



Eine deutsche Expedition von Wissenschaftlern besteigt über den Polen-Gletscher die Ostseite des Cerro Aconcagua, den mit rund 6960 Metern höchsten Berg Amerikas. Ziel der Forscher ist es, in Höhen über 6000 Metern Schneeproben zu nehmen, um über den Verbleib luftgetragener Schadstoffe auf der südlichen Hemisphäre Auskunft zu erhalten.

Umweltanalytik

Spurensuche in eisigen Höhen

Ein Expertenteam, darunter Wissenschaftler des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung (UFZ) in Leipzig, hat im Schnee der Anden in über 6000 Metern Höhe polychlorierte Biphenyle (PCBs) nachgewiesen. Während die GC/MS-Analyse im Labor vergleichsweise unkompliziert verlief, bereiteten Fragen nach der erforderlichen Probenmenge und der geeigneten Extraktionstechnik Kopfzerbrechen. Die Lösung fanden die Wissenschaftler schließlich in der hochsensitiven StirBarSorbitiveExtraction (SBSE).

Schnee ist schon ein faszinierender Stoff. Nicht nur in den Augen eines Kindes, das mit seinem Schlitten zum Rodeln an den Hang drängt. Auch Wissenschaftler, die sich für den Verbleib persistenter organischer Verbindungen (POPs) in der Umwelt interessieren, können offenkundig eine Schwäche für Schnee entwickeln: Spanische, chilenische und deutsche Wissenschaftler, darunter Experten des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung (UFZ) in Leipzig, unternahmen eine Expedition nach Südamerika, genauer gesagt in die Anden ins ewige Eis des Cerro Aconcagua, den mit 6962 Metern höchsten Berg Nord- und Südamerikas. Ziel der Expedi-

tion war es, anhand der Analyse von Schnee tiefer gehende Auskünfte über Vorkommen und Verbleib polychlorierter Biphenyle auf der südlichen Erdhalbkugel zu erhalten.

PCBs in den Anden

Polychlorierte Biphenyle (PCBs) zählen wie einige Pflanzenschutzmittel und Industriechemikalien sowie bestimmte Nebenprodukte von Verbrennungsprozessen zu den zwölf als „dreckiges Dutzend“ bezeichneten organischen Giftstoffen, deren Verwendung beziehungsweise Eintrag in die Umwelt am 22. Mai 2001



Polychlorierte Biphenyle (PCBs)

Bei den PCBs handelt es sich um eine Stoffgruppe schwer abbaubarer chlorierter aromatischer Verbindungen, die sich in 209 Einzelkomponenten, sogenannte Kongenere, unterteilen. Das chemische Grundgerüst der PCBs bilden zwei gegeneinander frei drehbare Phenylringe. Die allgemeine chemische Formel für PCBs lautet $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$, wobei n die Anzahl der Chloratome (1-10) angibt. International durchgesetzt hat sich die Nomenklatur der PCBs nach Ballschmitz, nach der alle 209 Kongenere durchnummeriert werden. Die Reihenfolge wird einerseits durch die Anzahl der Chloratome im Molekül, andererseits innerhalb der Gruppe mit gleicher Anzahl Chloratome durch die Stellung der Chloratome festge-

legt. Aufgrund ihrer Resistenz gegenüber photolytischer, biologischer und chemischer Zersetzung sind PCBs und polychlorierte Terphenyle ubiquitär. Sie reichern sich in der Nahrungskette an und können zu erheblichen Gesundheits- und Umweltschäden führen. Im Brandfall können aus polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen toxische chlorierte Dibenzofurane entstehen. PCBs gehören zur Gruppe der „Persistent Organic Pollutants“ (POPs), die von der Umweltbehörde der Vereinten Nationen als besonders gefährliche Industriechemikalien eingestuft wurden. In der Bundesrepublik Deutschland werden diese Stoffe seit 1983 nicht mehr produziert.

was 6000 Meter über dem Meeresspiegel der Fall ist. Dort dürfte eine Analyse des eisigen Niederschlags wohl zuverlässig Auskunft geben über Art, Menge und Verbleib luftgetragener POPs in der Atmosphäre, spekulierten die Wissenschaftler.

Dass sich persistente organische Chemikalien wie PCBs und Organochlorpestizide vorzugsweise in kalten Regionen

ablageren und anreichern, gilt als erwiesen, schreiben Quiroz et al. in den *Environmental Chemistry Letters* (2009, 7: 283–288). Untersuchungen über die PCB-Gehalte in Schnee aus arktischen und Hochgebirgsregionen Europas und Kanadas offenbarten ferner den großräumigen atmosphärischen Transport (LRAT) der Schadstoffe im regionalen wie im globalen Maßstab.

durch die Stockholmer Konvention weltweit verboten wurden. PCBs kamen bis in die 1980er Jahre vor allem zur Kühlung von Transformatoren und Kondensatoren sowie als Hydraulikflüssigkeit und Weichmacher zum Einsatz.

Hauptgründe für das strikte Verbot sind ihre Persistenz sowie ihre gesundheitsschädliche und erbgutschädigende Wirkung. PCBs reichern sich im Fettgewebe an und gelangen über die Nahrungskette in den menschlichen Organismus. Um die Belastung der Umwelt mit PCBs einschätzen und beurteilen zu können, bedarf es der chemischen Analyse von Umweltproben. Sie kann Anhaltspunkte liefern, ob und inwieweit die Auflagen der internationalen Gemeinschaft greifen und eingehalten wurden.

Aber zu diesem Zweck gleich mit Sack und Pack zu den Gletschern der Zentralanden ins südamerikanische Hochgebirge aufbrechen? Wissenschaftler sind sich einig: Aufgrund der hohen Porosität und der damit verbundenen großen spezifischen Oberfläche von Eiskristallen waschen Schneeflocken Schadstoffe besser aus der Luft als Regentropfen. Vorausgesetzt, die Umgebungstemperatur garantiert dauerhaft gute Schneebedingungen,



TDSA/TDS-GC/MS-System des UFZ zur automatisierten Desorption und Analyse von 20 Twistern.
Für die automatisierte Analyse von bis zu 196 Twistern empfiehlt sich die ThermalDesorptionUnit (TDU) in Verbindung mit dem MultiPurposeSampler (MPS).



Hermann von Helmholtz
(Quelle: Wikipedia)

Helmholtz- Zentrum

für Umweltforschung (UFZ)

Im UFZ erforschen Wissenschaftler die Ursachen und Folgen der weit reichenden Veränderungen der Umwelt. Sie befassen sich mit Wasserressourcen, biologischer Vielfalt, den Folgen des Klimawandels und Anpassungsmöglichkeiten, Umwelt- und Biotechnologien, Bioenergie, dem Verhalten von Chemikalien in der Umwelt, ihrer Wirkung auf die Gesundheit, Modellierung und sozialwissenschaftlichen Fragestellungen. Ihr Leitmotiv: Forschung dient der nachhaltigen Nutzung natürlicher Ressourcen und hilft, diese Lebensgrundlagen unter dem Einfluss des globalen Wandels langfristig zu sichern. Das UFZ beschäftigt an den Standorten Leipzig, Halle und Magdeburg 900 Mitarbeiter. Es wird vom Bund sowie von Sachsen und Sachsen-Anhalt finanziert. Die Helmholtz-Gemeinschaft leistet Beiträge zur Lösung großer und drängender Fragen von Gesellschaft, Wissenschaft und Wirtschaft durch wissenschaftliche Spitzenleistungen in sechs Forschungsbereichen: Energie, Erde und Umwelt, Gesundheit, Schlüsseltechnologien, Struktur der Materie, Verkehr und Weltraum. Die Helmholtz-Gemeinschaft ist mit fast 28.000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in 16 Forschungszentren und einem Jahresetat von rund 2,8 Milliarden Euro die größte Wissenschaftsorganisation Deutschlands. Ihre Arbeit steht in der Tradition des Naturforschers Hermann von Helmholtz (1821-1894, oben im Bild).

Und auch in den Anden habe man bereits PCBs in Schnee und verschiedenen festen, flüssigen und gasförmigen Matrices nachweisen können.

Einflussfaktor Hochgebirge

Roberto Quiroz und Kollegen entdeckten im Schnee der Anden vor allem besonders langlebige Verbindungen wie Hexachlorbiphenyl (PCB 138) und Heptachlorbiphenyl (PCB 180). Offenkundig bilden Gebirgsketten wie die Anden „eine natürliche Barriere für langlebige organische Schadstoffe, die über die Atmosphäre weltweit verbreitet werden“, schreiben die Forscher des IIQAB Barcelona, des UFZ Leipzig und der Universidad de Concepción in Chile. Sie kommen zu dem Schluss, man müsse der Rolle, die den Gebirgen bei der Ausbreitung von Schadstoffen zukomme, und den damit verbundenen Risiken mehr Bedeutung beimessen und die zugrunde liegenden Prozesse genauer untersuchen. Auch Schweizer Wissenschaftler hätten vergleichbare Umweltgifte in Gletscherseen der Alpen nachgewiesen und auf mögliche Gefahren für die Trinkwasserversorgung hingewiesen.

Weil Gebirgsregionen oft nur schwer zugänglich sind, wird die Untersuchung einer potenziellen Umweltverschmutzung in hohen Lagen zu einer enormen Herausforderung, unter Umständen sogar zum lebensbedrohlichen Abenteuer. Erschwerend komme hinzu, dass die zu erwartenden Schadstoffkonzentrationen oft nur in sehr geringen Konzentrationen in der Umwelt vorlägen, sodass große Probemengen herbeigeschafft werden müssten, um die Nachweisgrenze zu erreichen, schreiben Quiroz et al. Für das internationale Expertenteam stand vor seiner Expedition in die Anden

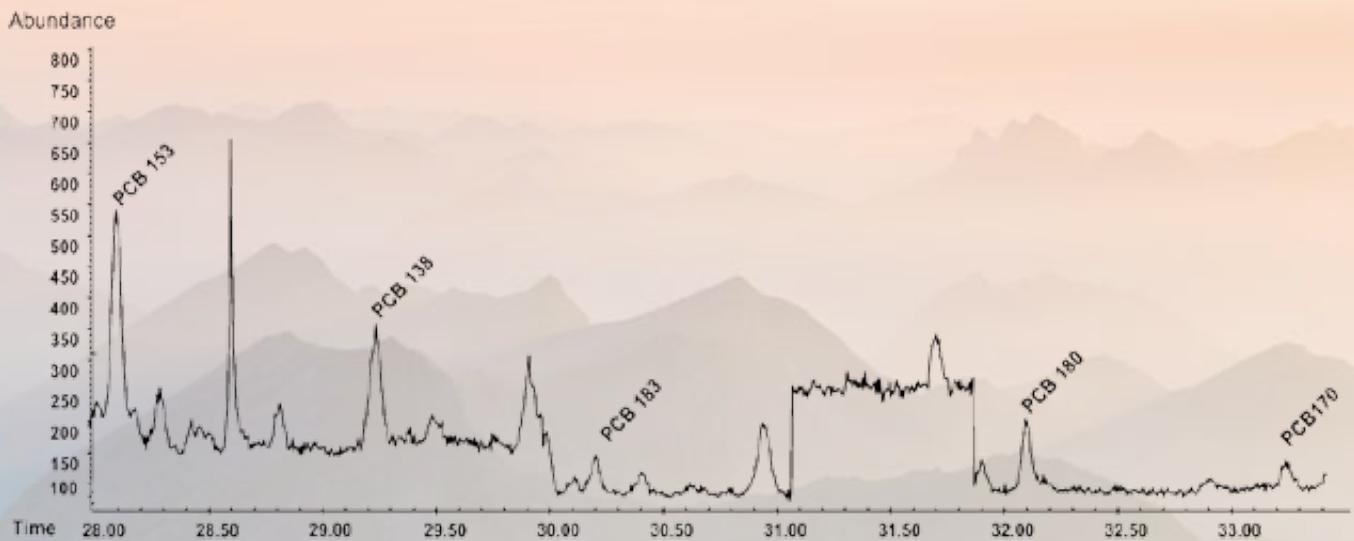
daher die Frage im Raum, ob und wie sich auch mit kleinen, leicht handhab- und tragbaren Probemengen später im Labor eindeutige und aussagekräftige Resultate erzielen lassen.

Auf die Extraktionstechnik kommt es an

Die Lösung fanden die Wissenschaftler in der StirBarSorbptiveExtraction (SBSE) mit dem GERSTEL-Twister. Hierbei handelt es sich um ein spezielles patentiertes Rührstäbchen für Magnetrührer, das mit einer mehrere Millimeter dicken Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) ummantelt ist und organische Verbindungen um bis zu 1000-fach sensitiver anreichert als beispielsweise eine SPME-Faser. Die Handhabung ist ebenso einfach wie genial: Die Sorption der Analyten in den PDMS-Mantel erfolgt, während der Twis-



Der GERSTEL-Twister ist leicht und einfach zu handhaben: Zur sensitiven Analyse der PCB genügen 40 mL Probe. Eine wichtige Tatsache, vor allem in 6000 Meter Höhe, wo jedes Gramm zählt, das nicht im Gepäck mitgeführt werden muss. Zur thermischen Desorption und Analyse der Analyten wird der Twister in einen Glasliner überführt.



Chromatogramm einer auf 6200 Meter Höhe entnommenen Schneeprobe: Der Nachweis von PCB auf dem höchsten Punkt der Anden ist ein Beleg für den atmosphärischen Transport (engl. Long-range atmospheric transport, LRAT) und die Ablagerungsprozesse persistenter Schadstoffe auf der südlichen Hemisphäre.

ter die Probe durchmischt. Anschließend wird das Rührstäbchen der Probe entnommen, trockengetupft und in der Thermal-DesorptionUnit (TDU) in Verbindung mit dem MultiPurposeSampler (MPS) beziehungsweise im ThermalDesorptionSystem (TDS-A/TDS) automatisiert desorbiert. Trennung und Quantifizierung der angereicherten Analyten erfolgen in bewährter Manier sensitiv und sicher mittels GC/MS.

„Während bei konventionellen Extraktionsverfahren mindestens einige Liter Schnee benötigt werden, genügen bei der von uns verwendeten lösungsmittelfreien Methode Mengen von nur 40 Milliliter“, erklärt Dr. Peter Popp vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) in Leipzig den Mehrwert der SBSE mit dem GERSTEL-Twister; das UFZ war für die Analyse der Schneeproben zuständig. „Bei Expeditionen in die Gipfelregionen der Hochgebirge zählt jedes Gramm. Wir hätten niemals pro Probe 40 Liter Schnee transportieren können. Deshalb waren wir sehr froh, dass für die Analyse in Leipzig schon 40 Milliliter pro Probe ausreichen“, ergänzt Roberto Quiroz vom spanischen Forschungsinstitut für Umweltchemie, IIQAB.

Probennahme in eisigen Höhen, Analyse im UFZ in Leipzig

Quiroz gehörte zu der Seilschaft, die anno 2003 Schneeproben in 3500, 4300, 5000, 5800 und 6200 Meter Höhe auf der Ostseite des Aconcagua nahm. Sie wurden in 100-mL-Braunglasflaschen gefüllt und bis zur Analyse bei -20 °C gelagert. Im Labor ließ man den Schnee bei Raumtemperatur schmelzen. 40 mL Schneewasser wurden mit 10 mL Methanol versetzt und in einem 100-mL-Erlenmeyerkolben für die

Dauer von vier Stunden mit einem Twister durchmischt, wobei sich die in der Probe enthaltenen PCBs im PDMS-Mantel des Rührstäbchens anreicherten. Anschließend wurde der Twister mit einer Pinzette der Probe entnommen, trockengetupft und in ein leeres Thermodesorptionsröhrchen (Glasliner) überführt.

Ultraniedrige Nachweisgrenzen und überraschende Resultate

Die Thermodesorption der Twister erfolgte in einem TDS (in Verbindung mit einem TDS-A-Probengeber) bei 250 °C für die Dauer von 10 Minuten; für einen hohen Probendurchsatz eignet sich in besonderer Weise die GERSTEL-ThermalDesorption Unit (TDU) in Verbindung mit dem GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS). Mit Helium als Trägergas (100 mL/min) wurden die Analyten auf das KaltAufgabeSystem (KAS) überführt und bei -20 °C cryofokussiert.

Für die Analyse kam eine GC/MS-Kombination von Agilent Technologies (GC 6980/MS 5973) zum Einsatz.

Das KAS wurde mit 12 °C/s auf 250 °C aufgeheizt, der Injektor splitlos mit einer Splitloszeit von 2 min betrieben. Die Trennung erfolgte auf einer Kapillarsäule Agilent HP-5-MS (30 m, 0,25 mm, Schichtdicke 0,25 µm) mit folgendem Temperaturprogramm: 70 °C, 2 min isotherm, mit 15 °C/min auf 180 °C und 10 min gehalten, mit 5 °C/min auf 280 °C aufgeheizt und 10 min gehalten.

Die Detektion der Analyten erfolgte im SIM-Modus mit zwei charakteristischen Ionen.

Das UFZ-Analyseteam um Dr. Peter Popp untersuchte die Schneeproben auf insgesamt 25 PCBs. Die SBSE-TDS-GC/

MS-Methode ermöglichte im Schnitt eine Wiederfindung zwischen 85 und 93 Prozent, die Detektionsgrenze lag bei 0,02 ng/L. Die Wissenschaftler wiesen in den Schneeproben des Aconcagua insbesondere die persistenten PCB-Kongenerne 138 und 180 nach, allerdings in einer Konzentration von unter einem halben Nanogramm pro Liter, was einem relativ niedrigen Wert entspricht im Vergleich zu denen, die in anderen Gebirgen und kalten Regionen der Erde gemessen wurden. Das Ergebnis lasse darauf schließen, dass die Verschmutzung auf der Südhalbkugel geringer ausgeprägt sei als auf der Nordhalbkugel, urteilen Quiroz et al.

Der Nachweis von PCBs im Schnee am Gipfel des Aconcagua zeige jedoch deutlich, dass diese Verbindungen über die Atmosphäre in die Anden transportiert werden und sich dort ablagern. Die Forschungsergebnisse sind auch vor dem Hintergrund des Klimawandels von Bedeutung: „Der Rückgang der Gletscher könnte dazu führen, dass die im Gletscherschnee abgelagerten Schadstoffe mit dem Schmelzwasser nach unten transportiert werden“, befürchtet Roberto Quiroz. Und nicht allein in Südamerika spielt das Wasser aus den Gletschern eine große Rolle bei der Bewässerung der Landwirtschaft oder als Trinkwasserreservoir.

Literatur

Quiroz, R., Popp, P., Barra, R. (2009): „Analysis of PCB levels in snow from the Aconcagua Mountain (Southern Andes) using the stir bar sorptive extraction.“ Environmental Chemistry Letters 7 (3), 283-288