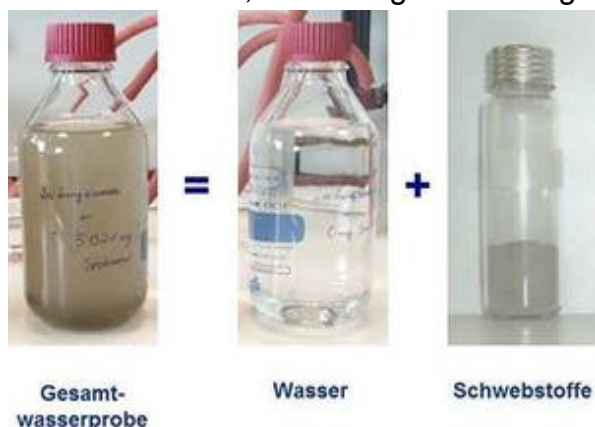


Christine Erger

## Hintergrund

Seit dem Jahr 2000 fordert die europäische Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) eine intensive Überwachung von Oberflächengewässern auf die in der Richtlinie 2008/105/EG genannten prioritär und prioritär gefährlichen Stoffe [1, 2]. Dabei handelt es sich beispielsweise um polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die bei unvollständigen Verbrennungsprozessen, (z.B. Autoabgase, Waldbrände) in die Umwelt gelangen, oder polybromierte Diphenylether, die u.a. als Flammenschutzmittel in Kunststoffen eingesetzt werden [3]. Viele dieser prioritär und prioritär gefährlichen Substanzen können wegen ihres hydrophoben Charakters stark an den in Oberflächengewässern vorhandenen Schwebstoffen sorbieren. Um sowohl die in der Wasserphase gelösten Substanzen als auch die an den Schwebstoff gebundenen Stoffe zu erfassen, muss folglich die sogenannte Gesamtwasserprobe untersucht werden, d.h.



**Abbildung 1:** Wasserprobe einschließlich der darin befindlichen Schwebstoffe

die Wasserprobe einschließlich der darin befindlichen Schwebstoffe (Abb. 1) [1, 2].

In der Wasseranalytik werden in der Regel für die Extraktion und die Anreicherung der Analyten aus der Wasserprobe die flüssig-flüssig Extraktion (liquid-liquid extraction, LLE) oder die Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE) verwendet. Diese Probenvorbereitungsverfahren werden jedoch durch die Bildung von Emulsionen, Verstopfungen oder unzureichende Extraktion der partikelgebundenen Analyten in Folge von Schwebstoffen in der Gesamtwasserprobe gestört. Daher werden die Schwebstoffe häufig von der Wasserprobe, z.B. durch Filtration, abgetrennt und separat untersucht. Dieses Vorgehen ist mit einem hohen Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden, da neben der Separation und dem zusätzlichen Analysenschritt auch zeitaufwendige Verfahren, wie z.B. die Soxhlet-Extraktion, zum Einsatz kommen [3].

## Festphasenextraktionsscheiben

Eine Alternative zu den genannten Methoden können Festphasenextraktionsscheiben sein (Abb. 2). Festphasenextraktionsscheiben (Durchmesser: ca. 5 cm) besitzen im Vergleich zu Festphasenextraktionskartuschen (Durchmesser: 0,6 - 1,3 cm) einen größeren Durchmesser und neigen aufgrund dessen seltener zu Verstopfungen. Dadurch wird eine Extraktion der



**Abbildung 2:** Ohne (links) und mit (rechts) Schwebstoffen beladene C<sub>18</sub> Festphasenextraktionsscheibe von Varian Inc.

Gesamtwasserprobe in einem einzigen Verfahrensschritt möglich. Dazu wird nach Konditionierung der Festphasenextraktionsscheibe mit Wasser und einem organischen Lösungsmittel, die Wasserprobe einschließlich der darin befindlichen Schwebstoffe auf der Festphasenextraktionsscheibe angereichert. Dabei bleiben die Schwebstoffe auf der Festphasenextraktionsscheibe analog zur Filtration liegen und die in der Wasserprobe gelösten Analyten werden am Festphasenmaterial sorbiert. Nach einem Trocknungsschritt werden sowohl die am Festphasenmaterial als auch an den Schwebstoffen gebundenen Analyten mittels eines organischen Lösungsmittels desorbiert. Das erhaltene Eluat wird anschließend, nach eventuellen weiteren Behandlungsschritten, wie z.B. einer Aufkonzentrierung, mit einem analytischen Verfahren, wie der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), untersucht [3].

### **Festphasenextraktionsscheiben-Verfahren**

Unter Berücksichtigung der in der Wasserrahmenrichtlinie und ihrer Folgerichtlinien genannten Anforderungen wurde eine auf Festphasenextraktionsscheiben basierende Multikomponentenmethode zur Bestimmung von 54 organischen Xenobiotika in schwebstoffhaltigem Oberflächenwässern entwickelt und validiert. Das entwickelte Verfahren ermöglicht die Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, 6 polybromierten Diphenylethern, 6 polychlorierten Biphenylen, 26 Organochlorpestiziden und anderen Pestiziden in 1l Wasser mit Schwebstoffgehalten von bis zu 1000 mg pro Probe [3]. Dazu wurde die entwickelte Festscheibenextraktions-Methode mit zwei Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Methoden kombiniert, die sich nur in ihren Injektionsmodi unterscheiden [3, 4]. Durch die Injektion unterschiedlich großer Probenvolumina kann ein großer Konzentrationsbereich in der Wasserprobe abgedeckt werden. Der große Konzentrationsbereich ist auf die große Anzahl der untersuchten Analyten und den anvisierten Bestimmungsgrenzen zurückzuführen. Die zu erreichenden Bestimmungsgrenzen werden durch die Wasserrahmenrichtlinie festgelegt und sind unmittelbar mit den Umweltqualitätsnormen verbunden (Richtlinie 2009/90/EG) [1, 2, 5]. Die Jahresdurchschnittswerte der Umweltqualitätsnorm für die untersuchten Analyten in Oberflächenwasser liegen zwischen 0,0005 und 2,4 µg/l [3]. Ein Stück Würfelzucker (ca. 3 g) gelöst in dem Volumen eines Olympiaschwimmbeckens (2500 m<sup>3</sup>) entsprechen ungefähr 1 µg/l. Mit dem entwickelten Verfahren werden Bestimmungsgrenzen von bis zu 0,0001 µg/l (S/N = 6:1) erreicht. Damit sind die erreichten Bestimmungsgrenzen des entwickelten Verfahrens bis zu 400-mal niedriger als die bisher in der Literatur genannten Bestimmungsgrenzen [4]. Um den eventuell vorhandenen Einfluss von Schwebstoffen auf das entwickelte Verfahren zu berücksichtigen, wurden bei der Validierung des Verfahrens sowohl Proben berücksichtigt, die mit einem definierten Analytgehalt oder Sedimentgehalt aufgestockt wurden, als auch Proben, die mit Analyten und Sediment aufgestockt wurden. Die Wiederfindung beträgt, nahezu unabhängig von der Anwesenheit von Sediment in der Probe, 79 ± 5 % (Injektionsvolumen: 1 µl) [3]. Die Leistungsfähigkeit der Methode konnte auch im Vergleich zu alternativen Probenvorbereitungsverfahren unter Beweis gestellt werden. Die Abweichungen vom Sollwert waren bei Anwendung der Alternativverfahren deutlich größer als bei der Festphasenextraktion mit Festphasenextraktionsscheiben. Bei der Soxhlet-Extraktion wurden in der Regel Überbefunde und bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion Unterbefunde beobachtet [3]. Die Gesamtanalysenzeit pro Probe beträgt einschließlich beider Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Methoden, ca. 2,5 h. Für 85 % der untersuchten Analyten können alle Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie mit der beschriebenen Festphasenextraktion/Gaschromatographie-Massenspektrometrie Prozedur erfüllt werden. Eine Verbesserung der Bestimmungsgrenze kann in Zukunft z.B. durch die Erhöhung des Probenvolumens, auf 2 l oder mehr, oder durch die Verwendung

sensitiverer Detektionsmethoden wie der Tandem-Massenspektrometrie, erreicht werden [4].

Mit der 2013 in Kraft getretenen Richtlinie 2013/39/EU sind auf die Analytik neue Herausforderungen zugekommen. Unter anderem müssen die Gewässer auf weitere Substanzen (Beobachtungsliste), wie zum Beispiel Diclofenac, ein Schmerzmittel das bei Rheumabeschwerden verwendet wird, überwacht werden, die in Zukunft in das beschriebene Verfahren integriert werden können [6].

Kontakt:	Schlauer Fuchs
 <p><b>Dr. Christine Erger</b> Universität Duisburg-Essen Fakultät für Chemie Instrumentelle Analytische Chemie Universitätstrasse 5 45141 Essen Tel.: +49 (0)201 183-6772 Fax: +49 (0)201 183-6773 E-Mail: <a href="mailto:christine.erger@uni-due.de">christine.erger@uni-due.de</a></p> <p>IWW Zentrum Wasser Moritzstrasse 26 45476 Mülheim an der Ruhr</p> <p>Zentrum für Wasser- und Umweltforschung Universität Duisburg-Essen Universitätstrasse 2 45141 Essen</p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Warum ermöglichen Festphasenextraktionsscheiben die Extraktion der Gesamtwasserproben in einem einzigen Verfahrensschritt?</p>