

Schleichendes Gift



Entnahmepraxis und Behandlung einer Probe beeinflussen die Aussagekraft und das Resultat der Analyse. Je weniger manipuliert wird, desto genauer spiegelt das Messergebnis die Wirklichkeit wider. Gut zu sehen am Beispiel des Nachweises von Schadstoffrückständen aus maritimen Sedimenten.

Von Guido Deußing

Wenn Gewässer mit Schadstoffen belastet sind, lässt sich das nicht per se auf einen aktuellen äußeren Eintrag zurückführen. Ursächlich sein können ebenso Rückstände, die bereits vor geraumer Zeit ins Wasser gelangt und zwischenzeitlich, an Partikeln adsorbiert, sedimentiert sind und die vom Grund aus kontinuierlich und gleichmäßig, einem Verteilungsgleichgewicht folgend, das Wasser kontaminieren. Will man Aussagen über den Belastungsgrad des Meeresbodens treffen und bewerten, ob eine Gefahr für die dortige aquatische Lebenswelt besteht, ist die Bioverfügbarkeit der im Sediment eingelagerten Schadstoffe zu untersuchen. Die US-amerikanischen Wissenschaftler Robert P. Eganhouse und Erica L. DiFilippo haben auf Basis der Thermodesorptions-Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (TD-GC/MS) eine Methode entwickelt, mit der dieses Vorhaben „einfach, kostengünstig, effizient und präzise“ gelingt [1].

Eigenschaften der Probenahme

Als Teil eines interdisziplinären Projekts war es Aufgabe der Wissenschaftler, Aussagen über den Verbleib und das Schicksal des 1972 in den USA verbotenen Insektizids Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) und ähnlicher Verbindungen (DDX) im Sediment des Kontinentalsockels vor der Küste Kaliforniens nahe Los Angeles zu treffen. Die Studie erfolgt vor dem Hintergrund der öffentlich geführten Diskussion darüber, ob die Notwendigkeit einer

kostenintensiven Sanierung besteht [2]: Zwischen 1947 und 1971 hat die Montrose Chemical Corporation Hunderte Tonnen DDT über die Kanalisation in den Pazifik eingeleitet und damit das Gewässer im Gebiet des Palos-Verdes-Festlandssockels (Schelf) kontaminiert.

Das Ziel von Eganhouse und DiFilippo war es nun, eine Analysenmethode zu entwickeln, die im Labor auf effiziente Weise und in einem akzeptablen Zeitraum einen möglichst realistischen Blick auf die Zustände unmittelbar in und über dem Meeresboden ermöglicht.

An drei Stellen des Palos-Verdes-Schelfs unternahmen die Wissenschaftler in etwa 60 Meter Tiefe Kernbohrungen, bei denen sie bis zu 40 Zentimeter tief in das Sediment eindringen. Zur Entnahme der Sedimentproben verwendeten sie spezielle Kunststoffzylinder. Die Zylinder waren der Länge nach mit Bohrungen versehen, die während der Beprobung mit Schrauben verschlossen waren. An Bord geholt, verschlossen die Wissenschaftler die beiden Enden der mit den Bohrkernen beladenen Zylinder; überstehendes Wasser ließ man über ein Belüftungsventil ablaufen. Dies alles geschah, ohne den eingeschlossenen Sedimentkern zu stauchen und in seiner Zusammensetzung beziehungsweise Struktur zu verändern, schildern Eganhouse und DiFilippo. Die Bohrkern wurden danach gekühlt und ins Labor des United States Geological Survey (USGS) Water Science Center in San Diego gebracht, wo sie in vertikaler Lage bei elf Grad Celsius bis zur Analyse gelagert wurden.

Extraktion mit Einmal-Faser

Eganhouse und DiFilippo gelang es, den realen Zustand des Sediments weitestgehend zu konservieren und das Gleichgewicht der natürlichen Verteilung der Schadstoffe zwischen Sediment und Wasser in den Sedimentporen nicht zu verändern. Hierauf beziehungsweise auf die im Porenwasser frei vorliegenden Schadstoffe richteten die Wissenschaftler ihr weiteres Augenmerk.

Die nächste Stufe bestand darin, die im Porenwasser vorliegenden Schadstoffe zu extrahieren und für die TDU-GC/MS-Analyse auf einem geeigneten Trägermaterial anzureichern.

Eganhouse und DiFilippo hatten sich als Extraktionstechnik auf die Festphasenmikroextraktion (SPME) verständigt und verwendeten nach hinreichenden Testläufen mit einer dünnen Lage Polydimethylsiloxan (PDMS) beschichtete, zehn Zentimeter lange Fused-Silica-Fasern (Fiberguide / Dr. M. T. O. Jonker), die sie durch die seitlich angebrachten Bohrungen in den Kunststoffzylindern in den Sedimentkern einführten. Dort verblieben die Fasern für bis zu 79 Tage, um ein Gleichgewicht zwischen Faser, Wasser und Sediment entstehen zu lassen.

Die Fasern wurden nach unterschiedlichen Verweilzeiten entnommen und für die Thermodesorptions-GC/MS-Analyse präpariert: Sie wurden gespült, getrocknet und in zwei Zentimeter lange Stücke geschnitten, die wiederum in Mikrovials überführt und bis zur Messung kontaminationsfrei bei -20 °C gelagert wurden.

Intuitive Softwaresteuerung

Die Mikrovials, die jeweils drei Stücke einer einzelnen SPME-Faser enthielten, wurden in spezielle taillierte Thermodesorptionsröhrchen aus Glas überführt, die mit einem Transport-Adapter für die automatisierte Handhabung durch den GERSTEL-MultiPurposeSampler (MPS) versehen waren. Für die Thermodesorption der SPME-Fasern verwendeten Eganhouse und DiFilippo eine GERSTEL-ThermalDesorptionUnit (TDU), die mit einem GERSTEL-KaltAufgabeSystem (KAS) verbunden war, in dem die verflüchtigten Analyten unter Einsatz einer Flüssigstickstoffkühlung cryofokussiert wurden.

Dank seiner intuitiven MAESTRO-Software-Steuerung ermöglicht der GERSTEL-MPS laut Eganhouse und DiFilippo überdies sowohl den raschen und sicheren Wechsel der Glasröhrchen als auch die automatisierte Aufgabe von Kalibrationsstandards oder die Zugabe interner Standardlösungen in die TDU-Röhrchen.

Vom KAS aus wurden die Analyten temperaturprogrammiert auf einen Agilent 6890-Plus-GC überführt; die Trennung der Analyten erfolgte auf einer 30 m langen DB 5-Fused-Silica-Kapillarsäule mit 0,25 mm ID und 0,25 µm Schichtdicke, die über eine beheizte Transferleitung unmittelbar an ein 5973 MSD (Agilent Technologies) angeschlossen war. Das Interface wurde isotherm auf 275 °C gehalten, der Quadrupol auf 150 °C und die Ionenquelle auf 230 °C. Die Aufzeichnung erfolgte im Full-Scan-Modus von 50 bis 500 amu mit 1,68 Scans pro Se-

kunde. Die Steuerung des TDU-GC/MS-Systems sowie die Datenerfassung erfolgten über die Agilent-ChemStation mit integrierter GERSTEL-MAESTRO-Software. Die Bestätigung der Verbindungsidentität basierte auf MS- und Retentionszeitdaten sowie dem Vergleich mit Massenspektren in den NIST-MS-Datenbanken, berichten Eganhouse und DiFilippo.

Die Zielvorgaben wurden erfüllt

Nach einer Zeit umfangreicher Optimierungsarbeiten, im Zuge derer Eganhouse und DiFilippo die verschiedenen Stellschrauben, darunter die Art des Extraktionsmediums sowie die verwendeten Temperaturen und Temperaturprofile, feinjustiert hatten, gelang den Forschern mit ihrer TDU-GC/MS-Methode die Bestimmung von zehn DDT-verbundenen Verbindungen im Porenwasser mariner Sedimentproben. Zu den Analyten zählten: 4,4'-DDNS, 4,4'-DDNU, 4,4'-DDMU, 2,4'-DDE, 4,4'-DDMS, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT und 4,4'-DDT. Die Bestimmungsgrenzen der Methode lagen im Full-Scan-Modus für alle DDX im Bereich von 1,77 ng/µL (4,4'-DDNS) und 1,66 ng/µL (4,4'-DDT), im Single-Ion-Monitoring-Modus (SIM) zwischen 1,90 pg/µL (4,4'-DDNS) und 4,98 pg/µL (4,4'-DDT).

Die relevanten statistischen Parameter sprechen von einer hohen Güte der zugrunde liegenden TDU-GC/MS-Methode, die sich obendrein als relativ einfach in der Handhabung, kostengünstig, effektiv und präzise erwiesen habe, schreiben die Forscher in ihrer Schlussfolgerung. Mit ihrer Methode ließen sich zudem auch andere hydrophobe organische Verbindungen im Konzentrationsbereich unterhalb Parts-per-Trillion mit kommerziell verfügbarer Ausrüstung nachweisen. Insbesondere eigne sich ihre Methode für Studien, die eine hohe räumliche Auflösung erfordern oder eine Langzeitüberwachung umweltrelevanter Parameter zum Inhalt haben.

Apropos: Die Analyse des Porenwassers jener Sedimentproben, die Eganhouse und DiFilippo im Zuge von Kernbohrungen gezogen haben, wiesen eine dominante Belastung mit 4,4'-DDNU, 4,4'-DDMU, 4,4'-DDE und 2,4'-DDE auf. Die Wissenschaftler fanden ferner eine Anzahl unterschiedlicher Verbindungen natürlichen und anthropogenen Ursprungs, darunter Fettsäuren, Sterole, Tenside, Benzinadditive, Antioxidantien, Weichmacher sowie polychlorierte Biphenyle (PCB).

Quelle

[1] Robert P. Eganhouse, Erica L. DiFilippo, Determination of 1-chloro-4-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene and related compounds in marine pore water by automated thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry using disposable optical fiber, *Journal of Chromatography A*, 1415 (2015) 38–47

[2] www.scientificamerican.com/article/the-mystery-of-the-vanishing-ddt-in-the-ocean-near-los-angeles (10. 12. 2017)

