

Fertigstellung der DIN 38 407-34 zur Pflanzenschutzmittel-Analytik

SPME steigert die Effizienz von Wasserlaboratorien

Nach Fertigstellung der DIN 38 407-34 besteht nun auch für Wasserlaboratorien die Möglichkeit, die SPME entsprechend den Anforderungen der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) zum Nachweis von Pflanzenschutzmittelrückständen einzusetzen.

Foto: Forum Trinkwasser

Die Anforderungen an Laboratorien, die Trinkwasser untersuchen, sind in den letzten Jahren ständig gestiegen. Grund ist das große Spektrum an Stoffen, denen ihrer gesundheitsgefährdenden Wirkung wegen eine besondere Bedeutung beigemessen wird und die daher eine hohe analytische Relevanz besitzen. Zu den überwachten Stoffen zählen unter anderem Pflanzenschutzmittel (PSM) und Biozide sowie deren Abbauprodukte, die in der gültigen Trinkwasserverordnung mit einem niedrigen Grenzwert von 0,1 µg/L belegt sind.

Probenvorbereitung mit Optimierungspotenzial

Der langjährige Einsatz von PSM in der Landwirtschaft sowie im privaten und kommunalen Bereich hat zu ihrer ubiquitären Verbreitung geführt; einige Wirkstoffe lassen sich regelmäßig im Oberflächen- und Grundwasser nachweisen. Um



Der MPS verfügt über einen speziellen Spritzenhalter für die automatisierte SPME, der sich im Handumdrehen für andere Probenvorbereitungstechniken, etwa zur Aufgabe von flüssigen Proben oder für die Headspace-Technik, austauschen lässt. Die SPME-Faser ist an einem beweglichen Metallstift befestigt, der sich im Innern einer GC-Injektionsnadel-ähnlichen Stahlkanüle befindet und aus der sie zur Extraktion beziehungsweise Desorption herausgeschoben werden kann.

unverzüglich auf Veränderungen der Wasserqualität reagieren und damit einen adäquaten Verbraucherschutz gewährleisten zu können, bedarf es schneller, sicherer und empfindlicher Analysemethoden bereits im Vorfeld der Trinkwassergewinnung.

Eine dominierende Rolle beim Spurennachweis gesundheitsrelevanter organischer Komponenten in Wasser kommt der Probenvorbereitung zu; gleichzeitig bietet sie das größte Optimierungspotenzial im

Hinblick auf Arbeits-, Zeit- und Kostenersparnis. Insbesondere die verschiedenen Extraktionsverfahren erfordern einen erheblichen Aufwand an Arbeit, Zeit und Sachmitteln; die Flüssig-flüssig-Extraktion geht zudem einher mit dem Einsatz großer Volumina hochreiner, teurer, teils toxischer organischer Lösemittel, die im Anschluss an die Analyse zusätzlich noch sachgerecht entsorgt werden müssen.

Auf die Extraktionstechnik kommt es an

Die Flüssig-flüssig-Extraktion und auch die Festphasenextraktion (Solid Phase Extraction/SPE) erfordern obendrein vergleichsweise große Probenvolumina; ihre Reproduzierbarkeit und Kalibrierfähigkeit hängen außerdem von einer Reihe arbeitsintensiver Verfahrensschritte ab, die exakt verlaufen müssen, was bei manueller Vorgehensweise nicht per se vorausgesetzt werden kann.

Dem gegenüber stellt die von Janusz Pawliszyn [1] entwickelte Festphasenmikroextraktion (Solid Phase Microextraction/SPME) eine Technik dar, die schnell und einfach durchzuführen ist und die sich neben zahlreichen anderen Anwendungen besonders auch für die Bestimmung von Pflanzenschutzmittelrückständen erfolgreich einsetzen und automatisieren lässt. Zudem kommt die SPME ohne den Einsatz organischer Lösemittel aus.

Fortschritte der SPME durch Automatisierung

Aufgrund der erreichbaren hohen Reproduzierbarkeit aller Arbeitsabläufe ist es sinnvoll, die SPME zu automatisieren, was heute technisch problemlos machbar ist; Grund, warum die SPME in den seltensten Fällen manuell erfolgt. Die Automatisierung führte nicht nur zu signifikant besseren Resultaten beim Nachweis GC-gängiger Verbindungen; sie verhalf der SPME auch zu ihrer weiten Verbreitung.

Für leicht- und mittelflüchtige Stoffe eignet sich die so genannte Headspace-SPME, bei der die Faser nicht in die Flüssigkeit eintaucht, sondern die Analyten werden aus der Gasphase oberhalb der Probe extrahiert. Das Ergebnis ist eine signifikant kürzere Extraktionszeit, da Diffusionsabläufe in der Gasphase ungleich schneller ablaufen, als in Flüssigkeiten.

Stand der Normungsarbeiten zur SPME

Im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) beschäftigt sich ein DIN-Arbeitskreis mit der SPME-Thematik; inzwischen wurde ein Verfahren zur Bestimmung ausgewähl-



Der Autor

Dr. Friedrich Werres
Leiter Organische Analytik
IWW Rheinisch-Westfälisches
Institut für Wasser
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr
www.iww-online.de
f.werres@iww-online.de

ter Pflanzenschutzmittel in Trink-, Grund- und Oberflächenwässern mittels GC/MS nach Festphasenmikroextraktion erarbeitet und validiert. Die entsprechende DIN 38 407-34 wurde im Dezember 2005 von Hauptausschuss NA119-01-03 zur Norm verabschiedet. Der Anwendungsbereich orientiert sich an gesetzlichen Anforderungen aus der europäischen Trinkwasserrichtlinie (Richtlinie 98/83/EG) und der seit Januar 2003 geltenden Trinkwasserverordnung; in der Diskussion befindliche Wirkstoffe wurden berücksichtigt. Die Auswahl erfolgte auf Grund von Empfehlungen der Behörden, Gesundheitsämter und landwirtschaftlicher Verbände sowie berichteter Befunde von Institutionen und Laboratorien. Ferner wurden länderspezifische Anforderungen der Teilnehmer berücksichtigt. Die getroffene Auswahl ist nicht vollständig und bedeutet auch keine Einschränkung des Verfahrens auf diese Stoffe. Sie beschränkt sich allerdings nur auf diejenigen Parameter, für die im Rahmen des

Prinzip der DIN 38 407-34

Die zu untersuchenden Pflanzenschutzmittel werden durch Eintauchen einer Polymer-beschichteten Faser in die Wasserprobe (nicht in den Gasraum darüber) entsprechend ihres Verteilungsgleichgewichtes extrahiert. Nach der Extraktion wird die Faser in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Durch Thermodesorption gelangen die Analyten auf die Kapillarsäule. Die Substanzen werden mittels Massenspektrometrie detektiert.



Normungsverfahren von den Teilnehmern des Arbeitskreises alle zur Normung erforderlichen Validierungsexperimente erfolgreich durchgeführt wurden.

SPME-Einflussgrößen

Matrix: Im Rahmen der Arbeiten wurden zahlreiche SPME-Einflussgrößen wie pH-Wert, Rührgeschwindigkeit, Extraktionszeit, Fasertyp, Salzzugabe und Extraktionstemperatur optimiert. Eine wichtige Feststellung war überdies, dass die Art der Matrix, also Oberflächenwasser im Vergleich mit weniger belastetem Grund- oder Trinkwasser, keinen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer der Faser hatte. Graphische Auftragungen des zeitlichen Verlaufs der Extraktionsausbeuten zeigten für beide Matrices einen im hohen Maße vergleichbaren Verlauf. Die Fasern besaßen generell eine hohe Lebensdauer: Mechanisch überstanden sie ohne Probleme 100 Extraktions- und Thermodesorptionsvorgänge.

Injektionshäufigkeit: Die Leistungsabnahme der Fasern war jedoch individuell verschieden. Bei den meisten der untersuchten Stoffe zeigte sich innerhalb von 50 Messungen nur eine geringe Abnahme der Extraktionsausbeuten. Die Extraktionsausbeute vieler der untersuchten Stoffe war auch nach mehr als 90 Injektionen zufriedenstellend. Bei den Stoffen Parathionmethyl, Pa-

rathionethyl, Heptachlor, Pendimethalin und Mefenpyrdiethyl wurde zum Teil eine stärkere Abnahme der Extraktionsausbeuten beobachtet, die bei mehr als achtzigmaliger Verwendung der Faser mitunter nur noch 30 Prozent des Ausgangswertes ausmachte. Der Arbeitskreis empfiehlt im Validierungsdokument zur Norm eine Verwendung der Fasern für die Dauer von etwa 50 Injektionen. Die Fasern lassen sich allerdings durchaus häufiger einsetzen, wenn in der Probensequenz eine regelmäßige Rekalibrierung erfolgt, möglichst mit einem internen Standard gearbeitet wird und trotz Abnahme der Extraktionsausbeute die Anforderungen an die Empfindlichkeit erfüllt werden.

Temperatur: Die Extraktion einiger Stoffe zeigt eine mehr oder weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. In der Regel werden bei niedrigeren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erzielt. Ein genaues Einhalten der Extraktionstemperatur ist daher bei allen Proben einer Kalibrierreihe oder Probenserie notwendig. Konstante niedrige Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur oder darunter lassen sich mit handelsüblichen SPME-Autosamplern meist nicht realisieren. Der Arbeitskreis empfiehlt daher eine Extraktionstemperatur von 30 °C, die sich mühelos einhalten lässt.

Validierungsexperimente

Die im Rahmen umfangreicher Experimente erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass sich die ausgewählten Pflanzenschutzmittel mit SPME empfindlich und weit unterhalb der von der Trinkwasserverordnung geforderten Grenz- beziehungsweise Höchstwerte erfassen lassen. Die validierten Verfahren zeichnen sich durch eine hohe Reproduzierbarkeit und Linearität aus.

Fazit

Das im Rahmen der Normungsarbeiten validierte Verfahren zur PSM-Analytik zeigt, mit SPME lassen sich mehr Proben je Zeiteinheit vollständig automatisiert bearbeiten. Neben einer signifikanten Effizienzsteigerung ist die SPME herkömmlichen Techniken auch in ökologischer Sicht überlegen. Durch den Verzicht auf organische Lösemittel und diverse, für konventionelle Verfahren erforderliche Einwegmaterialien lassen sich erhebliche Ausgaben einsparen. Da nur sehr geringe Probenvolumina benötigt werden, sind weitere Einsparungen durch eine starke Vereinfachung von Proben transport, Lagerung und Kühlung möglich.

Literatur

- [1] Belardi, R. P. u. Pawliszyn, J.: The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns. *Water Pollution Res. J. Can.* 24, 179-191 (1989).
- [2] Arthur, C. L., Potter, D. W., Buchholz, K. D., Motlagh, S. u. Pawliszyn, J.: Solid-Phase Microextraction for the Direct Analysis of Water: Theory and Practice. *LC-GC* 10, (Nr. 9) 656-661 (1992).
- [3] Eisert, R. u. Levsen, K.: Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 351, 555-562 (1995).
- [4] Stien, J., Werres, F., Balsaa, P. u. Overath, H.: Pflanzenschutzmittel im Trink- und Oberflächenwasser. *Initiativen zum Umweltschutz*, Band 26, Herausg. Lay, J. P., Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Erich Schmidt Verlag, Berlin (2001).



Zum Nachweis von Pflanzenschutzmittelrückständen in Wasser laut DIN 38 407-34 verwendet das IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser ein GC/MS-System von Agilent Technologies in Verbindung mit einem GERSTEL-MultiPurposeSampler MPS für die automatisierte SPME. Darüber hinaus ermöglicht der MPS die Automatisierung sämtlicher gängiger Probenvorbereitungstechniken. Die GERSTEL-MAESTRO-Software gestattet eine komfortable Steuerung des gesamten Systems, also GC, MSD und Autosampler aus der ChemStation von Agilent Technologies.

Funktionsprinzip der SPME

■ Das Funktionsprinzip der SPME im Fall der Wasseranalyse lässt sich vereinfacht wie folgt beschreiben: Mittels einer Faser aus Quarzglas, die mit einem geeigneten Polymer, etwa Polydimethylsiloxan oder Polyacrylat, beschichtet ist, werden die Analyten der Probe entnommen. Die Faser ist an einem beweglichen Metallstift befestigt, der sich im Innern einer Stahlkanüle – vergleichbar mit einer GC-Injektionsnadel – befindet und aus der sie zur Extraktion beziehungsweise Desorption herausgeschoben werden kann.

Probenahme: Das Septum des Probengefäßes, in dem sich etwa fünf bis zehn Milliliter Probenflüssigkeit befinden, wird von der Kanüle durchstochen. Die Faser taucht in die kräftig durchmischte Flüssigkeit ein, und die Extraktion beginnt, wobei die Analyten nicht vollständig aus der Wasserpro-

be extrahiert werden, sondern es stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein zwischen den in der wässrigen Probe gelösten und in der stationären Polymerphase absorbierten Analytmolekülen.

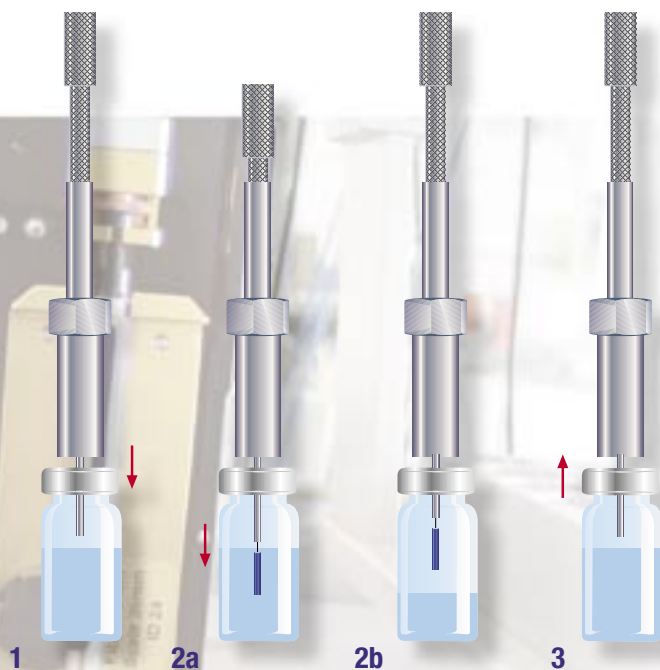
Extraktion: Der diffusionskontrollierte Stofftransport in das Polymer hängt nicht vom Probenvolumen ab, sondern ist direkt proportional zum Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe. In der Praxis eignen sich Probenvolumen von fünf bis zehn Millilitern. In der Literatur finden sich Beschreibungen zur Dynamik des Prozesses sowie



zahlreiche Anwendungsbeispiele [2, 3, 4].

Desorption: Da in der praktischen Anwendung bei konstanten Extraktionszeiten die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes nicht abgewartet werden muss, kann die Extraktion in wenigen Minuten erfolgen. Anschließend wird die Faser in die Kanüle zurückgezogen, aus dem Probengefäß entfernt und direkt in den Injektor des Gaschromatographen eingeführt. In der beheizten Zone werden die Analyten durch thermische Desorption von der Faser gelöst und gelangen mit der mobilen Phase auf die GC-Säule.

Schematische Darstellung der Einzelschritte von Analysen mittels SPME



(1) Faserführung durchstößt das Septum des Probenvials. (2a) Die Faser wird aus der Führung herausgefahren und taucht zur Anreicherung der Analyten in die Probenflüssigkeit ein. (2b) Bei der Durchführung der Headspace-SPME verbleibt die Faser oberhalb der Probe und reichert die Analyten aus dem Dampfraum an. (3) Im Anschluss an den Anreicherungsprozess wird

die Faser wieder ein- und die Faserführung aus dem Septum zurückgezogen. (4) Überführung der Faser in den Injektor (KAS). (5) Sobald die Faser im Injektor aus der Führung herausgefahren wurde, erfolgt die temperaturprogrammierte Desorption der angereicherten Analyten und die anschließende GC-Analyse.

