



Wasser- und Materialanalytik

Problem Chlorwasser

Der Einsatz chlorhaltiger Desinfektionsmittel in der Wasseraufbereitung reduziert die Zahl der Schadkeime, kann jedoch unerwünschte Nebenprodukte wie halogenierte Essigsäuren (HAA) hervorrufen. Wie sich die kritisch zu bewertenden HAA in Wasser im Rahmen der Routineanalytik effizient und sicher nachweisen lassen und wie Polymermaterialien auf Desinfektionsmittel reagieren können, zeigen Wissenschaftler des weltweit agierenden französischen Wasserversorgers Veolia.

Von Guido Deußing

Der Einsatz chlorhaltiger Desinfektionsmittel in der Trink- und Schwimmbadwasseraufbereitung zielt darauf ab, im Wasser vorliegende pathogene mikrobielle Kontaminationen unschädlich zu machen. Chlor wie auch andere, zu Desinfektionszwecken eingesetzte Präparate, greifen allerdings nicht nur Schadkeime an. Sie können auch mit natürlicherweise in Wasser gelösten oder eingetragenen organischen und anorganischen Verbindungen reagieren und unerwünschte Nebenprodukte (engl. disinfection by-products, DBP) bilden. Auf manchen der bislang rund 600 identifizierten DBP liegt ein besonderes Augenmerk, weil sie im Verdacht stehen, gesundheitsschädlich zu sein.

Fluch und Segen von Desinfektionsmitteln

Auf der Fahndungsliste stehen Trihalogenmethane (THM), mit Chloroform als dem wohl bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse, sowie die halogenierten Essigsäuren (Haloacetic acids, HAA) Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Monobromessigsäure und Dibromessigsäure. Die US-Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) stuft die genannten Verbindungen beziehungsweise Verbindungsklassen als „wahrscheinlich karzinogen“ ein [1], was sie zum Gegenstand von Rückstandsanalysen

macht: Der Grenzwert der Gesamtmenge an THM (total THM = TTHM) in Trinkwasser beträgt in den USA 0,08 mg/L [2], hierzulande 0,05 mg/L [3]. Die EPA betrachtet 0,06 mg/L der oben namentlich aufgeführten halogenierten Essigsäuren (HAA5) als grenzwertig. Der Europäischen Union wiederum liege laut David Benanou, Chromatographie- und Wasserexperte des französischen Versorgungsunternehmens Veolia, die Empfehlung vor, die zulässige Gesamtmenge an HAA in Trinkwasser auf 0,08 mg/L zu beschränken.

Zwar sei das Gesundheitsrisiko, das von Nebenprodukten der Desinfektion (DBP) ausgehe, extrem gering im Vergleich zu jenem, das mit Schadkeimen kontaminiertes Wasser bringe [4]. Aufgrund ihres karzinogenen Charakters aber erweise sich die Bestimmung von HAA und THM im Rahmen der Routineanalytik augenfällig als sinnvoll und richtig, sagt David Benanou, insbesondere auch deshalb, weil im Rahmen von Studien im Urin von Kindern und Erwachsenen, die in Chlorwasser gebadet haben, deutlich erhöhte Werte von HAA nachgewiesen wurden [5].

Mehr Effizienz und Produktivität durch Miniaturisierung und Automatisierung

Aus Sicht von David Benanou und Kollegen bedarf es einer automatisierten Vorgehensweise, um die HAA-Bestimmung in der Routine zu erleichtern. Die von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) präferierte GC/ECD-Methode (US EPA 552.3) [6] sei seiner Meinung nach zu komplex, zeitaufwendig und lösemittelintensiv. Zudem limitiere die aufwendige manuelle Probenvorbereitung den Durchsatz auf acht bis neun Proben pro Arbeitstag. Durch Miniaturisierung und Automatisierung sei es Benanou et al. nach eigenen Angaben gelungen, die Effizienz und Produktivität der Bestimmung von THM und HAA zu steigern [7].

Eine Schlüsselstellung in der Leistungssteigerung findet sich im Bereich der Anreicherung der vergleichsweise niedrig konzentrierten HAA sowie deren Derivatisierung, berichtet David Benanou; HAA sind von Natur aus sehr polar und nur schwer mittels der Gaschromatographie zu trennen, was eine Derivatisierung notwendig mache. Die manuelle Vorgehensweise sei aufgrund der vielen erforderlichen Schritte arbeits- und zeitintensiv: Laut EPA 552.3 ist die Probe auf pH 0,5 einzustellen,



Foto: GERSTEL

Ein vergleichbares GC/MS-System nutzen Benanou und Kollegen zur Bestimmung von Leachables aus polymerbasierten Wasserleitungen und Verrohrungen.

mit MTBE zu extrahieren, mit angesäuertem Methanol zu derivatisieren (Dauer 2 Stunden unter erhöhter Temperatur); die Phasen sind durch Zugabe einer wässrigen Natriumsulfat-Lösung (Na_2SO_4) zu trennen, die Neutralisierung erfolgt durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3). Letztlich wird die MTBE-Phase abgezogen und in den GC injiziert.

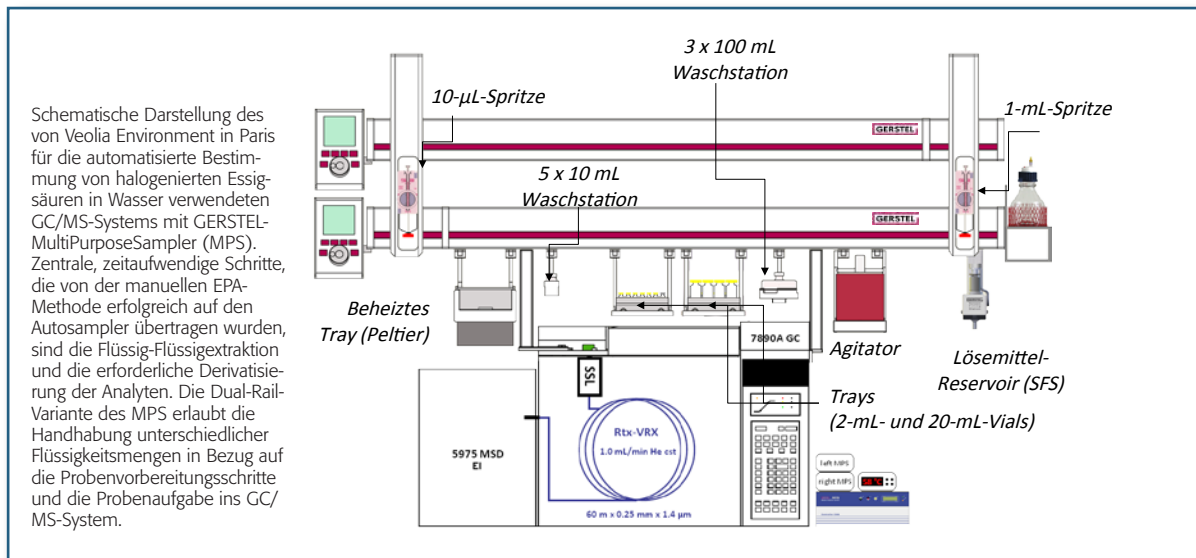
Unter Einsatz eines Autosamplers, im vorliegenden Fall handelt es sich um einen Multi-Purpose Sampler (MPS), genüge ein Bruchteil der sonst üblichen Zeit für die Bearbeitung einer Probe. Zudem ließe sich die Analyse durch eine zeitliche Verschachtelung von Probenvorbereitung und GC-Lauf (PrepAhead-Funktion) beschleunigen, berichtet David Benanou aus der Praxis, was einen Durchsatz von 32 Proben pro Tag ermögliche – bei einem manuellen Arbeitsaufwand von nur einer Stunde und einem geringen Lösemittelverbrauch, schildert der Wissenschaftler. Festgemacht an den relevanten Parametern überzeuge ihre Methode auf ganzer Linie: Die Bestimmungsgrenze liege bei 1 ppb; sie wurde für alle untersuchten HAA validiert und sei von guter Linearität (bis 50 ppb) und Wiederholbarkeit, im Mittel 3,2% ($n=3$ bei 1 und 40 ppb) [7].

Chlor laugt Kunststoffrohre aus

Der Einsatz halogenhaltiger Desinfektionsmittel beeinflusse nicht allein die im Wasser vorkommenden organischen und anorganischen Bestandteile, gibt der

Stichwort „GERSTEL-Twister“

Der für die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) erforderliche „Twister“ liegt in zwei unterschiedlichen Versionen vor: Der Polydimethylsiloxan-(PDMS)-Twister eignet sich für die Extraktion und Anreicherung mittel- bis unpolare Analyten, der Ethylenglycol-(EG)-Silikon-Twister vor allem für den Nachweis polarer Komponenten mit Wasserstoffdonator-Funktion wie Phenole, Alkohole und Säuren. Um die Sensitivität der SBSE zu erhöhen, besteht die Möglichkeit, mehrere Twister-Rührstäbchen nacheinander (sequentielle Desorption) oder zeitgleich zu desorbieren und alle extrahierten Analyten vor der Aufgabe auf die GC-Säule gemeinsam zu fokussieren. Auf diese Weise als GERSTEL-Twicester bezeichneten Verfahrens lassen sich Analyten zeitgleich in der Probenlösung und dem Dampfraum darüber oder mit mehreren Twistern in Lösung – auch unter Verwendung verschiedener Sorptionsphasen – extrahieren. Weitere Informationen unter www.gerstel.de



Wissenschaftler zu bedenken, sondern auch das Versorgungssystem. Trinkwasser- und Schwimmbadwassersysteme enthielten stets zahlreiche polymerbasierte Komponenten wie Kunststoffrohre, Dichtungen, Siebe oder Membranen, die in Mitleidenschaft gezogen werden könnten. Benanou und Kollegen richten bei ihrer Arbeit das Augenmerk vor allem auf die in Polymeren verwen-

deten Additive: „Durch Zusatz von Weichmachern und Stabilisatoren lassen sich Kunststoffe auf ihre spätere Anwendung maßschneidern. Allerdings lässt sich nur schwer voraussagen, wie ein Polymermaterial beziehungsweise die darin enthaltenen Additive auf chlorhaltige Desinfektionsmittel reagieren“, sagt der Wissenschaftler. Um mögliche DBP zu bestimmen, die der Reaktion von Des-

Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

Das perfekte Tool für die Wasseranalytik

Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) auf Basis der GERSTEL-Twister-Technologie gewährleistet eine leistungsfähige, hochempfindliche und ökologisch unbedenkliche Wasseranalytik. Sie lässt sich zudem bei verschärften Anforderungen, etwa in puncto Bestimmungsgrenzen oder bei Erweiterung der Liste zu analysierender Stoffe, flexibel den Gegebenheiten anpassen.

Von Dr. Oliver Lerch, GERSTEL-Applikationsexperte



Dr. Oliver Lerch

Wenn es um die Wasserqualität geht, fordert die Europäische Union (EU) von ihren Mitgliedern die Einhaltung der gesetzten hohen Standards. Mit Fug und Recht, wie es in der sogenannten „Water Framework Directive“ (2013/39/EU) heißt, da jede Art chemischer Verschmutzung von Oberflächengewässern, die zu akuter und chronischer Toxizität für Wasserlebewesen, zur Akkumulation von Schadstoffen in den Ökosystemen, zur Zerstörung von Lebensräumen und zur Beeinträchtigung der biologischen Vielfalt führen kann, eine Gefahr für die aquatische Umwelt sowie für die menschliche Gesundheit darstellt. Ziel sei es, die Verschmutzungsursachen zu ermitteln und die Emission von Schadstoffen in wirtschaftlicher und ökologischer Hinsicht möglichst wirksam an ihrem Ursprung zu bekämpfen.

Hehre Worte, die das Papier nicht wert wären, auf denen sie niedergeschrieben wurden, gäbe es nicht eine

in vielerlei Hinsicht leistungsfähige Analytik, mit der sich die in der Richtlinie 2013/39/EU gelisteten prioritären Stoffe hinreichend effizient und sensitiv bestimmen ließen. Die zugrunde liegenden Umweltqualitätsnormen und die daraus abgeleiteten Bestimmungsgrenzen einer adäquaten Analysenmethode sind allerdings nicht in Stein gemeißelt, sondern unterliegen nachweislich einer gewissen Dynamik. Verschärfungen der Richtwerte durch den Gesetzgeber sind aus gegebenem Anlass immer denkbar und möglich und zwingen oft zu einer Anpassung oder Überarbeitung der analytischen Bestimmungsmethode. Das kann aufwendig sein, muss es aber nicht.

Gut beraten ist, wer sich frühzeitig Spielraum verschafft und über eine Analysetechnik verfügt, die im Stande ist, die analytischen Herausforderungen zu meistern. Benötigt wird eine Technik, die per se ein weitaus größeres Spektrum an Substanzen nachzuweisen in der Lage ist als aktuell gefordert und die zudem Bestimmungsgrenzen im unteren pg/L-

infektionsmitteln und Polymermaterialien entstammen, seien empirische Tests vonnöten, für die David Benanou und Kollegen ein spezielles Versuchsdesign nebst anschließender Thermodesorptions-GC/MS-Analyse entwickelt haben.

Twister: Ideales Instrument in der Wasseranalytik

Zentrales Element ihres Verfahrens bildet die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) mit dem GERSTEL-Twister: Die SBSE ist eine leistungsfähige Extraktions- und Anreicherungstechnik für den Ultrapurennachweis organischer Verbindungen aus flüssigen Matrices und basiert auf einem der Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Micro Extraction, SPME) vergleichbaren Funktionsprinzip. Beide Methoden erlauben die Extraktion der Analyten in eine polymere Sorptionsphase, die mit der Probe in Kontakt gebracht wird. Bei der SPME befindet sich die Sorptionsphase aufgebracht auf eine Faser; bei der SBSE dient ein glasgekapseltes Rührstäbchen für Magnetrührer (GERSTEL-Twister) als Träger der Sorptionsschicht.

Der Twister besitzt seiner Geometrie wegen eine deutlich großvolumigere Sorptionsphase als eine SPME-

Faser. Die Handhabung des Twisters sei einfach, sicher und routiniefreundlich, wie David Benanou sagt: „Die Extraktion der Analyten erfolgt, während der Twister die Probe durchmischt. Der Twister wird entnommen, trocken getupft, in ein Glasröhrchen überführt und mittels MultiPurposeSampler (MPS) automatisiert in einer ThermalDesorptionseinheit (GERSTEL-TDU) beziehungsweise dem ThermalDesorptionssystem (GERSTEL-TDS/TDSA) in einem Trägergasfluss thermisch desorbiert, wobei die Analyten freigesetzt und in ein GC/MS-System überführt und bestimmt werden.“

Versuchsdesign erleichtert Materialprüfung

Um mögliche „Leachables“ aus Kunststoffrohren bestimmen zu können, haben sich David Benanou und Kolle-

Stichwort „ARISTOT“

Das Leitungswasser riecht eigenartig, doch kaum will man den Sachverhalt untersuchen, lässt sich weder ein Fehlgeschmack noch ein Fehlgeruch feststellen. Aus diesem Dilemma führt eine patentierte Technik namens ARISTOT, mit der sich Leitungswasser direkt am Wasserhahn während der üblichen Wasserentnahme beproben lässt: ARISTOT wird mit sechs GERSTEL-Twistern bestückt, an den Wasserhahn geschraubt und die Probenahme kann beginnen und zwar unter Alltagsbedingungen. Die Analyse der angereicherten Geruchsverursacher erfolgt anschließend mittels Thermodesorption in der TDU oder dem TDS.

Bereich erreicht und die zum Teil weit unter den geltenden Umweltqualitätsnormen der Richtlinie 2013/39/EU liegen. Ein solches leistungsfähiges Tool ist die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) auf Basis der GERSTEL-Twister-Technologie in Verbindung mit der GC-MS/MS.

Bereits vor Jahren überzeugte die Twister-Technologie im Rahmen eines Ringversuchs beim Nachweis von Pestiziden und schwerflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Wasser. Das am Ringversuch teilnehmende Referat „Spezielle Analytik für Umweltüberwachung“ des Bayerischen Landesamtes für Umwelt berichtete damals schon, die SBSE mit dem GERSTEL-Twister erfülle die Anforderungen der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) mustergetreu, obendrein habe sich die SBSE-Methode mit Erfolg zur Untersuchung von Oberflächengewässern einsetzen lassen, womit sie für die Untersuchung einiger prioritärer Stoffe gemäß der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG geeignet sei.

Ausgehend davon haben die Applikationsspezialisten von GERSTEL die Twister-Technologie für den Einsatz in der Wasseranalytik weiterentwickelt. Status quo ist, dass sich mittels der Twister-Technologie eine ganze Reihe der in der Water Framework Directive der EU gelisteten GC-gängigen prioritären Stoffe mit nur einer Methode höchst sensitiv bestimmen lassen.

Aufgrund der verfügbaren Twister-Phasen, namentlich Polydimethylsiloxan (PDMS-Twister) und eine Mischphase bestehend aus Ethylenglycol und Silikon (EG-Silikon-Twister), und durch geschickte Wahl der Extraktionsbedingungen lässt sich eine große Bandbreite unterschiedlich polarer Verbindungen mittels der Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) extrahieren, darunter Stoffe, die in der Water Framework

Directive gelisteten sind sowie Komponenten, die im Fokus anderer Regelwerke stehen, darunter die 2015/495/EU oder die Deutsche Oberflächengewässerverordnung.

Das haben Untersuchungen ergebnishaft belegt. Die Effektivität der Twister-Technologie zur Extraktion von an Partikeln adsorbierten Analyten ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Die hohe Empfindlichkeit der Twister-Technologie beruht insbesondere auf der Tatsache, dass die Twister-Phasen bauartbedingt über ein großes Volumen im Bereich von 24-126 µL verfügen, das einen hohen Anreicherungsfaktor gewährleistet.

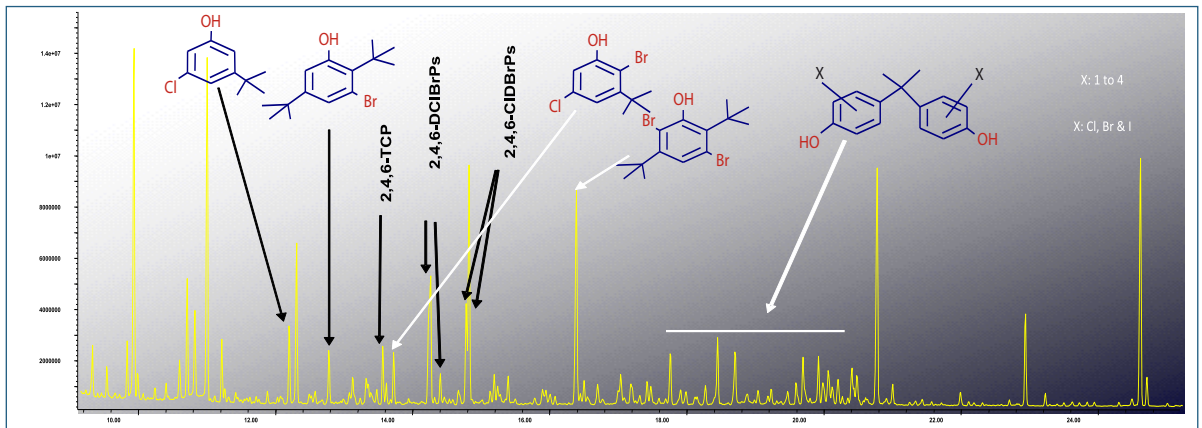
Infolge der anschließenden Thermodesorption werden zudem nicht nur aliquote Teile, sondern die Gesamtheit der angereicherten Analyten auf den GC überführt, was seinerseits zu niedrigsten Bestimmungsgrenzen beiträgt.

Weiteres Plus der Twister-Technologie: Die Extraktion und Desorption der Analyten erfolgt ohne den sonst üblichen Einsatz von zum Teil umwelttoxischen Lösemitteln. Sie ist damit nicht nur leistungsfähig, hochsensitiv und flexibel in der Anwendung, sondern auch noch ökologisch unbedenklich und nachhaltig in der Anwendung.

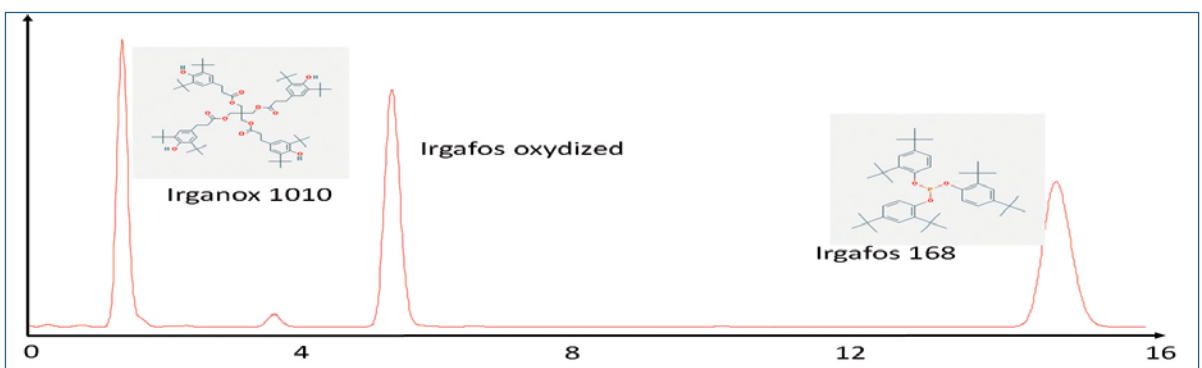
Mehr über die Twister-Technologie, die verschiedenen Twister-Phasen und deren Kombinations- und Einsatzmöglichkeiten erfahren Sie unter anderem im Internet unter www.gerstel.de.



Quelle: GERSTEL / Dr. Maite Reimold / Jan Garbe-Immel



Die SBSE von chloriertem Wasser, das in einem Leachables-Experiment mit Kunststoffrohren in Berührung kam, erbrachte den Nachweis vor allem dreier Hauptverbindungsklassen, unter anderem halogenierte Phenole wie 2,4,6-Trichlorphenol und 2,4,6-Dichlorbromphenol und 2,4,6-Dibromchlorphenol, halogenierte Alkylphenole sowie unterschiedliche Isomere von halogeniertem Bisphenol A.



Chromatogramm eines Mineralwassers, das in einem Leachables-Experiment mit einem Kunststoffrohr in Berührung kam, nach Extraktion mit dem Twister. Für Benanou und Kollegen erwies es sich als leicht, die Signale als die Additive Irganox, Irgafos und Nebenprodukte zu identifizieren.

Abbildungen: Veolia / David Benanou

gen ein besonderes, durch seine Einfachheit bestehendes Versuchsdesign überlegt: Die zu untersuchenden Rohre werden eingekürzt, einseitig verschlossen und für eine bestimmte Dauer mit einem wässrigen Reaktionsreagenz versetzt, aus der die SBSE – hierzu werden die Rohre auf Magnetprüfer gestellt – möglicher DBP erfolgt. Der Twister wird wie oben beschrieben analysiert – „automatisiert und ohne den Einsatz toxischer Lösemittel“, betont der Wissenschaftler.

Die Resultate, die Benanou und Kollegen erzielten, seien denkwürdig gewesen, gibt der Wasserexperte zu Protokoll. In Kunststoffrohren etwa, die mit Mineralwasser in Kontakt gebracht wurden, hätten sie Kunststoffadditive (Stabilisatoren) nachgewiesen, und in Polymerrohren, die mit Desinfektionsmitteln in Berührung kamen, fanden sie zum Beispiel 2,4,6-Trichlorphenol, das unter mikrobiellem Einfluss zu dem intensiv muffig riechenden 2,4,6-Trichloranisol (TCA) umgewandelt werden könne [8].

David Benanou und Kollegen kommen zu dem Schluss, dass eine Kontrolle von im Trinkwasserversorgungssystem eingesetzter Polymerwerkstoffe mittels SBSE-TDU-MPS-GC/MS effektiv, sensitiv und routinetechnisch sei. Mit ihrer Methode lasse sich die Einwirkung von Desinfektionsmitteln auf das Material effektiv und sicher nachvollziehen und eine mögliche Belastung des Trinkwassers mit DBP zielführend untersuchen und aufklären.

Quellen

- [1] Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water, US EPA, www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/dwstandards2012.pdf (Stand 14.03.2016)
- [2] National Primary Drinking Water Regulations, www.epa.gov/your-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants (Stand 14.03.2016)
- [3] <http://de.wikipedia.org/wiki/Trihalogenmethane> (Stand: 14.03.2016)
- [4] Disinfections and Disinfection By-Products, www.who.int/water_sanitation_health/dwq/S04.pdf (Stand 14.03.2016) und www.who.int/water_sanitation_health/dwq/fulltext.pdf (Stand 14.03.2016)
- [5] M. J. Cardador, M. Gallego, Haloacetic Acids in Swimming Pools: Swimmer and Worker Exposure. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 5783-5790
- [6] Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid micro extraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection, www.cas-lab.com/EPA-Methods/PDF/552_2.pdf (Stand 14.03.2016)
- [7] Poster-Präsentation auf der DBP 2014: Efficient Monitoring of Regulated By-Products using automated, miniaturized, green techniques. David Benanou und Dalel Benali-Raclot, Veolia Environnement, R&D Centre for Water, Maisons Laffitte (Paris), France.
- [8] Poster-Präsentation auf der DBP 2014: Characterization of emerging Disinfection By-Products from Polymeric Materials by insitu Stir Bar Sorptive Extraction-GC/MS. David Benanou und Dalel Benali-Raclot, Veolia Environnement, R&D Centre for Water, Maisons Laffitte (Paris), France.