnisabgabe) an zwei synthetischen Proben und zwei Grundwasserproben (DMA dotiert) im Bereich von nicht nachweisbar bis 250 µg/l konnte eine befriedigende Übereinstimmung der DMA-Analysen ( $\pm 30\%$ ) festgestellt werden.

Zwei der Teilnehmer setzten (unterschiedliche) fotometrische Verfahren ein, das dritte Labor verwendete eine spurenanalytische HPLC-Methode. Die fotometrischen Verfahren sind keine DMA-spezifischen Verfahren; es können insbesondere andere aliphatische Amine miterfasst werden. Das Referenzlabor setzte ein gaschromatographisches Verfahren unter Einsatz des gleichen Derivatisierungsmittels wie beim HPLC-Verfahren ein.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen die Grenzen der fotometrischen Verfahren deutlich auf: beide Verfahren tendieren zu einer Überbestimmung und weisen eine größere Streuung der Ergebnisse auf, die bei ähnlicher Konzentration in der Matrix „Grundwasser“ höher ist als im Reinstwasser. Besonders im Bereich der Bestimmungsgrenzen der fotometrischen Verfahren ( $\leq 100\ \mu\text{g/l}$ ) ist die Zuverlässigkeit der Methoden beschränkt. Die tendenzielle Überbestimmung ist kein Ergebnis von Störungen durch andere aliphatische Amine oder Ammonium (mit Sicherheit nicht im Falle der synthetischen Proben A und B).

Dagegen erweist sich die spurenanalytische HPLC-Methode trotz der notwendigen hohen Verdünnung (Faktor 500 oder 1000) als sehr robust, denn unabhängig von der Matrix und der DMA-Konzentration wird eine Wiederfindung von knapp 87 % bei einer Streuung von nur ca. 5 % (Probe A; B und D sowie Probe B mit  $n=2$ ) erreicht. Diese Methode hat - ebenso wie das durch das Referenzlabor eingesetzte gaschromatographische Verfahren (Streuung für Probe A; B und D: ca. 6 %) - die zusätzlichen Vorteile, dass keine Störungen durch Ammonium o.a. auftreten und neben DMA noch andere aliphatische Amine quantifiziert werden können. Angesichts dieser Vorteile ist der aufgrund des größeren Analysenaufwandes höhere Kostenfaktor (1,5 bis 2) berechtigt.

Nächster Schritt muss nun die Prüfung des bisher im Untersuchungsgebiet eingesetzten fotometrischen Verfahrens auf Störungen durch andere aliphatische Amine und vor allem durch das teilweise in hohen Konzentrationen auftretende Ammonium sein. Diese Leistung

kann im Rahmen der analytischen Qualitätssicherung durch das betreffende Labor selbst, zunächst an synthetischen, dann an realen Proben erbracht werden (Validierung eines analytischen Verfahrens). Eine (labor)externe Prüfung kann dann ggf. durch Hinzuziehen anderer Verfahren der DMA-Bestimmung (bevorzugt chromatographische Verfahren) erfolgen. Zusätzliche Massnahmen einer Probenkonservierung sind nicht erforderlich, wenn wie bisher die Aufarbeitung der Proben innerhalb von 24 h nach Probeneingang (kühle Lagerung) erfolgt.

### Literaturverzeichnis

- [ABV99] M. Abalos, J.M. Bayona, F. Ventura, Development of a Solid-Phase Micro-extraction GC-NPD Procedure for the determination of Free Volatile Amines in Wastewater and Sewage-Polluted Waters, *Anal. Chem.*, 71, 16 (1999) 3531-3537.
- [AFB75] J.E. Amore, L.J. Forrester, R.G. Butterfly, *J. Chem. Ecol.*, 1, 3 (1975) 299-310.
- [Ama95] Grundbau-Institut Prof. Dr.-Ing. P. Amann Consult GmbH (GBA), Altlastenerkundung auf dem Industriestandort Premnitz/Döberitz: Zusammenfassung von 12 Einzelberichten zu Gefährdungsabschätzungen von Teilflächen, Mühlthal/Berlin, Juni 1995.
- [Aut81] Autorenkollektiv, *Organikum*, 2., berichtiger Nachdruck der 15., überarbeiteten Auflage, Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981, S.794.
- [BIV] Beilstein, System-Nr. 335, IV., H: 39-43; I: 320-323, II: 550-553, EIII: 94-97
- [Bak63] R.A. Baker, *J. Am. Water Works Assoc.*, 55 (1963) 913-916.
- [BAS00] BASF Sicherheitsdatenblatt: Dimethylamin, wasserfrei, Fassung vom 18.05.2000.
- [BC72] E.L. Barnhard, G.L. Campbell, *The Effect of the Chlorination on Selected Organic Chemicals*, U.S.E.P.A., Washington, D.C., 1972; zitiert aus [Pie99].
- [BH78] G. Bittersohl, H. Heberer, Zur Toxizität von aliphatischen Aminen, *Z. ges. Hyg.* 24, 7 (1978), S. 529-534.
- [BIA94] BIA-Report 6/94, Grenzwerteliste 1994, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, St. Augustin, August 1994.
- [BK89] H. Bipp, H. Kieczka, Formamides, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. vollständig überarbeitete Auflage, Bd. A12, S. 1-12, Verlag Chemie, Weinheim, 1989, ISBN 3-527-20112-5.
- [BM79] R.S. Boethling, M. Alexander, Microbial Degradation of Organic Compounds at Trace Levels, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 8 (1979) 989-991.
- [Bur74] D.L. Burre, Complete Mixing Activated Sludge Treatment of Synthetic Fiber Wastes, University of Kansas, 1974; zitiert aus [Rüf89].
- [CGG80] D. Calamari, R. Da Gasso, S. Galassi, A. Provini, M. Vighi, Biodegradation and Toxicity of Selected Amines on Aquatic Organisms, *Chemosphere*, 9,12 (1980) 753-762.
- [CKM84] J. Chromek, J. Kupec, M. Mladek, P. Marvan, *Archiv für Hydrobiologie, Algological Studies* 67,3 (1984) 341-348.

- [CPM69] J. Chudoba, P. Pitter, P. Madera, Biological Oxidation of Lower Aliphatic Amines and Dimethylformamide, Chem. Prum., 19 (1969) 76, zitiert aus: P. Pitter, J. Chudoba, Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press Boca Raton-AnnArbor-Boston, 1990.
- [CP90] P. Pitter, J. Chudoba, Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press Boca Raton-AnnArbor-Boston, 1990.
- [DIMDI] Datenbank. Zentralstelle für Medizinische Dokumentation und Information. Letzter Eintrag: 9. Februar 1993.
- [DSB96] O. Drzyzga, A. Schmidt, K.-H. Blotevogel, Cometabolic Transformation and Cleavage of Nitrodiphenylamines by Three Newly Isolated Sulfate-Reducing Bacterial Strains, Appl. Environ. Microbiol., 62,5 (1996) 1710-1716.
- [Doy79] J.R. Doylido, Investigation of Biodegradability and Toxicity of Organic Compounds, EPA 600/2-79-163, 1979; zitiert aus [Rüf89].
- [DSB96] O. Drzyzga, A. Schmidt, K.-H. Blotevogel, Cometabolic Transformation and Cleavage of Nitrodiphenylamines by Three Newly Isolated Sulfate-Reducing Bacterial Strains, Appl. Environ. Microbiol., 62,5 (1996) 1710-1716.
- [DWQ78] G. Duré, L. Weil, K.-E. Quentin, Modellversuche zum Verhalten von N-Nitrosaminen in Gewässern; Vom Wasser, 50 (1978) 21-43.
- [ELV82] M. Elmghari-Tabib, A. Laplanche, F. Venien, G. Martin, Ozonation of Amines in Aqueous Solutions, Water Res., 16,2 (1982) 223-230.
- [FJW99] M.F. Fitzsimons, A.W. Jemmett, G.A. Wolff, A Preliminary Study of the Geochemistry of Methylamines in a Salt Marsh, Org.Geochem. 27, 1-2 (1999) 15-24.
- [FKF82] K. Fukanaga, K. Kichiji, C. Furutani, T. Hayada, Determination of Amines in the Atmosphere by FTD gas Chromatography, Yamaguchi-ken Kogai Senta Nenpo, 8 (1982) 15-19 (zitiert nach Chem. Abstracts 100:11886).
- [GAL81] S. Greene, M. Alexander, D. Leggett, Formation of N-Nitroso-Dimethylamine during Treatment of Municipal Waste Water by Simulated Land Application, J. Environ. Qual. 10, 3 (1981) 416-421.
- [GBK97] H. Greim, D. Bury, H.-J. Klimisch, M. Oeben-Negele, K. Ziegler-Skylakakis, Toxicity of Aliphatic Amines: Structure-Activity Relationship, Chemosphere, 36, 2 (1997) 271-295.
- [GCK85] O. Ghisabla, P. Cevey, M. Kuenzi, H.P. Schär, Concentration and Recycling, 8 (1985) 47-71; zitiert aus [Rüf89].
- [GMR52] L.A. Gilette, D.L. Miller, H.E. Redman, Sewage & Industr. Wastes 24 (1952) 1397-1401, in: F.Meinck, H.Stooff, H.Kohlschütter, Industrie-Abwässer, 3. verbesserte und erweiterte Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1960, S.501.
- [GLJ92] L. Groenberg, P. Loevkvist, A. Joensson, Measurement of Aliphatic Amines in Ambient Air and Rainwater, Chemosphere, 24, 10 (1992) 1533-1540.
- [GM97] A.B. van Gysel, W. Musin, Methylamines, in: Ullman's Encyclopedia of Technical Chemistry, 5th edition, Vol. A16, 535-541.
- [GNN99] I. Guderitz, C. Nitsche, V. Neumann, K. Plaschkies, P. Helming, Laborative Ermittlung von Migrationskennwerten (Grundwasserbereich Industriegebiet Premnitz/Döberitz), Abschlußbericht; BGD GmbH Dresden, November 1999.
- [Hau88] S. Hauptmann, Organische Chemie, 2., durchgesehene Aufl., Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1988.

- [Haw00] J. Hawari, Biodegradation of RDX and HMX: From Basic Research to Field Application, in: J.C.Spain, J.B.Hughes, H.-J.Knackmuss (Hrsg.), Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives, CRC Press, 2000, Kap. 11, S. 277-310.
- [HB83] J. Hoigné, H. Bader, Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water - II. Dissoziating Organic Compounds, *Water Res.*, 17 (1983) 185-194; zitiert in: [PSB99].
- [HH71] G. Hawksworth, M.J. Hill, The Formation of Nitrosamines by Human Intestinal Bacteria, *Biochem. J.*, 122 (1971) 28.
- [Hoi98] J. Hoigné, Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes, in: O.Hutzinger (Hrsg.), Handbook of Environmental Chemistry, Bd. 5 Water Pollution, C: J. Hrubec (Hrsg.), Quality and Treatment of Drinking Water II, 83-141, ISBN 3-540-55255-3, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1998.
- [HW80] S. Huber, A. Wildmoser, Die Reinigung von TBA-Abwässern mit dem Sauerstoff-Belebungs-Verfahren, *Abwassertechnik mit Abfalltechnik*, 31, 3 (1980) 13-16.
- [JJ87] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit (Hrsg.), Brockhaus ABC Chemie, VEB F.A. Brockhaus Verlag Leipzig, 5. Aufl. 1987, 697.
- [JSW77] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977, S.277.
- [KCK84] D.L. Kaplan, S. Cowburn, A.M. Kaplan, Formation of Nitrosamines under Denitrification Conditions, *Gov. Rep. Announce. Index (U.S.)* 84, 5 (1984) 67.
- [Ket72] H. Kettner, Schadstoff-Normierung der Aussenluft in der Sowjetunion, MIK-Werte und Schutzzonen 1972, *SchrReihe Ver. Wass.-, Boden- Lufthyg.*, Berlin-Dahlem, H. 39, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1972.
- [KK85] D.L. Kaplan, A.M. Kaplan, Biodegradation of N-Nitrosodimethylamine in Aqueous and Soil Systems, *Appl. Environ. Microbiol.*, 50,4 (1985) 1077-1086.
- [KSD88] O.W. Kamenzewa, G.A. Solutowa, I.F. Dolmanowa, Kinetitscheskije Metodi Opredeleńija Aminow i Nitrosaminow, *Zh. Anal. Chim.* 43, 9 (1988) 1699-1703.
- [KSL99] T.P. Knepper, F. Sacher, F.T.Lange, H.J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, K. Lindner, Detection of Polar Organic Substances Relevant for Drinking Water, *Waste Management* 19 (1999) 77-99.
- [LGP94] P. LeCloirec, M. Gueux, H. Paillard, C. Anselme, Sources of Volatile Organic Compounds and Study of Odorous Pollution, in: G.Martin, P.Laffert (Hrsg.), Odors and Deodorization in the Environment, Verlag Chemie, 1994, ISBN 1-56081-666-X, Kapitel 8, S.213-263.
- [LHE71] A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, Partition Coefficients and their Uses, *Chem. Rev.*, 71, 6 (1971) 588.
- [LKB69] G. Leonardos, D. Kendall, N. Barnard J., *Air Pollut. Control Assoc.*, 19, 2 (1969) 91-95.
- [MA76] A.L. Mills, M. Alexander, Factors Effecting Dimethylnitrosamine Formation in Samples of Soil and Water, *J. Environ. Qual.* 5, 4 (1976) 437-440.
- [MCK81] N.G. McCormick, J.H. Cornell, A.M. Kaplan, Biodegradation of Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, *Appl. Environ. Microbiol.*, 42 (1981) 817-823.
- [Mer85] H.-J. Mercker, Aliphatic Amines, Chapter 5, Cyclic Amines, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. vollständig überarbeitete Auflage, Bd. A2, S. 13-17, Verlag Chemie, Weinheim, 1985.

- [MG69] G.W. Melaney, R.M. Gerhold, Structural determinations in the oxidation of aliphatic Compounds by Activated Sludge, *J. Water Pollut. Control Fed.*, 41 (1969) R18, zitiert aus [PC90].
- [MLM99] C. Maris, A. Laplanche, J. Morvan, M. Bloquel, Static Headspace Analysis of Aliphatic Amines in Aqueous Samples, *J. Chrom. A*, 846 (1+2) 331-339.
- [NHM98] A.K.M. Nurul Islam, K. Hanaki, T. Matsuo, Fate of Dissolved Odorous Compounds in Sewage Treatment Plants, *Wat. Sci. Tech.*, 38, 3 (1998) 337-344.
- [NDP77] G.B. Neurath, M. Duenger, F.G. Pein, D. Ambrosius, O. Schreiber, Primary and Secondary Amines in the Human Environment, *Food Cosmet. Toxicol.* 15, 4 (1977) 275-82.
- [Nog87] A. Nogaj, 4. Synthetic Organic Fibers, Polyacrylnitrile Fibers, Chapter 5, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. vollständig überarbeitete Auflage, Bd. A10, S. 632-633, Verlag Chemie, Weinheim, 1987, ISBN 3-527-20110-6.
- [OSI82] T. Ohta, J. Suzuki, Y. Iwano, S. Suzuki, Photochemical Nitrosation of Dimethylamine in Aqueous Solution Containing Nitrite, *Chemosphere* 11, 8 (1982) 797-801.
- [PBW99] J. Pietsch, H.-J. Brauch, E. Worch; Verhalten polarer Stickstoffverbindungen im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung, *gwf - Wasser & Abwasser* 140, 1 (1999) 51-57.
- [PC90] P. Pitter, J. Chudoba, Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press Boca Raton-AnnArbor-Boston, 1990.
- [PGC78] J.N. Pitts Jr., D. Grosjean, K. Van Cauwenberghe, J.P. Schmid, D.R. Fitz, Photooxidation of Aliphatic Amines under Simulated Atmospheric Conditions: Formation of Nitrosamines, Nitramines, Amides, and Photochemical Oxidant, *Environ. Sci. Technol.*, 12,8 (1978) 946-953.
- [Pie97] J. Pietsch; Spurenanalytische Bestimmung polarer organischer Stickstoffverbindungen und deren Verhalten im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung, Dissertation, TU Dresden, 1997.
- [Pie99] J. Pietsch, Stickstofforganische Mikroverunreinigungen und ihr Verhalten im Prozeß der Trinkwasseraufbereitung, in: W.Kühn (Hrsg.), *Forschung im TZW, Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser Karlsruhe*, Band 6, ISSN 1434-5765, 1999, S. 1-47.
- [PKA86] S.H. Poirier, M.L. Knuth, C.D. Anderson-Buchou, L.T. Brooke, A.R. Lima, P.J. Shubat, Comparative Toxicity of Methanol and DMF to Freshwater Fish and Invertebrates, *Bull. Environ. Contam. Tox.* 37 (1986) 615-621; zitiert aus [Rüf89].
- [PSB99] J. Pietsch, W. Schmidt, H.-J. Brauch, E. Worch, Kinetic and Mechanistic Studies of the Ozonation of Alicyclic Amines, *Ozone Science&Engineering*, 21 (1999) 23-37.
- [Röm97] Römpp Chemie Lexikon, 10. Völlig überarbeitete Auflage, Bd. 2, S.988, G.-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1997.
- [Rot99] L. Roth, Wassergefährdende Stoffe, ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg, 38. Ergänzungslieferung 1999.
- [Rüf89] H. Rüffer, Zusammenfassende Berichte über einige ökotoxikologisch gefährliche Stoffe. ATV Dokumentation und Schriftenreihe aus Wissenschaft und Praxis. Bd. 20, GFA 1989.
- [SB99] F. Sacher, H.J. Brauch, Bewertung von organischen Einzelstoffen im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Wasseraufbereitung, Aktuelle Themen zur Trinkwasser-

- aufbereitung und -verteilung, Karlsruhe: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Veröffentlichungen aus dem TZW, Bd. 8, 1999, S.111-127.
- [Sch91] B.Scholz, Finden wir hydrophile Spurenstoffe im Gewässer?, Buch der Umweltanalytik, Band 2, Analytik und Gewässerreinigung, Hrsg. Hewlett-Packard, GIT Verlag Darmstadt, 1991, S. 45-51.
- [SGI93] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden, Environmental Organic Chemistry, John Wiley, New York, 1993, S.291ff.
- [SLB97] F. Sacher, S. Lenz, H.-J. Brauch, Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride, J. Chrom. A 764 (1997) 85-93.
- [Smi92] P.W. Smith, Enhanced Oxidation destroys Dimethylnitrosamine, Water Environ. Technol., 4,10 (1992) 67-99.
- [Son88] H. Sontheimer, Das Testfilterkonzept, eine Methode zur Beurteilung von Wässern. DVGW-Schriftenreihe Wasser, 60 (1988) 27-50.
- [Sor98] G. Sorbe, Internationale MAK-Werte, ecomed-Verlagsgesellschaft, 4.Auflage, Landsberg, 1998.
- [SW81] G. Shama, D.A.J. Wase, The biodegradation of  $\epsilon$ -Caprolactam and some related compounds, Int. Biodeterior. Bull. 17, (1981) 1, zitiert aus [PC90].
- [Str94] B.Streit, Lexikon Ökotoxikologie, 2. aktualisierte und erweiterte Auflage, Verlag Chemie 1994, ISBN 3-527-30053-8.
- [Ver83] K.Verschueren, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2. Auflage, Van Nostrand Reinhold, 1983, ISBN 0-442-28802-6.
- [Wan90] J. Wandke, Gewässerschutzmassnahmen bei der Polyacrylnitrilfaserstoffproduktion; Wasserwirtschaft - Wassertechnik (1990) Bd. 40, 3 (1990) 55-57.
- [WH81] P.A. Wheeler, J.A. Hellebust, Plant Physiol. 67 (1981) 367-372.
- [WHP99] E. Worch, J. Heubach, S. Paul; Stickstofforganische Mikroverunreinigungen und ihr Verhalten im Prozess der Trinkwasseraufbereitung, Teilprojekt: Untersuchungen zur adsorptiven Entfernung stickstofforganischer Substanzen (Teilaufgabe 1), BMBF-Forschungsvorhaben 02WT9565/1, Abschlussbericht, Dresden 1999.
- [WL90] X.C. Wang, C. Lee, The Distribution and Adsorption Behavior of Aliphatic Amines in Marine and Lacustrine Sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 10 (1990) 2759-2774.
- [YAH79] H. Yamada, Y. Asano, T. Hino, Y. Tani, Microbial Utilization of Acrylonitrile, J.Ferment Technol. 57 (1979) 8, zitiert aus [PC90].
- [ZDA85] S.H. Zeisel, K.A. DaCosta, J.G. James, Endogenous Formation of Dimethylamin, Biochem. J. 232, 2 (1985) 403-408.

# **Anlage 1**

## **Eigenschaften von Dimethylformamid (DMF)**

**Eigenschaften von Dimethylformamid (DMF; auch: Ameisensäuredimethylamid, Formyldimethylamin)**

Dimethylformamid, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON, ist eine farblose, leicht bewegliche, hygroskopische Flüssigkeit mit einem charakteristischen fischartigen Geruch. Durch seine Eigenschaften (geringe Molekülgröße, hohe Dielektrizitätskonstante, hohes Komplexierungsvermögen; s. Tabelle A1-1) wird es als Lösungsmittel für hochmolekulare Verbindungen und Salze bei zahlreichen Verfahren (Absorptionsmittel bei der Fraktionierung von Crackgasen, Extraktionsmittel bei der Ethylenproduktion und in der Pharmaindustrie, bei der Entschwefelung von Heiz- und Dieselölen) häufig eingesetzt [Rüf89]. Die jährliche Weltproduktion dieses Stoffes wurde 1976 auf 150 000 t geschätzt und zeigt die große wirtschaftliche Bedeutung von DMF - ca. 75 % davon wird für die Produktion von Polyacrylnitrilfaserstoffen eingesetzt.

Wässrige DMF-Lösungen sind Hydrolyse-beständig, durch Säure- oder Base-Zusätze wird jedoch der Zerfall in Ameisensäure und DMA katalysiert [Röm97].

**Tabelle A1-1: Ausgewählte Eigenschaften von Dimethylformamid [BK89] [Rot99]**

Eigenschaft	Einheit	Wert
CAS-Nr.	-	68-12-2
EINECS-Nr.	-	200-679-5
Molekulargewicht	g/mol	73,09
Dipolmoment bei 20 °C	-	3,82
Dichte bei 20 °C bei 50 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,9500 0,9215
Oberflächenspannung (20 °C)	mN/m	35,5
dynamische Viskosität (bei 15 °C)	mPa s	0,87
Dampfdruck (10 °C)	kPa	0,182
Schmelzpunkt f <sub>p</sub>	°C	-61
Siedepunkt k <sub>p</sub> (101,33 kPa)	°C	152,5-153,5
Flammpunkt nach DIN 51755	°C	58
untere Explosionsgrenze in Luft	Vol%	2,2
obere Explosionsgrenze in Luft	Vol%	16
Löslichkeit in Wasser	g/l	∞
Dekadischer Logarithmus des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (berechnet)	-	- 0,87
totaler Sauerstoffbedarf #	g O <sub>2</sub> /g	1,53
biochemischer Sauerstoffbedarf #	g O <sub>2</sub> /g	1,24
Wassergefährdungsklasse (WGK)	-	1 *
Giftklasse	-	3**

# [CPM69] / angepasste Kultur

\*nicht wassergefährdend ???

\*\* starke Gifte

**Biologischer Abbau und Toxizität des DMF**

Unter aeroben Bedingungen ist DMF gut abbaubar (s. Tab. A1-1: 81 %; über DMA oder Monomethylformamid/ Formamid zu Ammoniak (Ammonium) und Formaldehyd [GCK85] [CP90, S.197]) dagegen Ameisensäure [CP90, S.185]. Bei Einleitung von DMF-haltigen Abwässern in eine Kläranlage wurde nach Adaption des Belebtschlammes eine hohe bzw. vollständige Eliminierung von DMF festgestellt ([Bur74], [Doy79]).

Tabelle A1-2: Ausgewählte Eigenschaften von Dimethylformamid zur Toxizität [Rot99]

<b>Eigenschaft</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
Fischtoxizität LC <sub>50</sub> (Goldorfe)	g/l	> 10
Daphnientoxizität EC <sub>50</sub> (Daphnia magna); 48 h	g/l	14,5
Algentoxizität EC <sub>50</sub> (Chlorella pyrenoidosa)	g/l	0,89
Bakterientoxizität EC <sub>10</sub> (Pseudomonas putida)	g/l	2,21
<b>Säugetiertoxizität</b>		
LD <sub>50</sub> oral	g/kg	> 2
LD <sub>50</sub> Ratte oral	g/kg	2,8
LD <sub>50</sub> dermal	g/kg	> 2
LD <sub>50</sub> dermal	mg/l*h	2 - 20

DMF gilt als mäßig giftig für Fische und Fischnährtiere. Die LC<sub>50</sub>-Konzentrationen (akut, 24 h) für Fische (Salmo gairdneri, Lepomis macrochirus, Pimephalis promelas) lagen zwischen 7,5 und 11,4 g/l und die EC<sub>50</sub>-Konzentrationen (akut, 24 h) für Fischnährtiere (Daphnia magna, Paratanytarsus thenogeneticus) zwischen 26 g/l und 47 g/l [PKA86].

## **Anlage 2**

### **Tabellarische Übersicht über analytische Methoden zur Bestimmung von aliphatischen Aminen**

Verbindungen	Matrix	Anreicherungsverfahren	Detektion	Angaben zur Empfindlichkeit	Sonstiges	Jahr
1	2	3	4	5	6	7
<b>Methode: Gaschromatographie</b>						
MA, DMA, TMA, EA	Wasser	HS unter Zusatz von Potasche/KOH	NPD	NG: MA, DMA, TMA: 0,4 µg/l / EA: 0,5 µg/l		2000
C1-C6-Amine	Abwasser	SPME (PDMPs)	NPD o. MS	NG: 3...56 µg/l (Streuung 15%)	Lin. 50 ... 600 µg/l	1999
Prim., sek. u. tert. A.	Wasser	HS unter Zusatz von Potasche/KOH u. 0,05 M NH3	NPD	NG (sek. u. tert. A.): 0,2 µg/l (Streuung 15%)	RSD 0,6-6,4%	1999
Amine	Abwasser	D. mit Pentafluorbenzoyl-Cl. und SPME (PDMS, PBA)	NPD o. MS	NG (prim. A.): 10-3000 µg/l	PBA besser als PDMS	1996
Aliph. u. arom. Amine unges. N-Heterozyklen	Wasser	Direktinj. d. sauren Lsg.; Vorsäulenbg. (PoraPLOT Amines)	NPD	BG: 0,5 µM (Streuung 21 %)		1997
Prim. u. sek. aliph. A.	Abwasser	D. mit 2,4-Dinitrofluorbenzen o. Benzensulfonyl-Cl. Extr. in CH2Cl2	MS	sub-ppb-Bereich	beide mit vergleichbaren Ergebnissen	1997
Polare Analyten	Wasser	SPME	k.A.	unterer ppb-Bereich		1996
Amine u. org. Sren.	Meerwasser	Diff. durch Gasmembran (Konz.faktor 1000)	k.A.	20 nMl		1993
Aliph. Amine	Luft Regenwasser	Diff. durch Gasmembran	k.A.	pmol/l-Bereich	Quantif. v. MA, DMA, TMA, DEA, TEA	1992
Amine prim. u. sek. Amine (kein DMA?)	MW, MS Flusswasser	Mikrodiffusion durch Gasmembran über Benzoesulfonylchlorid als Sulfonamide, Extr. in CH2Cl2	NPD	ca. µg/l-Bereich	k.A.	1991
N-erh. org. Verbö. niedr. Molmasse freie Amine in Salzlsg.	AW (Treibstoffwerk) Wasser	gepackte Säulen	MS (SIM)	NG (S/N=3): 0,01...0,06 µg/l (W); 0,5 ... 3 µg/l (S)	WFR: FW: > 90%; S: 70-96%	1990
aliph. A.	Abwasser Flusswasser	D. mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzen in Dioxan zu wässr. Boraxlsg., Extr. in Benzen	k.A.	NG: 10 ng	+4,9%	1987
DMF, DMA	Wasser	keine	k.A.	NG: 10 ppb (f. d. meisten A.)	+2 % (bei 4 ppm)	1984
<b>Methode: Ionenchromatographie</b>						
Aliph. A.	k.A.	k.A.	LF	k.A.	Dodecylbenzonsulfonsäure, / Bis[2-ethylhexyl]-phosphonsäure-Zusätze untersucht	1998
prim. u. sek. aliph. A.	Wasser	keine	LF?	k.A.	Opt. d. Auflsg. durch ACN als Modifier	1997
Methylamine und NH3	W (EW, MW, SW)	FIGD (Flow inj. gas diffusion) unter EDTA-Zusatz	LF (Chem. Suppr.)	3-5 nM für Methylamine, 20-40 nM für NH3	Linearität bis 2000 nM, RSD 1-6% bei 1 µM	1995

**Spalte 1, 5, 6:** A: Amine; DMA: Dimethylformamid; EA: Ethylamin; MA: Methylamin; TMA: Trimethylamin  
**Spalte 2:** AW: Abwasser; EW: W. aus Meeremündungen; FW: Flusswasser; L: Luft; MS: Meerwasser; MS: Meeressediment; SW: Süßwasser; W: Wasser  
**Spalte 3:** AEOC: 2-(9-Anthryl)ethylchloroformiat; D: Derivatisierung; FMOc: 9-Fluorenylmethylchloroformiat; HS: Headspaceanalyse (Dampfphaseanalyse)  
 PBA: Polybutylacrylat, PDMS: Polydimethylsiloxan  
**Spalte 4:** LF: Leitfähigkeitsdetektor; MS: Massenspektrometer; NPD: Stickstoff-Phosphor-Detektor; SIM: Ionenselektive Detektion bei MS  
**Spalte 5:** BG: Bestimmungsgrenze; NG: Nachweisgrenze (entspricht engl. detection limit)  
 alle Spalten: k.A.: keine Angaben

Tabelle: Übersicht über die analytischen Methoden zur Bestimmung von Dimethylamin u.ä. Verbindungen, Teil 1: Gaschromatographie und Ionenchromatographie

Verbindungen	Matrix	Anreicherungs-technik	Detektion	Angaben zur Empfindlichkeit	Sonstiges	Jahr
1	2	3	4	5	6	7
<b>Methode: Flüssigchromatographie</b>						
Alph. A. u. NH3	Wasser	Vorstünderwanderung in Phenylthio-harnstoffe o. D. mit Phenylisothiocyanat / C-18-SPE	UV	NG: 0,2 µg/l (f. NH3) u. 0,3-0,5 µg/l (f. Amine) NG: DMA: 0,6 µg/l	Lin. 0,01-10 mg/l; WFR 97-100% (2 mg/l DMA: 100%) RSD 1,8-4,5%	1999
sek. alph. Amine	Wasser	FL-entf., SPE	Vis	NG 2-14 µg/l		1998
alph. u. alkyyl. A.	Wasser	FMOC-Cl und AEOC; FL-FL-Mikroextr. MTBE/Toluol	FL	BG: 0,05-0,25 µg/l NG (DMA): 0,06 µg/l	Verfahrens-RSD: < 5%; WFR 71-86 % (DMA: 80%)	1997
Ethandamine	Grundwasser	D. mit FMOC-Cl und AEOC / C-18-SPE	FL (255/310nm)	NG: 0,45 µmol/l (3,6 pmol); WFR 98,5 % +/- 4% (300 µg/l; n=9)	WFR 98,5 +/- 4%; keine Matrixinterferenzen	1996
DMA			CL	pmol/l (Nitrosamine) und fmol/l (sek. Amine); DMA 10,8 ng/l	WFR: 85% (DMA 100 +/- 2%)	1995
Nitrosamine u. sek. alph. A.	Grundwasser	SPE; Denitrosierung u. fluorigene D.; Det. durch Bis-(2-ethoxyphenyl)oxalat u. H2O2	FL	k.A.	Messg. d. Emission v. KFZ	1993
Alph. A. (C9 - C12) + Putrescin, Cadaverin	Ausatlgase	FMOC-Cl und AEOC	FL (UV)	k.A.	k.A.	1993
Amine, Aminosäure	Wasser	Np-Benzocotol-2-sulfonat (nach Blig. an fester Phase mg/l)	UV7	k.A.	k.A.	1992
MA u. DMA	Abwasser	D. mit Phenylisothiocyanat u. β-Toluol-sulfonylchlorid (pH 11,2)	UV7	k.A.	k.A.	1991
versch. Amine	?	keine	UV7	k.A.	0,1 M org. Amine als Modifier	1990
sek. alph. A.	?	D. mit Dimethylsulfid	FL (505/530nm)	NG: 1,1 µg/l (DMA); 3-9,5 l. and. Dialethylamine	Lin. 0,055-55 ng (DMA)	1989
versch. org. Verbindg.	Wasser	D. mit 1,3-disubst.-2(1H)-Pyridonen	FL	pmol-Bereich	u.a. Amine, Putrescin, Acetylcholin, Heptachlor	1989
<b>Sonstige Methoden</b>						
alph. A. (C1-C4; prim, sek., tert.) u. Alkanolamine	Wasser	SPE (SCX)	GEZ / Indr. UV	k.A.	Optimierung für große Anzahl von A.	1997
Alph. u. arom. A.	Umwelt	β-Ionisation	IMS	BG: 5 ppb		1996
Aliphatische Amine	Lebensmittel	Ionex-Paar-Blog. mit 1,2-Naphthochinon-β-sulfonat, on-line FL-FL-Mikroextr. in CHCl3	Fluoreszenz	k.A.	Gesamtgehaltsbestimmung	1995
kurzketige alph. A. und Alkanolamine	Wasser	ohne	GE / Indr. UV (214nm)	NG ca. 0,1 ppm (10 fmol in 10 nL)	Lin. 0,2-10 ppm auch anorg. Kationen	1992
Nitros-DMA und Benzol	Wasser	ohne	NMR	NG: 0,51 mg/l (Nitroso-DMA) NG: 25 µg/l (Benzol)		1992
sek. Amine	Wasser	fl. mit CS2 zu Dialkylthiocarbamaten (hoher pH, Triton X-100)	Fluoreszenz	k.A.	Nachweis v. Einzelverblg. in Mischungen	1991
Methylamine u. NH3	Fisch	Testlag. pH=10,8. mit Gasmembran Cu-Dithiocarbamat	ISE	k.A.	NW in Fisch	1989
DMA	Milchmilch, Blut, Wasser		?	k.A.	Nicht. Nitrat, Hämoglobin	1979
alph. A.	Wasser	D. mit NBD-Cl (7-CHlor-4-nitrobenzol-2-oxo-1,3-diol	UV 465 nm FL (454/522nm)	ca. 1 ng/l	D. schlecht im W., daher MTBE-Zusatz	1974

Spalte 1, 5, 6: A. Amine; DMA: Dimethylamin; DMF: Dimethylformamid; EA: Ethylamine; MA: Methylamine; TMA: Trimethylamine  
 Spalte 3: AEOC: 2-(9-Anthryl)ethylchloroformiat; D: Derivatisierung; FMOC: 9-Fluorenylmethylchloroformiat; HS: Headspaceanalyse (Dampfdruckanalyse)  
 PBA: Polybutylacrylat; PDMS: Polydimethylsiloxan; SP/MP: Festphasen(iso)kondensation; SZK: Ionenaustausch-Festphasenextraktion  
 Spalte 4: CL: Chemolumineszenz; CZE: Kapillarelektrophorese; DAD: Diodienarraydetektor; DM: Diolenarraydetektor; FL: Fluoreszenz; IMS: Ionemobilitätspektroskopie; ISE: Ionensensitive Elektrode;  
 NMR: Kernmagnetische-Resonanz-Detektor  
 Spalte 5: BG: Bestimmungsgrenze; NG: Nachweisgrenze (entspricht engl. detection limit)  
 alle Spalten: k.A.: keine Angaben

Tabelle: Übersicht über die analytischen Methoden zur Bestimmung von Dimethylamin u.ä. Verbindungen, Teil 2: Flüssigchromatographie und sonstige Methoden

## **Anlage 3**

### **Abbauwege des Hexogens (RDX)**



## **Anlage 4**

### **Angaben der an der Vergleichsuntersuchung beteiligten Labore zum Verfahren der DMA-Bestimmung**

Kriterium	Angaben zur Analyse von Dimethylamin (DMA)
Analysenverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Wasserprobe wird mit <math>\text{Cu}^{2+}</math> und <math>\text{CS}_2</math> in einen Kupferdithiocarbamat-Komplex umgesetzt</li> <li>- Extraktion in Toluol</li> <li>- fotometrische Analyse</li> </ul>
Anwendungsbereich	0,2 mg/l bis 2 mg/l (kann durch Anreicherung nach unten erweitert werden)
Bestimmungsgrenze	79 $\mu\text{g/l}$ (kann durch Anreicherung gesenkt werden um Faktor 5-10)
Verfahrensstandardabweichung	1,73 % (Kalibrierung)
Welche anderen Verbindungen werden noch erfasst?	sekundäre Amine
Art der Konservierung	Ansäuern mit $\text{HNO}_3$ auf pH-Wert $\approx 1$
festgestellte Störungen	primäre und sekundäre Amine (keine Störung durch Ammonium)
bisher analysierte Matrices	Grund- und Oberflächenwasser sowie Abwasser
Massnahmen der Qualitätssicherung	Blindwertkontrolle, Wiederfindungsraten
Ist die Methode akkreditiert?	nein
Zahl der Analysen 1999	150-200
Zahl der Analysen 2000	150-200

**Labor 1**

Kriterium	Angaben zur Analyse von Dimethylamin (DMA)
Analysenverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ansäuern (schwach sauer), einengen</li> <li>- Umsetzung mit Sangers Reagenz (Dinitrofluorbenzollösung)</li> <li>- Extraktion in Chloroform</li> <li>- fotometrische Messung</li> </ul>
Anwendungsbereich	0 bis 7 mg/l
Bestimmungsgrenze	100 µg/l
Verfahrensstandardabweichung	k.A.
Weiche anderen Verbindungen werden noch erfasst?	k.A.
Art der Konservierung	keine, da Analyse innerhalb 24 h
festgestellte Störungen	k.A.
bisher analysierte Matrices	Wasser, Boden, Luft, Klärschlamm-Filtrat sowie Dimethylformamid
Massnahmen der Qualitätssicherung	interne Audits
Ist die Methode akkreditiert?	nein
Zahl der Analysen 1999	200
Zahl der Analysen 2000	150
k.A. ... keine Angaben	

Labor 2

Kriterium	Angaben zur Analyse von Dimethylamin (DMA)
Analysenverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 500 ml Probe mit NaOH auf pH 12; Zugabe des internen Standards (1-Hexylamin)</li> <li>- Zugabe von 1,5 mg FMOC-Cl, 10 min stark röhren, nochmals Zugabe von 1,5 mg FMOC-Cl und 10 min stark röhren</li> <li>- Zugabe von 5 ml NH<sub>3</sub>-Lösung (2,5 % v/v) in 60 ml MTBE/Toluol (2:1), 20 min stark röhren</li> <li>- organische Phase abtrennen, zur Trockne einengen im Rotationsverdampfer</li> <li>- Rückstand in 1,0 ml Acetonitril aufnehmen, im Vial 1:5 verdünnen</li> <li>- Analyse durch HPLC/Fluoreszenzdetektor</li> </ul>
Anwendungsbereich	polare organische Stickstoffverbindungen in Grund-, Trink- und Oberflächenwasser sowie in Abwässern im Bereich zwischen Bestimmungsgrenze und ca. 1 µg/l (unverdünnte Probe)
Bestimmungsgrenze (BG)	0,07 µg/l (Dimethylamin)
Verfahrensstandardabweichung	DMA: 2,1 %
Welche anderen Verbindungen werden noch erfasst? (mit BG)	Die Verfahrensstandardabweichungen für die unten angegebenen Verbindungen liegen zwischen 1,2 und 8,0 %. 0,05 µg/l: Methylamin, Ethylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperidin, Morphinol, Piperazin 0,10 µg/l: Diethanolamin, Ethylendiamin 0,15 µg/l: Diethylamin, 1-Propylamin, 1-Butylamin, Cyclohexylamin
Art der Konservierung	Vorlegen von Kupfersulfat in die Probenahmegefäße, Filtration und pH-Einstellung (pH 12) nach Probeneingang ins Labor
festgestellte Störungen	hauptsächlich durch Blindwerte der untersuchten Substanzen in Reagenzien und Chemikalien; bei unzureichender Konservierung sind einige Substanzen matrixabhängig schnell biologisch abbaubar
bisher analysierte Matrices	Grund-, Trink- und Oberflächenwasser, Abwässern, Boden und Phytoplankton (Algen) nach Aufschluss
Massnahmen der Qualitätssicherung	Mittelwertkontrollkarten (für die Kalibrierung des Gesamtverfahrens); messtüchtig eine Probe; Ergebnisse aller Messungen werden mittels EDV erfasst, ausgewertet und gespeichert
Ist die Methode akkreditiert?	ja, durch DVGW-Zertifizierungsstelle auf Basis der Prüfgrundlage VP 800 „Anforderungen an das Qualitätsmanagement von Wasserlaboratorien)
Zahl der Analysen 1999	600
Zahl der Analysen 2000	350

Labor 3

Kriterium	Angaben zur Analyse von Dimethylamin (DMA)
Analysenverfahren	in Anlehnung an VDI 2467, Bl. 2 Teil 2; <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ansäuern mit HCl, eindampfen am Rotationsverdampfer bis zur Trockne</li> <li>- Zugabe von 500 µl Wasser, 500 µl NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, 200 µl Dinitrofluorbenzollösung</li> <li>- Reaktion über Nacht oder 1 h im Wasserbad bei 60 °C</li> <li>- HPLC-Messung</li> </ul>
Anwendungsbereich	von 0,5 µg/l bis 100 µg/l
Bestimmungsgrenze	0,5 µg/l
Verfahrensstandardabweichung	20-30 %
Welche anderen Verbindungen werden noch erfasst?	Methylamin, Diethylamin, 1-Propylamin, 2-Propylamin, 1-Butylamin, 2-Butylamin, 1-Pentylamin, 1-Hexylamin
Art der Konservierung	Ansäuern mit HCl
festgestellte Störungen	bisher keine
bisher analysierte Matrices	Absorptionslösungen (Luftanalysen)
Massnahmen der Qualitätssicherung	Rekalibrierung bei jeder Serie
Ist die Methode akkreditiert?	nein
Zahl der Analysen 1999	ca. 15
Zahl der Analysen 2000	ca. 15

Labor 4