

# Keine Frage der Größe: Pestizide und SHKW effizient nachweisen

Gemäß der gültigen Verordnung (TrinkwV 2001) muss Trinkwasser auf relevante mikrobiologische und chemische Kontaminationen untersucht werden. Nach einem Ringversuch zeigt sich, dass nicht alle Laboratorien den Anforderungen genügen. Das Referat „Spezielle Analytik für Umweltüberwachung“ des Bayerischen Landesamtes für Umwelt (LfU) nahm an einem Ringversuch mit Erfolg teil, bei dem es um den Nachweis von Pestiziden und schwerflüchtigen halogenisierten Kohlenwasserstoffen ging. Zum Einsatz kam mit dem GERSTEL-Twister eine effiziente Extraktionstechnik mit anschließender GC/MS-Analyse, die nur ein Fünftel der bisher üblichen Zeit erforderte.

Um die einwandfreie Güte von Trinkwasser gewährleisten zu können, hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) Leitlinien für eine Reihe chemischer Stoffe und Indikatoren für Krankheitserreger entwickelt, die aus heutiger Sicht als Kontaminationen in Wasser relevant sind. Auf Basis der WHO-Vorgaben hat die Europäische Union (EU) Grenzwerte und Rahmenbedingungen definiert, die von den Mitgliedsstaaten in nationales Recht umzusetzen waren.

Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) stellt das in Deutschland gültige Regelwerk dar. Die Einhaltung der darin beschriebenen analytischen Vorgaben erweisen sich allerdings für manches Labor immer noch als schwierig, wie ein Ringversuch [1] zeigt, durchgeführt unter der Leitung des Hamburger Instituts für Hygiene und Umwelt; das Institut gehört zur Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz [2].

## Leistungsfähigkeit von Wasserlaboratorien

Der Trinkwasser-Ringversuch O5 „Spezielle organische Parameter“ [3] diente zur Überprüfung des Parameters „Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte“ (Ifd. Nr. 10 der Anlage 2 der TrinkwV 2001). Insgesamt waren acht Vertreter ausgewählter Chlorpestizide ( $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, 4,4'-DDT, 4,4'-DDD, Aldrin, Dieldrin, Trifluralin und Hexachlorbenzol) sowie zwei Vertreter der Gruppe der phosphororganischen Pflanzenschutzmittel (Parathion-Ethyl und Dimethoat) nachzuweisen.

Obwohl es seit geraumer Zeit verboten ist, diese Verbindungen auszubringen,



Dr. Manfred Sengl, Bayerisches Landesamt für Umwelt: „Wir haben uns aus gutem Grund für die SBSE als Anreicherungs- bzw. Extraktionstechnik entschieden.“

sie daher im Wasser auch häufig nicht mehr gefunden werden, gilt es trotzdem, Trinkwasserproben auf ihre Anwesenheit hin zu untersuchen. Schließlich, bemerken die Ausrichter des Ringversuchs in ihrem Abschlussbericht, handle es sich um langlebige (persistente) Verbindungen, von denen einige, etwa Aldrin und Dieldrin, zudem namentlich in der TrinkwV 2001 aufgeführt und obendrein noch mit einem niedrigeren Grenzwert als die übrigen Pflanzenschutzmittel (PSM) und Biozidprodukte belegt sind.

Da jeder Parameter einzeln bewertet wurde, war es den Teilnehmern überlassen, Anzahl und Art der von ihnen zu bestimmenden Parameter festzulegen. Jeder Teilnehmer bekam insgesamt jeweils drei Niveaus zugesandt. Das zugesandte Volumen sollte eine Doppelbestimmung erlauben, als Ergebnis sollte jedoch nur ein Wert abgegeben werden. Daher bekam jeder Teilnehmer insgesamt sechs 1-L-Glasflaschen durch einen Paketdienst zugestellt.

Das Teilnehmerfeld bestand aus 79 Laboratorien, darunter unser Wasserlabor

„Referat Spezielle Analytik für Umweltüberwachung“ des Bayerischen Landesamtes für Umwelt in München. Laut Abschlussbericht des Initiators gaben fünf Laboratorien keine Daten ab, weswegen letztlich die Werte von 74 Laboratorien in die Berechnung der Ringversuchskenndaten einfließen. Die Wahl des Analysenverfahrens war den Teilnehmern freigestellt, allerdings musste sichergestellt sein, dass sich mit dem gewählten Verfahren eine untere Arbeitsbereichsgrenze von 0,01  $\mu\text{g/L}$  erreichen ließ. So weit die Pflicht. Die Kür bestand darin, zwei weitere Komponenten, die nicht benannt wurden und bei denen es sich um das Chlorpestizid  $\beta$ -HCH sowie das Fungizid Triadimefon, ein Triazolderivat, handelte, qualitativ und/oder quantitativ zu bestimmen. Dieser freiwilligen Aufgabe widmeten sich 31 der teilnehmenden Laboratorien.

## Wahl der Methoden

Aufgrund der aktuell abgeschlossenen Methodenentwicklung entschlossen wir uns für die Stir Bar Sorptive Extraction



Der Ringversuch bestätigte den Twister als Mittel der Wahl. Dr. Sengl im Gespräch mit Mitarbeiterin Sonja Krezmer.



(SBSE) als Anreicherungs- bzw. Extraktionsverfahren mit anschließender Thermodesorption und GC/MS-Analyse. Diese Kombination von Probenvorbereitung und Analyseverfahren erweist sich für den quantitativen Nachweis von Pestiziden und schwerflüchtigen haloge-



Kleiner Twister, große Wirkung: Die große Menge an sorbierendem Polydimethylsiloxan erklärt die hohen Anreicherungsfaktoren mit dem Twister.

nierten Kohlenwasserstoffverbindungen aus wässrigen Matrices als effizient, sensitiv und nachweisstark. Obendrein wird die Zahl der Probenvorbereitungsschritte sowie der Einsatz von Lösemitteln auf nahezu Null reduziert.

Die SBSE erfolgt mit dem patentierten GERSTEL-Twister. Hierbei handelt es sich, vereinfacht ausgedrückt, um ein Rührstäbchen für Magnetrührer, das mit Polydimethylsiloxan (PDMS) als Sorptionsmedium ummantelt ist. Für das Funktionsprinzip der SBSE ist der Verteilungskoeffizient zwischen PDMS und Wasser von Bedeutung: Das mit PDMS beschichtete Rührstäbchen durchmischt die wässrige Probe, wobei die Extraktion beziehungsweise Sorption der weniger polaren Inhaltsstoffe in den PDMS-Mantel erfolgt. Der Logarithmus des

Substanz	Arbeitsbereich ng/L
Trifluralin	5-20
Diazinon	5-20
γ-HCH (Lindan)	5-20
Triallat	5-20
Alachlor	5-20
Parathion-ethyl	10-100
α-Endosulfan	5-20
β-Endosulfan	5-20
Endosulfan-sulfat	20-100
Diflufenican	1-10
Bifenox	25-100
λ-Cyhalothrin	25-100
Permethrin	5-20
Cyfluthrin	50-150
Cypermethrin	25-100

Parameterumfang der PSM-Methode mit jeweiligem Arbeitsbereich und zugehöriger Bestimmungsgrenze; der untere Wert entspricht der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Substanz.

PDMS-Wasser-Verteilungskoeffizienten ist annähernd dem Logarithmus des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\text{Log } K_{\text{OW}}$ ) äquivalent.  $K_{\text{OW}}$  ist ein physiko-chemischer Parameter, der verwendet wird, die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften einer Chemikalie zu beschreiben [4]. Der Logarithmus des  $K_{\text{OW}}$ -Wertes dient dazu, ihre Werte zu charakterisieren: Ein großer  $\text{Log } K_{\text{OW}}$  steht für hohe Hydrophobizität, was bedeutet, dass die Substanz sehr gut im PDMS sorbiert und sich mit entsprechend hoher Wiederfindung mit dem Twister extrahieren lässt.

### Parameter der Pestizid/SHKW-Bestimmung

**Probenvorbereitung:** 100 mL Probe werden in ein Glasgefäß gefüllt, mit 200 µL 30%-iger HCl versetzt, anschließend mit dem internen Standard dotiert und bei 960 U/min für 2,5 h auf der Rührplatte

Substanz	Arbeitsbereich ng/L
α-HCH	1-10
β-HCH	5-20
γ-HCH (Lindan)	2-20
4,4' -DDE	2-20
4,4' -DDD	2-20
2,4' -DDT	2-20
4,4' -DDT	2-20
Methoxychlor	1-10
Aldrin	5-24
Dieldrin	2-20
Endrin	2-20
Isodrin	2-20
Heptachlor	2-20
Heptachlorepoxid	2-20
α-Endosulfan	5-20
β-Endosulfan	5-20
1,2,4-Trichlorbenzol	1-10
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	1-10
Pentachlorbenzol	1-10
Hexachlorbenzol	1-10
Pentachlornitrobenzol	2-20
PCB 28	1-10
PCB 52	1-10
PCB 101	1-10
PCB 138	1-10
PCB 153	1-10
PCB 180	1-10
PCB 194	2-10

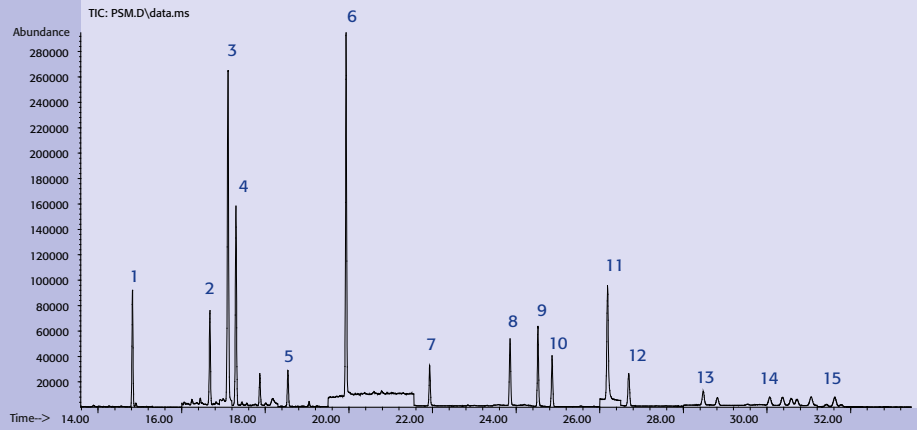
Parameterumfang der SHKW-Methode mit jeweiligem Arbeitsbereich und zugehöriger Bestimmungsgrenze; der untere Wert entspricht der Bestimmungsgrenze der jeweiligen Substanz.

gerührt. Für den Nachweis der Chlorpestizide wurden folgende Verbindungen als interner Standard (Isotope) zugesetzt: Lindan ( $^{13}\text{C}_6$ , 99 %), β-Endosulfan ( $^{13}\text{C}_9$ , 99 %) sowie Cypermethrin (Phenoxy- $^{13}\text{C}_6$ , 99 %), Isomerengemisch; für den Nachweis der SHKW: Lindan ( $^{13}\text{C}_6$ , 99 %), β-Endosulfan ( $^{13}\text{C}_9$ , 99 %), Diel-

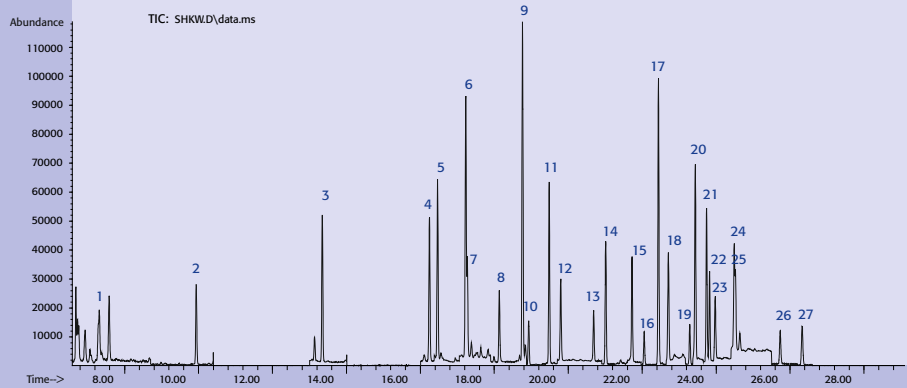
drin ( $^{13}\text{C}_{12}$ , 99 %), 4,4'-DDT (Ring- $^{13}\text{C}_{12}$ , 99 %), Hexachlorbenzol ( $^{13}\text{C}_6$ , 99 %) sowie 2,4,4'-Trichlorbiphenyl ( $^{13}\text{C}$ ). Die verwendeten Twister waren 2 cm lang und besaßen einen PDMS-Mantel von 1 mm Phasendicke.

**Allgemeine Betrachtung:** Durch die Zugabe der Säure lässt sich verhindern, dass Kalk ausfällt und sich an den Rührstäbchen absetzt. Die Kalkablagerungen sind optisch sichtbar, reduzieren die Sensitivität und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Wir nutzen beide Methoden bei der Untersuchung von Oberflächen-, Grund sowie kleinerer Fließgewässer, insbesondere wenn sie sich im Einzugsgebiet intensiv genutzter landwirtschaftlicher Flächen befinden. Regelmäßig wurden 2008 u. a. die Vils (Niederbayern), die Rednitz, die Pegnitz (Mittelfranken), die Eger (Schwaben) und die Ussel, die Wolnzach und die Schutter (Oberbayern) beprobt. In der Großen Laber und in der Pfatter beobachteten wir im Frühjahr und im Herbst einen Anstieg der Diflufenican-Werte von 1 ng/L auf bis zu 19 ng/L. Beide Flüsse liegen in der Oberpfalz, in der Getreide eine Hauptkultur der Landwirtschaft ist. In keinem der Gewässer wurden hingegen SHKW in relevanten Mengen nachgewiesen.

**GC/MS-Analyse:** Für den Nachweis der ausgewählten Pestizide und SHKW wird ein GC/MS-System 6890N/5973N von Agilent Technologies ausgestattet mit einem KaltAufgabeSystem (KAS) und der ThermalDesorption-



Twister-TDU-GC/MS-Chromatogramm (SIM-Mode) von Trinkwasser gespickt mit einer PSM-Standardlösung



Twister-TDU-GC/MS-Chromatogramm (SIM-Mode) von Trinkwasser gespickt mit einer SHKW-Standardlösung



Einfach in der Anwendung: Die Thermodesorption erfolgt automatisiert in der GERSTEL-TDS oder TDU.

Unit (TDU) (beide GERSTEL) verwendet. Die Analyse der Twister erfolgt automatisiert mit dem MultiPurposeSampler MPS von GERSTEL. Bei der eingesetzten Säule handelt es sich um eine J&W DB-XLB (Nr. 122-1236), Länge: 30 m,

Filmdicke: 0,50  $\mu\text{m}$ , Innendurchmesser: 250  $\mu\text{m}$ , Trägergas ist Helium und der Modus Solvent Vent eingestellt. Das Profil des Temperaturprogramms: Starttemperatur 70  $^{\circ}\text{C}$ , Initial time: 2 min – 25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  – 150  $^{\circ}\text{C}$  (3 min) – 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  – 280  $^{\circ}\text{C}$  (9 min). Die massenselektive Detektion erfolgt im SIM-Modus.

**Thermodesorption:** Verwendet wird der MPS in Verbindung mit einem TDU/KAS und Flüssigstickstoff-Kühlung:

- Pestizide • TDU: Starttemperatur 40  $^{\circ}\text{C}$  – 720  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  – 280  $^{\circ}\text{C}$  (6 min). KAS: minus 100  $^{\circ}\text{C}$  – 12  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  – 280  $^{\circ}\text{C}$  (5 min);
- [SHKW] • TDU: Starttemperatur 40  $^{\circ}\text{C}$  – 720  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  – 300  $^{\circ}\text{C}$  (6 min). KAS: minus 100  $^{\circ}\text{C}$  – 12  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  – 280  $^{\circ}\text{C}$  (5 min). Die Desorption erfolgte splitlos.

### Ergebnis des Ringversuchs

Auszug aus dem Abschlussbericht „Trinkwasser-Ringversuch O5 – Spezielle organische Parameter – hier: Chlorpestizide und Phosphor-Organika, ent-

nommen dem Kapitel „Zusammenfassung“:

Bei Betrachtung der ermittelten empirischen Vergleichsstandardabweichungen fällt auf, dass in mehr als der Hälfte der Bestimmungen Werte > 25 % ermittelt wurden. Der Wert von 25 % wurde vom Ringversuchsveranstalter – in Übereinstimmung mit anderen Trinkwasser-Ringversuchsveranstaltern sowie der LAWA – als oberes Limit für die Vergleichsstandardabweichung derartiger Stoffe festgelegt.

Als Resümee ergibt sich daraus, dass die Analytik dieser Stoffgruppen den Anforderungen der Ringversuchsveranstalter nicht entspricht. Offensichtlich werden die Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieser „klassischen“ Komponentengruppe unterschätzt. Dies hängt eventuell damit zusammen, dass diese Komponenten in der Praxis im Trinkwasser in Deutschland kaum mehr eine Rolle spielen und daher die Analytik vergleichsweise selten benötigt wird. Aller-

- 1 Trifluralin
- 2 Diazinon
- 3  $\delta$ -HCH (Lindan)
- 4 Triallat
- 5 Alachlor
- 6 Parathion-ethyl
- 7  $\alpha$ -Endosulfan
- 8  $\beta$ -Endosulfan
- 9 Diflufenican
- 10 Endosulfan-sulfat
- 11 Bifenox
- 12 Lambda-Cyhalothrin
- 13 Permethrin
- 14 Cyfluthrin
- 15 Cypermethrin



- |                            |                         |
|----------------------------|-------------------------|
| 1 1,2,4-Trichlorbenzol     | 15 PCB 101              |
| 2 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol | 16 $\alpha$ -Endosulfan |
| 3 Pentachlorbenzol         | 17 4,4'-DDE             |
| 4 $\alpha$ -HCH            | 18 Dieldrin             |
| 5 Hexachlorbenzol          | 19 Endrin               |
| 6 $\delta$ -HCH (Lindan)   | 20 2,4'-DDT             |
| 7 Pentachlornitrobenzol    | 21 4,4'-DDD             |
| 8 $\beta$ -HCH             | 22 PCB 153              |
| 9 PCB 28                   | 23 $\beta$ -Endosulfan  |
| 10 Heptachlor              | 24 4,4'-DDT             |
| 11 PCB 52                  | 25 PCB 138              |
| 12 Aldrin                  | 26 Methoxychlor         |
| 13 Isodrin                 | 27 PCB 180              |
| 14 Heptachlorepoxid        |                         |

dings sind einige dieser Verbindungen wie Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid als Einzelstoffe in der TrinkwV aufgeführt. Für diese Stoffe gilt darüber hinaus ein schärferer Grenzwert (0,03  $\mu\text{g/L}$ ) als für die übrigen Verbindungen der PSM und Biozidprodukte (je 0,1  $\mu\text{g/l}$ ).

Alle zehn Parameter des Ringversuchs sowie die insgesamt 30 Parameter-Niveau-Kombinationen (PNK) konnten für die Bewertung der Niveaus herangezogen werden. Die Bewertung wurde anhand von Z-Scores vorgenommen. Als Bewertungskriterium wurde  $Z = 2$  gewählt. Die Erfolgsquoten (erfolgreiche Bestimmungen pro Anzahl Teilnehmer) für die Bestimmung der einzelnen Verbindungen liegen bei den Chorpestiziden bei > 90 %, die der phosphororganischen Verbindungen bei ca. 82 %.

Neben den oben genannten Verbindungen waren dem Parametermix zusätzlich zwei weitere Komponenten aus den gleichen Stoffgruppen zugefügt wor-

den, die namentlich nicht genannt wurden. Interessierte Labore konnten daran eine qualitative und quantitative Bestimmung durchführen. Die Auswertung dieser Komponenten erfolgte in der gleichen Art wie für die vorgenannten Substanzen, allerdings wurde auf eine Bewertung verzichtet. Es zeigte sich, dass von den insgesamt 74 Laboratorien nur 31 (41,9 %) die aus der Gruppe der Chlorpestizide stammende unbekannt Substanz als  $\beta$ -HCH identifizierten und quantifizierten. Die zweite zugesetzte unbekannt Substanz wurde sogar nur von acht Laboren (10,8 %) untersucht; sechs Labore erkannten sie richtigerweise als Triadimefon (Triazolderivat) und bestimmten auch den Gehalt.

### Einordnung der eigenen Ergebnisse und Schlussbemerkung

Als einziges am Ringversuch teilnehmendes Labor hat die LfU die Wasserproben mittels SBSE (GERSTEL-Twister) behandelt. Die SBSE-Methode wird am Bayerischen Landesamt für Umwelt sowohl zur Bestimmung ausgewählter Pestizide als auch zum Nachweis schwerflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe (SHKW) eingesetzt und erfordert nur rund ein Fünftel der Zeit herkömmlicher Techniken. Alle geforderten Parameter, einschließlich  $\beta$ -HCH, wurden erfolgreich bestimmt; Ausnahmen bildeten Dimethoat und Triadimefon, da sie nicht in unserem Parameterumfang enthalten waren. Sämtliche Z-Scores lagen unter 1 und damit 12,5 % unter der genannten Vergleichsstandardabweichung. Damit wird deutlich: Die SBSE-GC/MS-Methode ist mindestens gleichwertig mit den für den Nachweis von Pestiziden und schwerflüchtigen

halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen klassischerweise angewandten Methoden. Die mit der SBSE-GC/MS erzielten Ergebnisse sind als sehr gut zu klassifizieren. Verwendet wurden isotoptenmarkierte interne Standards, um Sorptionsschwankungen auszugleichen. Die resultierenden Nachweisgrenzen liegen sehr niedrig, die SBSE erfüllt die Anforderungen der TrinkwV hinsichtlich des Nachweises von Pestiziden mustergültig. Die vorliegende Methode lässt sich mit Erfolg auch für die Untersuchung von Oberflächengewässern einsetzen und ist damit für die Untersuchung einiger prioritärer Stoffe gemäß Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) vom 20. 12. 2000 geeignet.

### Autoren

Dr. Manfred Sengl und  
Sonja Krezmer  
Bayerisches Landesamt für Umwelt  
Referat 75  
Kaulbachstr. 37  
80539 München  
E-Mail: manfred.sengl@lfu.bayern.de  
E-Mail: sonja.krezmer@lfu.bayern.de

### Quelle

- [1] [www.hamburg.de/ringversuche/](http://www.hamburg.de/ringversuche/)
- [2] [www.hamburg.de/hu/](http://www.hamburg.de/hu/)
- [3] [www.hamburg.de/content/blob/112470/data/bericht-trinkw-rvo5.pdf](http://www.hamburg.de/content/blob/112470/data/bericht-trinkw-rvo5.pdf)
- [4] Maylan, M. W.; Howard, P. H. Atom/Fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. J. Pharm. Sci. 1995,84, 83-92.