

# Auf den Geruch gekommen: Off-Flavors am Wasserhahn anreichern

Ein Team französischer Wissenschaftler um David Benanou hat auf Basis der lösemittelfreien Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) einen neuartigen Passivsammler entwickelt und patentieren lassen, mit dem sich Geruchsverursacher im Trinkwasser unmittelbar am Wasserhahn unter Alltagsbedingungen anreichern lassen. Thermische Extraktion, Identifikation und Qualifikation der passiv angereicherten Off-Flavor-Verbindungen erfolgen automatisiert mittels Thermodesorptions-GC/MS unter Einsatz des GERSTEL-ThermalDesorptionSystem (TDS).

**D**er klassische Vorführeffekt: Seit geraumer Zeit schmeckt oder riecht das Leitungswasser medizinisch-chlorig, chemisch, muffig-modrig oder erdig, doch kaum wird eine Probe gezogen, um den Sachverhalt näher zu untersuchen, lässt sich weder ein schlechter Geruch noch ein Fehlgeschmack feststellen. Ausweg aus diesem Dilemma bietet nur die auf Dauer ausgerichtete, echte passive Probenahme. Die war bislang unmöglich – in Ermangelung geeigneter Techniken.

Für Abhilfe sorgen David Benanou, Christophe Tondelier und Thomas Thouvenot von der Veolia Environnement in Paris; das Unternehmen zählt zu den größten Wasserversorgern weltweit. Im *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 2854–2859 berichten die Forscher, wie sie auf Basis der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) einen patentierten Passivsammler entwickelt haben, mit dem sich Geruchsverursacher (Off-Flavor-Verbindungen) unmittelbar am Wasserhahn des Verbrauchers anreichern lassen. Identifizierung und Quantifizierung der extrahierten Verbindungen erfolgen anschließend vollständig automatisiert mittels Thermodesorptions-Gaschromatographie und massenselektiver Detektion (TD-GC/MS).

## Fehlgeruch und Fehlgeschmack auf der Spur

Gustatorische Parameter wie Geschmack und Geruch spielen für Trinkwasserversorger eine wichtige Rolle.

„Der Verbraucher bewertet die organoleptische (sensorische) Qualität seines Trinkwassers unmittelbar während der Verkostung, und ein schlechter Geruch oder Geschmack wird irrtümlicherweise mit gesundheitlichen Gefahren in Verbindung gebracht“, nennt David Benanou den Grund. Trinkwasserfirmen sind daher bemüht, die Quellen von beeinträchtigenden Geruchs- oder Geschmacksverbindungen zu identifizieren und Maßnahmen zu ergreifen beziehungsweise Empfehlungen auszusprechen, mit denen sie sich abstellen lassen.

Die Belastung des Trinkwassers mit Off-Flavor-Verbindungen, zu denen unter anderen Geosmin, 2-Methylisoborneol oder 2,4,6-Trichloranisol zählen, lässt sich nicht per se auf eine Ursache zurückführen. Sie können natürlicherweise unmittelbar der Quelle entstammen, aus der das Rohwasser geschöpft und zu Trinkwasser weiterverarbeitet wird. Denkbar und möglich sind Eintragungen über Kontamination durch Algen, Abwässer und Leckagen. Belastungen entstehen jedoch ebenso durch mikrobielle Aktivität im weitverbreiteten Wasserverteilungsnetz wie un-

mittelbar in der überschaubaren Hausinstallation.

„In den meisten Fällen genügt bereits eine Konzentration der gelösten Bestandteile im Sub-Nanogramm-pro-Liter-Bereich (ng/L = ppt), um Geruchs- und Geschmacksrezeptoren zu malträtieren“, konstatiert Christophe Tondelier. Dieser Sachverhalt mache die Identifizierung und Quantifizierung der Off-Flavor-Verbindung jedoch diffizil: „In der Regel stoßen konventionelle Methoden und Verfahren schnell an ihre Nachweisgrenzen“, weiß der Wasserexperte. Etabliert habe sich zur Analyse von Off-Flavor-Verbindungen insbesondere die Kapillargaschromatographie, was mit der flüchtigen Natur der Analyten zusammenhänge, in Verbindung mit der massenselektive (MSD) sowie der sensorischen Bewertung mittels eines olfaktorischen Detektors wie dem Ofactory Detection-Port (ODP)

ARISTOT-Zylinder: In die Bohrungen werden die GERSTEL-Twister eingelassen und der Raum wird mittels Drehverschluss, der über eine für Wasser-auslassetypische Düse verfügt, gedeckelt. Der Wasserhahn lässt sich unter Anschluss eines ARISTOT-Systems in gewohnter Weise ohne jede Einschränkung nutzen.



ARISTOT, montiert an einem Wasserhahn.



Klein, aber oho: der GERSTEL-Twister für die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE).

von GERSTEL: „Die GC verfügt über eine hohe Trennleistung; MSD und ODP verfügen über die erforderliche Empfindlichkeit“, sagt David Benanou.

### Auf Art und Effizienz der Anreicherung kommt es an

Vor der Analyse sind jedoch Probenvorbereitungstechniken unabdingbar, um der Off-Flavor-Verbindungen habhaft zu werden: Sie müssen angereichert und aufkonzentriert werden, um hinreichend genau bestimmt werden zu können.

Als gängig und in der Anwendung weit verbreitet erweist sich die so

genannte Closed-Loop-Stripping-Analysis (CLSA), bei der die Extraktion der Analyten unter Einsatz von Aktivkohle oder ähnlichen Adsorbentien in einem zirkulierenden Gasstrom erfolgt. Üblich ist auch die Headspace-SPME: Eine mit Sorbensmaterial beschichtete Faser wird mittels einer Spritze in den Dampfraum des Vials oberhalb der Probe eingeführt. Unter Einfluss von Wärme treten die flüchtigen Verbindungen in die Gasphase über und reichern sich auf der Faser an. In einem geeigneten Injektor erfolgt die thermische Extraktion und die Analyten lassen sich mittels GC/MS bestimmen.

Zunehmend zum Mittel der Wahl zwecks Anreicherung organischer Verbindungen aus wässrigen Matrices hat sich in den zurückliegenden Jahren die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) entwickelt. Bei der SBSE kommt der so genannte GERSTEL-Twister zum Einsatz, dessen Handhabung denkbar einfach ist und ohne aufwändige manuelle Probenvorbereitungsschritte und organische Lösemittel auskommt.

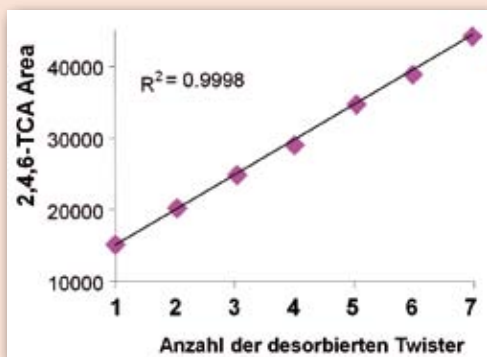
Beim Twister handelt es sich, vereinfacht gesagt, um ein Rührstäbchen für Magnetrührer, das mit Polydimethylsiloxan (PDMS) als Sorptionsmedium ummantelt ist. Klassischerweise reichern sich die organischen Inhaltsstoffe aktiv im PDMS-Mantel an, sobald der Twister die wässrige Probe durchmischt. Das Rührstäbchen wird entnommen, trockengetupft, manuell oder automatisiert in der GERSTEL-ThermalDesorption-Unit (TDU) oder dem ThermalDesorptionSystem (GERSTEL-TDS) thermisch desorbiert, von wo aus die Analyten tem-

peraturprogrammiert auf die Säule des GCs überführt werden.

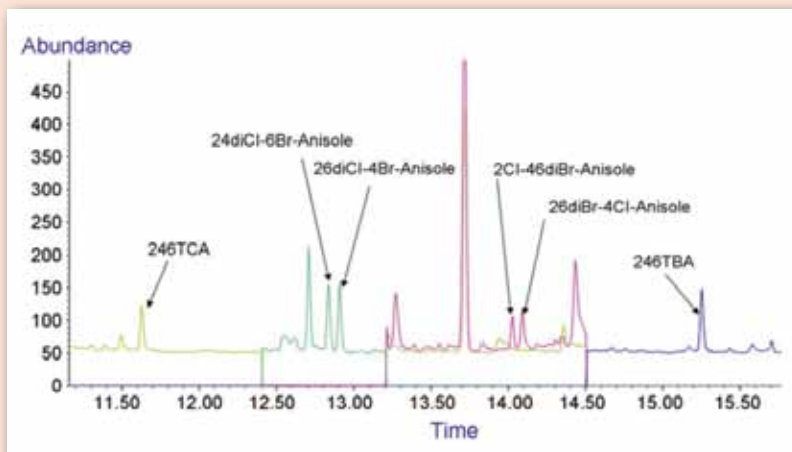
„Wie die Erfahrung zeigt, erweist sich die SBSE als attraktive Alternative zu den konventionellen Strippingmethoden und zur SPME“, sagt Christophe Tondelier. Die SBSE arbeite mit der gleichen PDMS-Phase wie die SPME-Fasern, allerdings verfüge der Twister aufgrund des größeren PDMS-Volumens über eine höhere Sorptionskapazität: Der Anreicherungsfaktor ist größer, was sich positiv auf die Quantifizierung vor allem starker polarer Verbindungen auswirkt. „Die SBSE ist eine unvergleichlich effektive Technik, um organische Verbindungen aus wässrigen Matrices zu extrahieren und anzureichern und sie anschließend sicher und zuverlässig zu bestimmen“, betont der Wissenschaftler.

### Echter Passivsammler zur Leitungswasserbeobachtung

Während für das Veolia-Team aus der Forschungs- und Entwicklungsabteilung Einigkeit über die Extraktions- und Analysetechnik bestand, erwies sich die Entwicklung eines echten passiven Probennehmers im vorliegenden Fall als regelrechte Denksportaufgabe: Die optische Anmutung sollte ansprechend sein und sich unauffällig in Bad und Küche integrieren lassen. Wichtiger aber sei die Frage gewesen, wie sich der Passivsammler am Wasserhahn in den Wasserweg schalten ließ, also zeitlich befristet als neuer Wasseraustritt dienen konnte, ohne die üblichen Durchflussbedingungen sowie die gewohnte



Mehrere Rührstäbchen wurden nach der Multischussmethode analysiert; die Ergebnisse wurden verglichen mit der klassischen Methode, die im Desorbieren eines einzelnen Rührstäbchens besteht. Die Rührstäbchen wurden mit 2,4,6-TCA zu 2 ng/L beladen. Die 2,4,6-TCA-Peakflächen wurden als Funktion der Zahl der Rührstäbchen geplottet. Die Regressionsgerade passte hervorragend, mit einem Korrelationskoeffizienten nahe 1. Dies zeige, sagt David Benanou, dass sich die Multischussmethode verwenden lässt, um mehr als ein Rührstäbchen in einem einzelnen Lauf zu analysieren und so die Sensitivität zu erhöhen.



Die Anwendbarkeit von ARISTOT wurde mit einer Probe aus dem Wasserhahn gezeigt, die (kontinuierlich) mit einer Mischung aus Halogenanisolen zu 200 pg/L versetzt wurde. Die Probenahme erfolgte über 15 min, für die Thermodesorption wurden zwei Rührstäbchen verwendet. Die Aufzeichnung des Chromatogramms erfolgte im SIM-Modus. Erreicht lassen sich Detektionslimits im niedrigen ppq-Bereich (pg/L).



Um die einfache Handhabung des ARISTOT-Systems zu demonstrieren, hat Veolia einen Animationsfilm in englischer Sprache erstellt, in dem „Professor Benanou“ mithilfe eines kleinen Assistenten den Einsatz sowie die Funktionsweise des GERSTEL-Twisters in der Wasseranalytik erklärt. Link zum Film über [www.gerstel.de](http://www.gerstel.de).

Handhabung der Wasserentnahme zu beeinträchtigen oder gar zu verfälschen.

Mutter Natur lieferte schließlich die Vorlage für den patentierten Passivsammler ARISTOT (Advanced Relevant Investigation Sampler for Taste & Odor at Tap). Inspiriert durch die Blütenblätter von Gänseblümchen wurden in einen 40 Millimeter langen Zylinder aus inertem Stahl (um Kontaminationen oder Reaktionen der Wasserinhaltsstoffe mit dem verwendeten Material zu unterbinden) sieben Bohrungen von 3 mm Durchmesser und 30 mm Länge vorgenommen, die letztlich die Twister beinhalten sollten. „Bei genauer Betrachtung der kaschierten Details gleicht ARISTOT dem Zylinder eines Trommelrevolvers, nur dass darin keine Patronen stecken, sondern sieben mit PDMS ummantelte GERSTEL-Twister als Extraktionsmedium, die durch ein Sieb in der Düse an Ort und Stelle gehalten werden“, sagt der Strömungsexperte Thomas Thouvenot und fügt an, dass sieben Positionen gewählt wurden, um beste Durchflussbedingungen zu schaffen und die Austauschfläche zwischen Wasser und PDMS zu optimieren.

### ARISTOT auf dem Prüfstand: Nur Versuch macht klug

Jede Innovation ist nur so gut, wie sie sich in der Praxis bewährt. Ob und inwieweit sich der neue Passivsammler als alltagstauglich erweist, musste zunächst in kleinem Maßstab überprüft werden. Die Wissenschaftler entwickelten eine Pilotanlage, mit der sich die Gewohnheiten der Verbraucher, die auf Grundlage eines Fragebogens ermittelt wurden, simulieren ließen. Ferner wurde mittels Computermodellen eine Mischkammer konstruiert, die eine optimale hydrodynamische Vermischung des Kranwassers mit einer definierten Menge einer Mischung relevanter Off-Flavor-Komponenten zuließ.

Laut Umfrage unter Verbrauchern strömt kaltes Wasser täglich rund 15 Minuten mit einer durchschnittlichen Flussrate von 2 L/min aus dem Hahn. „Zur Optimierung der Flussprofile innerhalb des ARISTOT-Samplers wurden hydrodynamische Modelle angewandt, um einen schnellen Austausch zwischen Wasser und PDMS-Phase zu erhalten“, berichtet Thomas Thouvenot, Strömungsexperte und Mitglied im Wissenschaftsteam. Darüber hinaus sei darauf geachtet worden, dass nach Öffnen und Schließen des Wasserhahns die Bohrungen, in denen die Twister-Rührstäbchen stecken, mit rund 18 mL Wasser gefüllt blieben, um die PDMS-Phase vor Kontaminationen aus der Luft zu schützen.

### Die technischen Details

Die Wissenschaftler simulierten an ihrer Pilotanlage im Labor das Wasserverbrauchsverhalten und versetzten den Wasserstrom bei Entnahme mit einer ethanolanischen Standardlösung von Off-Flavor-Verbindungen (200 pg/L). Sie enthielt unter anderem:

- 2,4,6-Trichloranisol (2,4,6-TCA),
- 2,4,6-Tribromanisol (2,4,6-TBA),
- deuteriertes 2,4,6-Trichloranisol (2,4,6-TCA-d5) als internen Standard,
- 2,4-Dichlor-6-Bromanisol (2,4-DC-6-BA),
- 2,6-Dichlor-4-Bromanisol (2,6-DC-4-BA),
- 2-Chlor-4,6-Dibromanisol (2-C-4,6-DBA) und
- 4-Chlor-2,6-Dibromanisol (4-C-2,6-DBA).

Zur Analyse verwendet wurde ein GC 6890 mit MSD 5975 (Agilent Technologies) in Verbindung mit dem GERSTEL-Thermal Desorption System (TDS), Autosampler (GERSTEL-TDSA) und KaltAufgabeSystem (GERSTEL-KAS). Für die Extraktions-

schritte wurden 20 mm Twister mit 1 mm Schichtdicke (GERSTEL) verwendet.

Diese Rührstäbchen wurden splitlos desorbiert: 30 °C (0,8 min), 60 °C/min, 250 °C (8 min). Die desorbierten Analyten wurden im KAS bei -50 °C cryofokussiert. Anschließend wurde das KAS mit 12 °C/s auf 300 °C (2 min) hochgeheizt und die Analyten wurden splitlos auf die Säule transferiert.

Das Trägergas Helium wurde mit einem konstanten Fluss von 1,5 mL/min durch das System geführt.

GC-Säule: HP5-MS-Kapillarsäule von 30 m Länge x 0,25 mm ID x 0,25 µm Filmdicke.

Temperaturprogramm GC-Ofen: 50 °C (2 min) mit 10 °C/min auf 200 °C, dann mit 25 °C/min auf 300 °C (7 min).

Die Detektion erfolgte im SIM/Scan-Modus: Der SIM-Modus wurde für die Quantifizierung verwendet, der Scan-Modus für die Bestätigung.

### Detektionslimits im unteren ppq-Bereich realisieren

„Um die Sensitivität der Messung zu erhöhen, haben wir zunächst einmal zwei Rührstäbchen gleichzeitig in einem einzelnen Desorptionsröhrchen desorbiert und analysiert“, berichtet David Benanou. Unter Einhaltung der ermittelten optimalen Bedingungen (Flussrate des Wassers aus dem Wasserhahn 2 L/min, kaltes Wasser, große Rührstäbchen – 2 cm lang x 1 mm Dicke der PDMS-Schicht – und Anreicherungszeit bis zu 120 min) ließen sich in puncto Sensitivität, Wiederfindung und Reproduzierbarkeit überaus zufriedenstellende Resultate erzielen. „Wenn wir alle eingesetzten Twister-Rührstäbchen nacheinander thermisch extrahieren, die Analyten jeweils im KaltAufgabeSystem (KAS) cryofokussieren und anreichern und sie erst dann geballt auf die Säule geben, erreichen wir Detektionslimits bis dicht zum niedrigen ppq-Bereich (pg/L). Sensitiver geht's nicht mehr“, freut sich David Benanou.

### Weitere Informationen

David Benanou und Christophe Tondelier, Water Research Center, Analytical Research Department, Veolia Environment, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons-Laffitte, Frankreich, Tel. +33 1 34 93 3103, Fax +33 1 34 93 31 10, E-Mail: [christophe.tondelier@veolia.com](mailto:christophe.tondelier@veolia.com). Sie können Ihre Anfrage auch direkt an [aktuell@gerstel.de](mailto:aktuell@gerstel.de) richten.