



**POPs effizienter sammeln und sofort analysieren**

## Aus der Luft gegriffen

Passivsammler lassen sich vergleichsweise leicht anwenden und einsetzen. Im Gegensatz dazu sind die Desorption des Sammelguts und seine Überführung in eine analysierbare Form überaus arbeits- und zeitintensiv. Dass es auch anders, sprich einfacher und auch schneller gehen kann, haben Wissenschaftler des GSF Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit kürzlich bei der Anreicherung und Analyse langlebiger organischer Schadstoffe (POPs) gezeigt.

Es gibt Verbindungen, denen möchte der Mensch seinen Segen nicht mehr geben. Am 17. Mai 2004 unterzeichneten mehr als 150 Länder die Stockholmer Konvention mit dem Ziel, unter dem Akronym POP bekannt gewordene langlebige organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants) aus der Welt zu schaffen. Keine leichte Aufgabe, nachdem man sie als vermeintliche Heilsbringer tonnenweise rund um den Erdball ausgebracht hat und es da und dort noch heute fortsetzt. Zu den POPs gehören bislang zwölf chemische Verbindungen beziehungsweise Verbindungsklassen, darunter neun vor allem chlorierte Pestizide, die zu den Industriechemikalien zählenden polychlorierten Biphenyle und zwei Gruppen unerwünschter Nebenprodukte, namentlich polychlorierte Dibenzofurane und Dibenzodioxin.

Ihrer fatalen Wirkung auf Mensch und Umwelt wegen werden die POPs auch als das „Dreckige Dutzend“ bezeichnet. Klingt wie der Titel eines schlechten Spielfilms, hat

aber mit Fiktion nichts zu tun. Die bittere Wahrheit ist: POPs „reichern sich im Fettgewebe an, greifen in den Hormonhaushalt ein, können Krebs und Fehlbildungen verursachen und das Immunsystem schädigen“, heißt es in einer Broschüre der Pestizid-Aktion-Netzwerk e.V. ([www.pan-germany.org/download/pops-konvention-dt.pdf](http://www.pan-germany.org/download/pops-konvention-dt.pdf)). Betroffen sind vor allem die Lebewesen am Ende der Nahrungskette, allen voran der Mensch.

Obleich die Büchse der Pandora seit Stockholm nicht mehr sperrangelweit offen steht, ist das Problem noch lange nicht aus der Welt. Mit dem „Dreckigen Dutzend“ werden sich noch Generationen nach uns beschäftigen müssen, so viel scheint sicher. Möglicherweise bekommt die Schadstofffamilie sogar noch weiteren Zuwachs. Ungedacht lokaler Deponien und Altlasten: POPs sind schwer abbaubar und reichern sich in der Umwelt an. Einmal etwa in den Tropen ausgebracht – oft mit ungeschützter Hand und fatalen Folgen für die Bauern –,



Freilandversuch: Einsatz der Twister-Technologie zum Nachweis lufttragener POPs

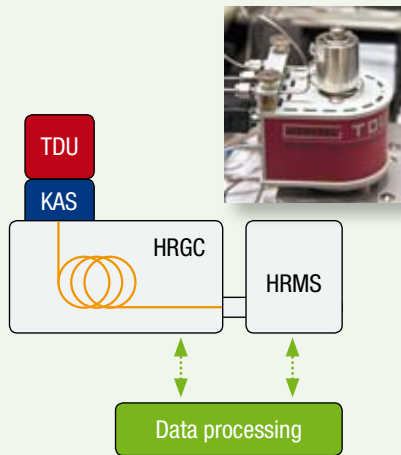
fanden und finden POPs im Zuge zahlreicher Kondensations- und Verdampfungsprozesse ihren Weg über die Nordsee bis zu den Inuit in der Nordpolarzone, mit anderen Worten: POPs sind ubiquitär. Selbst im letzten Winkel der Erde lassen sie sich nachweisen.

### Eine Frage der Sicherheit

Um sich ein Bild davon zu machen, ob und inwieweit Maßnahmen greifen, die in Stockholm vereinbart wurden, bedarf es einer flächendeckenden Überwachung. Obgleich sich gängige Passivsammler auf Basis von semipermeablen Membranen (SPMDs) oder Polyurethanschäum bei der Überwachung gasförmiger Schadstoffe in der Luft bewährt haben, haften ihnen ein Makel an, stellen die Wissenschaftler des Instituts für Ökologische Chemie am GSF Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit in Neuherberg fest: „Um die Konzentration der angereicherten Komponenten bestimmen zu können, bedarf es einer arbeits-



Das vom GSF Forschungszentrum verwendete GC/MS-System zum POP-Nachweis. Die Twister-Analytik erfolgte mittels GERSTEL-MPS und GERSTEL-TDU (rechts oben) vollständig automatisiert.



Schematische Darstellung der GC/MS-Analyse der POPs



Die Vials wurden verschlossen und fünf Tage bei Raumtemperatur gelagert. Die quantitative und qualitative Analyse erfolgte anschließend automatisiert auf einem GC 5890 Serie II von Agilent Technologies, der mit einem MultiPurposeSampler (MPS), der Thermal-DesorptionUnit (TDU) sowie dem KaltAufgabeSystem (KAS, alle drei Geräte von GERSTEL) ausgestattet war. Kurz vor der Analyse wurden die Twister direkt mit einer isoto-penmarkierten OCP/PAK-Standardlösung versetzt.

und zeitintensiven Probenvorbereitung“, schildert Bernhard Henkelmann aus der Arbeitsgruppe Ökotoxikologie und Organische Spurenanalytik ([www.gsf.de/ioec/oekotox/](http://www.gsf.de/ioec/oekotox/)). Am Rande bemerkt: Das GSF Forschungszentrum firmiert seit 1. Januar 2008 unter „Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt GmbH“.

Auf der Suche nach einer sensitiven, einfach zu handhabenden und leicht zu automatisierenden Alternative stieß der Leiter der Arbeitsgruppe, Prof. Dr. Karl-Werner Schramm, auf den GERSTEL-Twister. Der Einsatz des Twisters, so viel sei vorweggenommen, erwies sich im Labor als überaus viel versprechend. Das Ergebnis ihrer Untersuchung von organochlorierten Pestiziden (OCPs) und polyzyklischen Kohlenwasserstoffverbindungen (PAKs), die sie in Zusammenarbeit mit Kollegen der Nationalen Technischen Universität in Athen durchgeführt hatten, publizierten die Wissenschaftler in *Organohalogen Compounds* Vol. 69 (2007).

Beim Twister handelt es sich um ein spezielles Rührstäbchen für Magnetrührer, das mit Polydimethylsiloxan (PDMS) ummantelt ist und sich bisher erfolgreich bei der Extraktion organischer Kompo-

nen aus wässrigen Matrices bewährt hat. „Es war zu vermuten“, sagt Henkelmann, „dass sich der Twister auch als Passivsammler bewähren würde.“ Was sich, wohl bemerkt, als revolutionär auf die Analyse luftgetragener POPs auswirken würde: Der Twister ist komponentenabhängig bis zu tausendmal empfindlicher als die SPME, und die extrahierten Komponenten lassen sich ganz ohne Probenvorbereitung vollautomatisiert thermodesorbieren und analysieren.

### Von der Theorie zur Praxis

Ihre Vermutung überprüften die Wissenschaftler zunächst an organochlorierten Pestiziden sowie an den von der US-Umweltbundesbehörde (EPA) stellvertretend für eine Gruppe von mehreren hundert Einzelverbindungen ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (16 EPA-PAK). Henkelmann und Kollegen gingen dabei in zwei Schritten vor: Da die quantitative Bestimmung der sorbierten Substanzen mittels Isotopenverdünnung erfolgen sollte (isotopenmarkierte Verbindungen werden als interne Standards zugegeben), musste zunächst die Linearität der Methode überprüft werden. Dazu wurden die Twister mit unterschiedlichen Mengen der verschiedenen Analyten sowie einem konstanten Gehalt an isoto-penmarkierten Standard benetzt.

Als nächstes überprüften sie, wie sich der PDMS-Sorptionsmantel des Twisters als Extraktionsmedium in der Gasphase bewährt. Sie füllten nichtmarkierte Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration in Vials und montierten den Twister im Innern des Glasfläschchens so, dass er nicht mit der Probenlösung in Berüh-

### Die technischen Details

Mit dem Ziel, die Analyten möglichst vollständig aus dem PDMS auf die GC-Säule zu überführen, spricht: optimale Analysebedingungen zu finden, experimentierten Henkelmann und Kollegen mit der Thermodesorptionstemperatur und -dauer sowie mit dem Trägergasfluss. Eine optimale OCP-Ausbeute resultierte bei einer Desorptionstemperatur von 280 °C, die acht Minuten aufrechterhalten wurde. Die Analyten wurden mit 70 mL/min Helium in das KAS überführt und bei minus 30 °C cryofokussiert. Die extrahierten PAK wurden ebenfalls bei 280 °C desorbiert, allerdings nur für die Dauer von sechs Minuten, dann mit 70 mL/min in das KAS gespült und bei minus 65 °C cryofokussiert.

Die cryofokussierten Analyten wurden anschließend durch Aufheizen des KAS auf 280 °C auf die Säule gebracht, wo sie temperaturprogrammiert aufgetrennt wurden. Für die OCP gestaltete sich das Prozedere

folgendermaßen: Die Starttemperatur von 60 °C wurde für zwei Minuten gehalten, dann mit 12 °C/min auf 140 °C und mit 6 °C/min weiter auf 300 °C gesteigert. Nach zehn Minuten wurde die Abkühlphase eingeleitet. Starttemperatur bei den PAK war ebenfalls 60 °C. Nach zwei Minuten wurde aufgeheizt: zunächst mit 5 °C/min auf 160 °C, dann mit 20 °C/min auf 160 °C, schließlich mit 5 °C/min auf 310 °C; die Endtemperatur wurde für die Dauer von 15 Minuten gehalten.

Die Trennung der Analyten erfolgte auf einer Restek Rtx-CLPesticides2 Kapillarsäule (30 m, 0,25 mm I.D., 0,20 µm Filmdicke), die Messung mit einem hochauflösen-



Aufgabe einer POP-Standardlösung mit einer Mikroliterspritze auf den Twister

„Der Twister erweist sich in mannigfaltiger Weise als viel versprechendes Tool bei der Überwachung luftgetragener organischer Schadstoffe.“  
Bernd Henkelmann



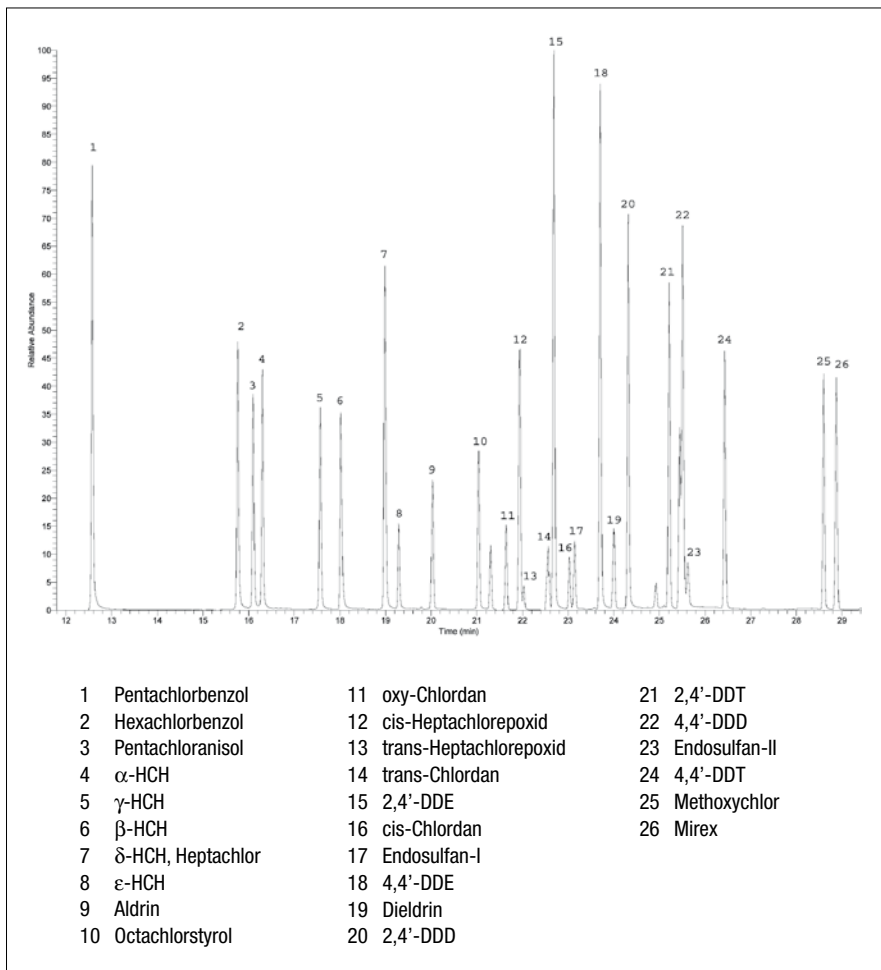
den Sektorfeld-Massenspektrometer (Thermo Scientific MAT 95). Als Trägergas wurde Helium eingesetzt; der Druck betrug 16 psi, umgerechnet also rund 1,1 bar. Das MS operierte im SIM-Modus mit einer Auflösung von >8000. Für die chlorierten Komponenten wurden die zwei intensivsten Ionen des Molekülionclusters beziehungsweise des Fragment-Ions mit der größten Intensität beobachtet. Für die PAKs wurde ausschließlich die einzelne Masse des Molekülions aufgezeichnet.

In einem dritten Schritt überprüften die Wissenschaftler schließlich, wie schnell die Chemikalien aus der Gasphase sorbiert werden, um einen Hinweis darauf zu erhalten, nach welcher Expositionszeit sich ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen der PDMS-Sorptionsschicht des Twisters und der Luft einstellt. Dazu wurden erneut Standardlösungen (1000 pg) in Vials präpariert und der Twister wurde im Headspace über und ohne Kontakt mit der Probe montiert. Die erste Analyse erfolgte nach sechs Stunden, dann nach ein, zwei, drei und vier Tagen sowie nach acht und 14 Tagen. Vor der Analyse wurde der Twister mit einem isopenmarkierten Standard versetzt.

## Das Resultat

Bernhard Henkelmann: „Nach Auswertung aller Versuche lässt sich mit Bestimmtheit sagen, wir lagen mit unserer Vermutung richtig: Der Twister erweist sich in mannigfaltiger Weise als viel versprechendes Werkzeug bei der Überwachung luftgetragener organischer Schadstoffe.“ Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes der im PDMS-Mantel des Twisters sorbierten POPs ist laut dem Wissenschaftler mittels Isopenverdünnung über einen weiten linearen Bereich möglich (10 bis 4000 pg). Mit zunehmender simulierter Luftbelastung steige ebenfalls die auf dem Twister angereicherte Menge der Zielsubstanzen, und zwar linear, was vergleichende Studien über Luftbelastungen an verschiedenen Standorten möglich mache. „Die Experimente zur Expositionsdauer lassen vermuten“, stellt Henkelmann fest, „dass sich das Gleichgewicht leichter flüchtiger Verbindungen zwischen der PDMS-Sorptionsschicht des Twisters und der Luft bereits nach 24 Stunden einstellt. Bei manchen schwer flüchtigen Verbindungen war dieses Gleichgewicht auch nach 14 Tagen noch nicht erreicht.“

Der Wissenschaftler zeigt sich erfreut über die Resultate: „Die Twister-Technologie reduziert den Arbeits- und Zeitaufwand der herkömmlicherweise erforderlichen Probenvorbereitung auf ein absolutes Minimum. Obendrein lässt sich die Analyse automatisieren, was einen großen Probendurchsatz garantiert, beziehungsweise Raum für andere Arbeiten bietet.“ Ferner ließen sich die eingesetzten Extraktionsmedien wiederverwenden, und die Twister-Analyse bedürfe keinerlei organischer Lösemittel. Das sei nicht nur gut für die Umwelt, sondern spare auch Geld und er-



Wiederfindung in %	Expositionsdauer						
	6 h	1 d	2 d	3 d	4 d	8 d	14 d
α-HCH	114	110	109	108	101	108	102
Hexachlorbenzol	105	96	102	105	91	101	101
4,4'-DDT	3.2	43	48	53	58	66	82
4,4'-DDE	45	72	75	78	78	86	93
Endosulfan-I	37	87	97	98	104	95	101
Endosulfan-II	0.3	1.1	4.6	2.0	12	12	70
		<b>1 d</b>	<b>2 d</b>	<b>3 d</b>		<b>7 d</b>	<b>13 d</b>
Acenaphthen		105	127	101		96	110
Pyren		85	120	102		97	109
Chrysen		22	54	46		63	81
Benzo(k)fluoranthen		8.1	20	31		50	94
Benzo(a)pyren		0.1	3.6	5.3		18	33
Benzo(g,h,i)perylene		0.1	0.2	0.2		0.1	0.5

Die Simulation atmosphärischer Bedingungen im Vial ließ sich mithilfe des GERSTEL-Twisters gut reproduzieren. Der Twister überzeugte in seiner Funktion als Passivsammler

höhe obendrein die Sicherheit am Arbeitsplatz, freut sich Henkelmann und ergänzt: „Wir testen gerade, wie sich der Twister als Passivsammler im Freilandversuch verhält. So, wie es aussieht, werden wir ähnlich gute Ergebnisse, wie wir sie im Labor erzielen konnten, zu erwarten haben. Allerdings“, schränkt er ein, „eine Rückrechnung auf die tatsächliche Luftkonzentration wird aufgrund der zu berücksichtigenden

komplexen Kinetik von Sorption/Desorption bei Passivsammlern in Luft nicht so einfach möglich sein, wohl aber ein ‚Fingerabdruck‘ von lipophilen, organischen Schadstoffen und Vergleichsstudien. Damit sind wir auf jeden Fall in der Lage, auf elegante Art und Weise Schadstoffquellen ausfindig zu machen.“