

Aus der Bundesanstalt für Wassergüte, Wien-Kaisermühlen

ANALYSENVERFAHREN VON EINIGEN TOXISCH RELEVANTEN ORGANISCHEN SCHADSTOFFEN IN WASSER, ABWASSER UND SEDIMENT

K. ZOJER

Die Beurteilung von Oberflächengewässern stützte sich über einen sehr großen Zeitraum nahezu unverändert auf die gleichen Beurteilungsparameter, Kriterien, die die Verunreinigungen organisch chemischer Natur nur unzureichend definierten.

Zum Beispiel wird u.a. heute noch durch den KMnO_4 -Verbrauch der Grad der organischen Inhaltsstoffe gemessen. Dieses klassische Verfahren wurde schon 1879 in Österreich zur Erkennung von Gewässerverschmutzungen verwendet (DRENNING, 1973).

Seit nahezu 30 Jahren sind auch der BSB (Biochemischer Sauerstoffbedarf) und der CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) Parameter zur Kenntnis und Bewertung der organischen Belastung im Wasser.

Inzwischen sind aber die Umweltprobleme, die durch organische Schadstoffe verursacht werden, immens angestiegen, so daß eine Charakterisierung des Grades der Verschmutzung durch Summenparameter alleine als unzureichend angesehen werden muß.

Tab. 1: Grenzwerte einiger toxisch relevanter Verbindungen betreffend die Regelung für Trinkwasser lt. Erlaß des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz (08/84)

| | | | |
|--|-------|------|------|
| Flüchtige halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe | Summe | 30 | µg/l |
| Toluol | | 10 | |
| Lindan | | 3 | |
| Atrazin | | 2 | |
| Chlordan | | 0,2 | |
| HCB | | 0,02 | |

Die organische Analytik sieht sich damit mit immer größer werdenden Problemen konfrontiert. Einerseits vergrößert sich der Probenanfall aufgrund der zunehmenden Vielzahl an Chemikalien und deren Vielzahl an neuen ökotoxikologischen Erkenntnissen, andererseits werden an die organische Analytik in diesem Spurenbereich höchste Anforderungen gestellt.

Schon die Bestimmung von flüchtigen chlorierten Lösungsmitteln (Grenzwert der Trinkwasserverordnung beträgt 30 µg/l) stellt hohe Anforderungen an die instrumentelle Analytik.

Die Gaschromatographie unter Verwendung eines ECD (Elektro-neneinfangdetektors) bietet einem daher ausreichende Empfindlichkeit.

Eine Direktinjektion von Wasserproben scheidet aber aus. Als Vorbereitungs- bzw. Anreicherungs-schritte hat man im allgemeinen drei Methoden zur Auswahl:

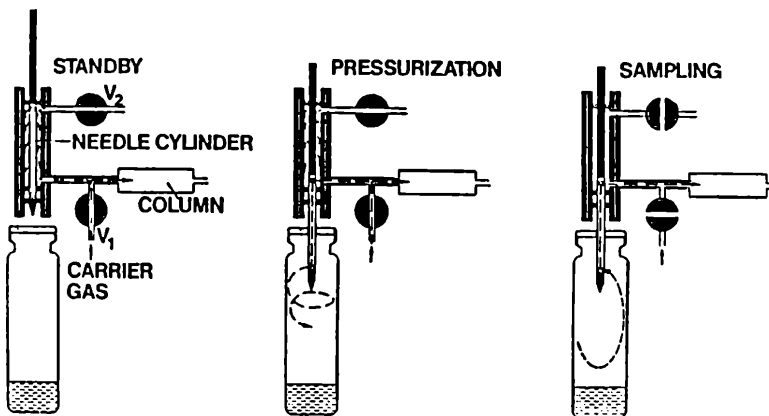
Flüssig - flüssig Extraktion

Dynamisches Ausblasen (Purge and strip)

Statisches Ausblasen (Headspace)

Eine Methode, die sich ausgezeichnet zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen eignet, soll hier kurz vorgestellt werden.

Abb. 1.: Gleichgewichtsdosierung mit dem automatischen Dampfaminjektor HS-100-Perkin Elmer (B. KOLB)



Es handelt sich dabei um die Headspace-Gaschromatographie (HSGC). Liegen die zu bestimmenden flüchtigen Stoffe im Bereich von Spurenkonzentrationen, muß in der Regel erst eine Aufarbeitung der Probe vorgenommen werden, bei der allerdings die Zusammensetzung der leichtflüchtigen Stoffe nicht verfälscht werden darf. Eine einfache Methode dafür ist die Headspace-Analyse (Dampfraum-Analyse), bei der im Prinzip ein Inertgas die Funktion eines Lösungsmittels übernimmt.

Die "Probenvorbereitung" besteht lediglich darin, daß man ein definiertes Probenvolumen einer Wasser-, Abwasser-, Schlamm- oder Sedimentprobe in ein genormtes Gefäß einfüllt und es mit einer Septumkappe dicht verschließt. Nach einer konstanten Thermostatisierzeit injiziert man ein bestimmtes Probevolumen in den Gaschromatographen und bestimmt die flüchtigen Verbindungen in der Gasphase.

Da die Konzentrationen der leichtflüchtigen Verbindungen zwischen Gas- und Flüssigphase im Gleichgewicht stehen, können relativ einfach die Konzentrationen der zu bestimmenden Substanzen ermittelt werden.

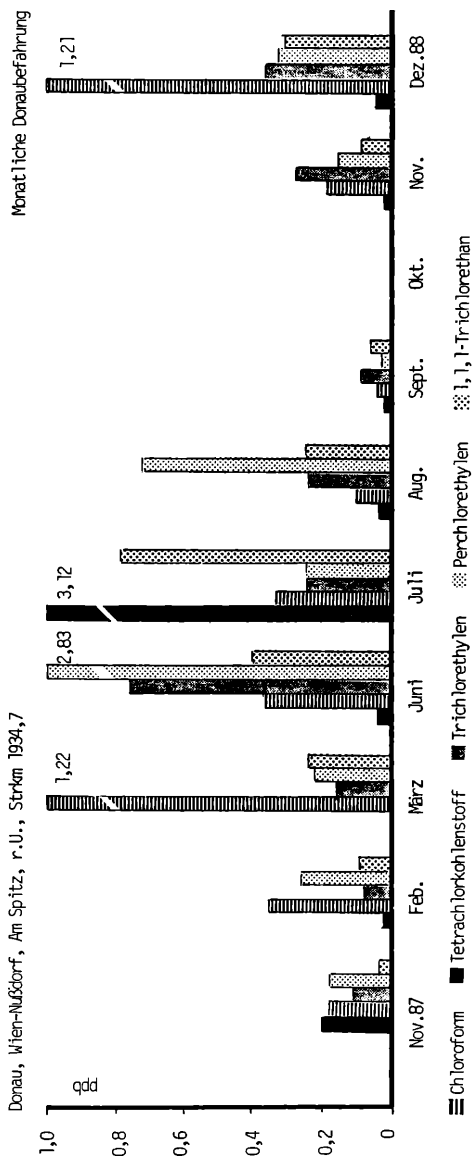
So wird jegliche Verschmutzung des Injektorsystems eines Gaschromatographen vermieden, wenn z.B. Schlammproben auf flüchtige organische Verbindungen untersucht werden.

In der Bundesanstalt für Wassergüte, Wien, hat sich die Verwendung eines Autosamplers bestens bewährt, wobei die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse unter 10 Relativprozent lag, was in jedem Falle, aufgrund der sehr niedrigen Konzentrationen der untersuchten Verbindungen als ausgezeichneter Wert zu betrachten ist.

Diese Dampfraumanalyse, die sich ausgezeichnet zur Bestimmung von flüchtigen organischen Schadstoffen bewährt, zeigt aber gleichzeitig ein Phänomen auf, das bei der Probenahme unbedingt berücksichtigt werden muß.

Abgesehen davon, daß Wasserproben, die auf organische Schadstoffe untersucht werden sollen, in Glasflaschen abzufüllen sind, ist stets darauf zu achten, daß die Probenahmegefäße luftblasenfrei abgefüllt werden, da jederzeit die Gefahr besteht, daß flüchtige Verbindungen von der Wasser- in die Gasphase übergehen und man damit Minderbefunde erhält.

Abb. 2: Chlorierte Lösungsmittel an einem Meßpunkt des Hauptmeßstellennetzes der Donau. Resultate der Untersuchungen von November 1987 bis Dezember 1988 (alle Angaben in µg/l)



Insgesamt wurden in den Jahren 1987 bis 1989 an 80 Meßpunkten des Hauptmeßstellennetzes (Schwerpunkt Donau und Salzach mehr als 600 Proben untersucht und folgende Ergebnisse erzielt:

Tab. 2: Flüchtige chlorierte Lösungsmittel in österreichischen Fließgewässern. Untersuchungen von 1987 - 1989, durchgeführt von der Bundesanstalt für Wassergüte

| | Chloroform | 1,1,1-Trichlorethan | Tetrachlor-methan | Trichlor-ethen | Tetrachlor-ethen |
|---|------------|---------------------|-------------------|----------------|------------------|
| Durchschnitt von 600 Proben aus Fließgewässern (µg/l) | 0,15 | 0,05 | 0,02 | 0,25 | 0,45 |
| Maximum aller Proben (µg/l) | 18,0 | 1,2 | 0,5 | 4,9 | 8,0 |

Der meist sehr niedrige Gehalt von flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (an den meisten untersuchten Stellen lag die Konzentration weit unter dem Toleranzwert für Trinkwasser) ist mit den in Flüssen ablaufenden intensiven Austauschreaktionen mit der Atmosphäre leicht zu erklären (NEUMEYR, 1981).

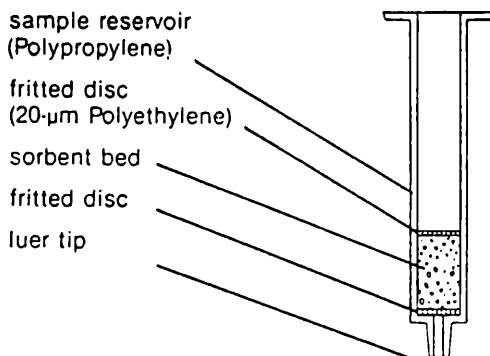
So sinkt der Gehalt an flüchtigen chlorierten Lösungsmitteln nach einer kurzen Wegstrecke wieder rasch ab.

Neuerdings wird in der Bundesanstalt für Wassergüte, Wien, zur Bestimmung von organischen Schadstoffen ein Hochdruckflüssigkeitschromatographiesystem eingesetzt. Die Anwendung dieses Hochleistungsflüssigkeitschromatographen erstreckt sich vorläufig auf die Verbindungsklassen der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe und phenolischen Verbindungen.

Da die Konzentrationen der durch die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) untersuchten Schadstoffklassen sich meist im sub-ppb-Bereich bewegen und die bei der HPLC verwendeten Detektoren (polyaromatische Kohlenwasserstoffe/Fluoreszenzdetektor-Phenole/UV-VIS) nicht die Empfindlichkeit, wie z.B. die eines ECDs besitzen, ist vor der HPLC-Analyse ein Anreicherungsschritt erforderlich.

Diese Anreicherung wird mittels einer Festphasenextraktion vorgenommen (SCHLEGELMILCH, F., 1986). Es werden dabei kommerziell erhältliche Festphasenextraktionssäulchen verwendet.

Abb. 3: Fertigsäule für die Festphasenextraktion (BAKER, 1986)



Diese Variante der Säulenchromatographie unterscheidet sich gegenüber dem klassischen Verfahren dadurch, daß die Auftrennung der Inhaltsstoffe nicht in der Trennsäule erfolgt, sondern vielmehr eine Anreicherung der zu untersuchenden Inhaltsstoffe auf der Säule, unter Abtrennung von der unerwünschten Matrix und störender Begleitstoffe, stattfindet.

Die Arbeitsweise des Einmaltrennsäulensystems gestaltet sich in der Weise, daß die jeweiligen Trennsäulen (max. 10) über entsprechende Adapter auf eine Vakuumeinheit aufgesetzt und simultan betrieben werden können und somit eine zeitsparende Alternative in der Wasserprobenvorbereitung zur Bestimmung von PAHs und Phenolen darstellt.

Derzeit versuchen wir dieses System zu optimieren, wobei bei einer Anreicherung von Faktor 1000 aus einer 0,5 l Wasserprobe die Wiederfindungsraten bei den PAHs 80% und bei den Phenolen 75% betragen.

Die Massenspektrometrie ist durch die GC/MS-Kopplung als dominierendes Analysenverfahren aus der Umweltanalytik nicht mehr wegzudenken. Gerade im Bereich umweltrelevanter und toxikologischer Aufgabenstellungen erweist sich die massenspektroskopische Detektion in der Gaschromatographie (GC/MS) heute als eigenständige Routinemethode mit hoher Aussagekraft und Nachweissicherheit. Gerade bei der Aufnahme von Übersichtschromatogrammen können die organischen Wasserinhaltsstoffe anhand ihrer charakteristischen Massenspektren eindeutig identifiziert werden.

In der Bundesanstalt für Wassergüte, Wien, wird für die massenspektrometrische Detektion von gaschromatographischen Analysen der Finnigan Ion Detektor ITD 800 eingesetzt.

Gerade bei der erst seit kurzem begonnenen "Pestizidanalytik" erweist sich der Ion-Trap-Detektor als Detektor mit der höchsten Aussagekraft.

Nachdem schon in relativ kurzer Zeit Atrazin routinemäßig in Gewässerproben bei einer Nachweisgrenze von 0,1 µg/l (Probenaufbereitung durch Festphasenextraktion) nachgewiesen werden konnte, wird derzeit auch das Hauptaugenmerk auf den Nachweis anderer Triazin-Pestizide gelegt.

Gerade bei speziellen Pestiziden, z.B. Triazinen, ist man interessiert, nicht nur die Ursubstanz nachzuweisen, sondern auch allfällige Metaboliten zu erfassen.

Ohne näher auf die Metabolisierung von z.B. Atrazin einzugehen, sei hier sofort auf eine Schwierigkeit der MS-Analytik hingewiesen. In vielen Fällen ist eine Metabolisierung durch die Standardbetriebsweise eines Massenspektrometers nicht erkennbar. Zu ähnlich sind die Massenspektren der untersuchten Verbindungen bei Standardbetriebsweise durch Elektronenstoß-Ionisierung (EI).

Der Bundesanstalt für Wassergüte steht für o.a. Fälle die Möglichkeit der MS-Detektion durch Chemische Ionisierung (CI) zur Verfügung.

Die Chemische Ionisierung wird derzeit mit dem Reaktantgas Methan durchgeführt. Das Reaktantgas wird dabei durch einen kurzen Elektronenimpuls ionisiert. Die dabei gebildeten Reaktantionen werden gespeichert und reagieren anschließend mit den neutralen Probenmolekülen, die durch Elution von der GC-Säule in den Analysator gelangen. Die gebildeten Substanzen werden gespeichert. In dieser Phase ist der Elektronen-Impuls bereits abgeschaltet und die Ionenerzeugung erfolgt durch eine rein chemische Ionisierung (HÜBSCHMANN, 1987).

Hauptsächlich werden folgende Reaktionsabläufe beobachtet:

| | | | | |
|-------------------|-----|---|----|--------|
| Protonen Transfer | RH+ | M | R | + MH+ |
| Hydrid Wanderung | R+ | M | RH | (M-H)+ |
| Assoziation | R+ | M | | MR+ |
| Ladungsaustausch | R+ | M | R | + M+ |

Der Einsatz der chemischen Ionisierung soll aufgrund der erhaltenen Massenspektren mehr signifikante strukturelle Informationen liefern und durch die Herausstreichung des Massenpeaks unmittelbar Rückschlüsse auf die Molmasse, auch bei komplizierter Matrix liefern.

Es soll damit letztlich vermieden werden, daß eine falsche Zuordnung von Fragmenten zu einem bestimmten Molekül durch die klassische Elektronenstoßvariante, die oftmals zu einem Totalzerfall des Moleküls führt, vermieden werden.

Zusammenfassung

Die in der Bundesanstalt für Wassergüte seit kurzer Zeit zur Anwendung kommenden Untersuchungsmethode zum Nachweis von organischen Schadstoffen in Gewässerproben haben sich sicherlich bei der qualitativen und quantitativen Analyse bewährt.

Der Einsatz von HSGC, HPLC und GC-MS liefert nun in vermehrtem Ausmaß Informationen über den Schadstoffeintrag von organischen Komponenten in die Oberflächengewässer.

Trotzdem sei hier kritisch angemerkt, daß es sicherlich nicht zielführend ist, immer modernere Verfahren anzuwenden, ohne Technologien, die mehr als bisher zur Schadstoffreduktion führen, zu entwickeln.

Literatur

- BAKER: Baker - 10 SPE System. Firmenschrift.- Hsg.: Baker, Groß Gerau
- DRENNING, A. (1973): Die 1. Wiener Hochquellenwasserleitung.- Hsg. Wiener Wasserwerke, Vlg. Jugend und Volk, Wien/München.
- HÜBSCHMANN, H. J. (1987): Darstellung der chemischen Ionisierung am Ion Trap Detektor.- Symposium "Klinisch toxi-kologische Analytik", Salzburg, 14.-16. Sept. 1987.
- KOLB, B. (1986): Gaschromatographie mit Kapillartrennsäulen.- Labor Praxis, Bd. 5.
- NEUMAYR, V. (1981): Verteilungs- und Transportmechanismen von chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Umwelt.- WaBoLu 3.
- SCHLEGELMILCH, F. (1987): Probenvorbereitung mittels Restphasenextraktion.- Europäisches Symposium für praktische instrumentelle Analytik, Krefeld 1987.

Anschrift des Verfassers: Rat Dipl.-Ing. Dr. Karl ZOJER, Bundesanstalt für Wassergüte, Schiffmühlenstr. 120, A-1223 Wien.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1989

Band/Volume: [1989](#)

Autor(en)/Author(s): Zojer K.

Artikel/Article: [Analysenverfahren von einigen toxisch relevanten organischen Schadstoffen in Wasser, Abwasser und Sediment 385-396](#)