

GERSTEL-Twister spürt Geruchsverursacher auf

Wenn Trinkwasser zum Himmel stinkt

Autoren

David Benanou, Françoise Acobas und Marie R. de Roubin; Anjou Recherche, Analytical Research Department; 1 place de Turenne; 94417 Saint-Maurice; Frankreich; E-Mail: david.benanou@generale-des-eaux.net; francoise.acobas@generale-des-eaux.net

Einführung

Die Anwesenheit ansonst harmloser Geschmacks- und Geruchskomponenten kann Verbrauchern wahrlich den Genuss von Leitungswasser verderben. Meist ist es ein chloriger oder erdig-muffiger Geruch, der die Gemüter bewegt. Ziel unserer Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem sich sechs organische Geruchskomponenten rasch und sicher in Wasser analysieren lassen. Die Komponenten waren: Geosmin, 2-Methylisoborneol, 2,4,6-Trichloranisol, 2,3,6-Trichloranisol, 2,3,4-Trichloranisol und 2,4,6-Tribromanisol; sie mussten auf dem Sub-Nanogrammlevel quantifiziert werden, das heißt unter oder nahe ihrer Geruchsschwelle (Tab. 1). Angewendet wurde die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS) als Analysemethode und der GERSTEL-Twister beziehungsweise die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) zur Probenahme und Probenvorbereitung.

Ergebnisse und Diskussion

Einfluss der Extraktionszeit

Untersucht wurde die Kinetik der Sorption der Komponenten auf dem PDMS-Mantel des Twisters. Quellwasser, das mit 2 ng/L je Komponente aufgestockt war, wurde unterschiedlich lange extrahiert; die Zeiten lagen zwischen 15 und 300 Minuten (Abb. 1). Unabhängig von der Komponente erfolgte die Sorption relativ schnell innerhalb von 120 Minuten, danach verlangsamte sie sich, ohne jedoch ein Plateau zu erreichen. Für Routineanalysen mit hohem Probendurchsatz wurde empirisch eine Extraktionszeit von 120 Minuten gewählt.

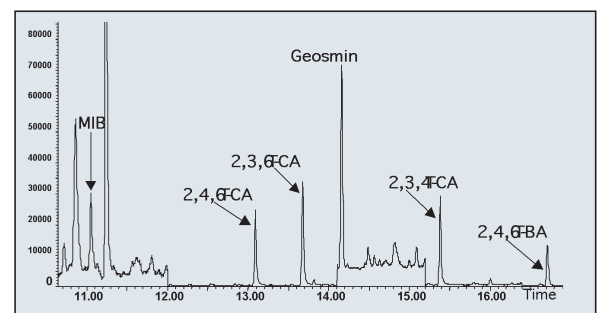


Abbildung 1: SIM-Chromatogramm von Quellwasser, das mit 2 ng/L jeder Komponente aufgestockt war.

Einfluss des Probenvolumens

Die maximale Wiedergewinnung mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) wurde geschätzt, der Logarithmus K_{ow} der Komponenten experimentell bestimmt und mit der Software KNOWWIN (SRC, 2000) berechnet. Tabelle 2 zeigt die experimentell ermittelten und berechneten Logarithmen K_{ow} jeder Komponente.

Für den Versuch wurden unterschiedliche Volumina Quellwasser (10 bis 200 mL) mit jeweils 1 ng jeder Komponente aufgestockt und mit dem Twister (20 mm, 47 μ L PDMS) extrahiert. Die Extraktionsdauer betrug zwei Stunden.

Die experimentell ermittelten Ergebnisse stimmten mit der Theorie überein – je größer das Probenvolumen, desto kleiner die Wiederfindung –, lagen aber unter den erwarteten Werten. Auch nach zwei Stunden Rühren wurde das Gleichgewicht nicht erreicht. In Abhängigkeit von der jeweiligen Komponente und mit zunehmendem Probenvolumen wuchs der Unterschied zwischen den experimentellen und den erwarteten Werten.

Mit dem Probenvolumen wuchs auch der Anteil an angereicherten Komponenten im PDMS-Mantel des Twisters: für die meisten bis 100 mL Probenvolumen; eine Vergrößerung des Volumens auf 200 mL brachte keinen signifikanten Response-Gewinn.

Um Konzentrationen in Nähe der Geruchsschwellen zu erhalten, wurden zwei Aliquoten einer Probe zu je 100 mL parallel mit je einem Twister extrahiert und anschließend beide Stäbchen gleichzeitig desorbiert.

Einfluss der Lagerung nach der Extraktion

Die Extraktion aus Quellwasser, das mit 2 ng/L jeder Komponente aufgestockt war, wurde sechsmal wiederholt. Dabei wurden jeweils 10 mL Proben für die Dauer von zwei Stunden mit je einem Twister behandelt. Ein Twister wurde sofort desorbiert, die anderen fünf wurden in verschlossenen Vials bei 4 °C aufbewahrt, um sie später zu analysieren. Abbildung 6 zeigt den Einfluss der Lagerung auf die Response aller Komponenten.

Resultat: Auch nach einer Woche Lagerung ging keine Komponente verloren. Das lässt den Schluss zu,

- nach erfolgter Extraktion statt der Probe den Twister aufzubewahren, sofern die chromatographische Analyse nicht sofort erfolgen kann, und
- mögliche Geruchsverursacher unverzüglich zu trappen, wenn es Beschwerden über schlecht schmeckendes Wasser gibt. Und Wasserproben müssen nicht mehr an entsprechende Laboratorien verschickt werden: Die Extraktion kann beim Kunden vor Ort erfolgen.

| Name | experimentell log K_{ow} | berechnet log K_{ow} |
|----------------------|----------------------------|------------------------|
| 2-Methylisoborneol | 3,31 | 2,85 |
| 2,4,6-Trichloranisol | 3,85 | 4,01 |
| 2,3,6-Trichloranisol | 3,64 | 4,01 |
| Geosmin | n/a | 3,57 |
| 2,3,4-Trichloranisol | 3,74 | 4,01 |
| 2,4,6-Tribromanisol | 4,48 | 4,75 |

Tabelle 2: Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) der untersuchten Komponenten

| Name | Abkürzung | Geschmack | Geruchsschwelle | CAS-Nummer |
|----------------------|-----------|--------------|-----------------|------------|
| 2-Methylisoborneol | MIB | erdig | 5 - 10 ng/L | n/a |
| 2,4,6-Trichloranisol | 246-TCA | muffig | 0,1 - 2 ng/L | 6130-75-2 |
| 2,3,6-Trichloranisol | 236-TCA | muffig | 0,2 - 2 ng/L | 50375-10-5 |
| Geosmin | Geosmin | kampferartig | 1 - 10 ng/L | 19700-21-1 |
| 2,3,4-Trichloranisol | 234-TCA | muffig | 0,2 - 2 ng/L | 54135-80-7 |
| 2,4,6-Tribromanisol | 246TBA | muffig | 0,15 - 10 ng/L | 607-99-8 |

Tabelle 1: Analytierte Geruchskomponenten

Verwendete Geräte und Analysebedingungen

Gaschromatograph 6890 (Agilent Technologies)

Säule: HP5-MS, Länge 30 m, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μ m

Trägergas: Helium

Fluss: 1,5 mL/min (konstant)

Temperaturprofil: 50 °C – 2 min – 10 °C/min – 200 °C – 25 °C/min – 300 °C (2 min)

Massenspektrometer 5973 (Agilent Technologies)

Modus: Single-Ion-Monitoring

ThermoDesorptionSystem TDS A (GERSTEL)

Modus: Split; Temperaturprogramm: 30 °C (0,8 min) – 60 °C/min – 280 °C (5 min)

KaltAufgabeSystem KAS 4 (GERSTEL)

Cryofokussierung bei -100 °C. Anschließend mit 10 °C/s auf 300 °C aufgeheizt und dort 2 Minuten lang gehalten. Die Injektion erfolgte mit Lösungsmittel-ausblendung.

Twister (GERSTEL)

20 mm, 0,5 mm PDMS

Chemische Standards und Reagenzien

- Methanol (Pestizid-Qualität, Merck, Darmstadt)
- Quellwasser für Blindproben und Standards
- 2-Methylisoborneol, 2,4,6-Trichloranisol, 2,3,6-Trichloranisol, 2,3,4-Trichloranisol, 2,3,6-Tribromanisol, Geosmin und 2,4,6-Trichloranisol D₅ (Promochem, Frankreich)
- Vorratslösung für MIB, Geosmin und die Haloanisole aus Quellwasser mit 1 μ g/L bereit. Bei 4 °C einen Monat lang haltbar.
- Interner Standard: 2,4,6-TCA D₅ in Quellwasser (20 μ g/L). Bei 4 °C einen Monat lang haltbar.

Extraktion

- Die Extraktion der Komponenten erfolgte als Parallelbestimmung: In jeweils ein 125-mL-Vial wurden 100-mL Wasserprobe, 5 mL Methanol, 40 μ L interner Standard sowie ein Twister gegeben. Daraufhin wurden die Wasserproben für die Dauer von zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Twister wurde entnommen, trocken getupft, in ein Desorptionsröhrchen aus Glas überführt und im TDS desorbiert.



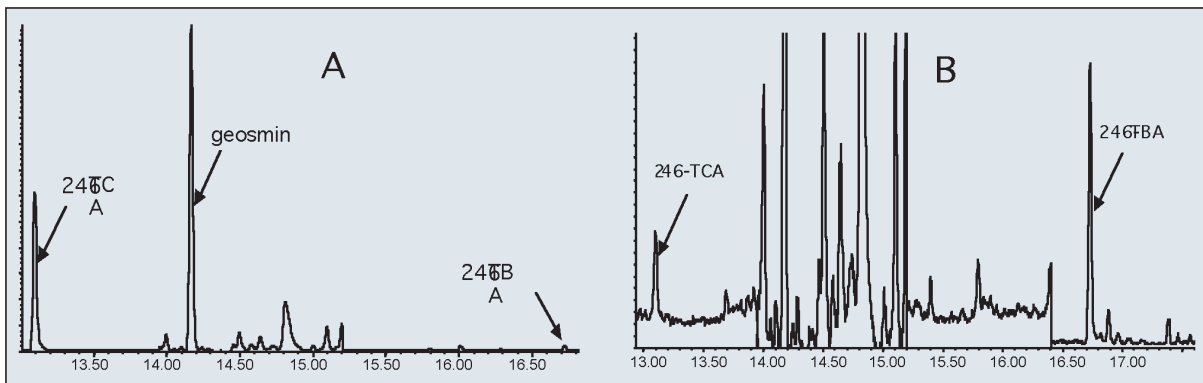


Abbildung 2: Im SIM-Modus erhaltene Chromatogramme der Proben A und B

Validierung der Methode

Die Methode wurde gemäß den AFNOR-Richtlinien XP T 90-210 validiert; die Validierungskriterien wurden für alle Zielkomponenten erfüllt (Tab. 3). Der Praxistest erfolgte unter Anwendung echter Wasserproben, die aufgrund von Beschwerden über Geschmack und Geruch analysiert wurden.

Fall 1

Zwei Proben (A und B) wurden im Haushalt eines Kunden genommen: Probe A hatte einen ausgeprägt muffigen Geruch, Probe B einen leicht muffigen und ausgeprägt metallischen Geruch. Mit dem Twister erfolgte die Extraktion, im SIM-Modus die Analyse mittels GC/MS auf MIB, Geosmin und Haloanisole; Tabelle 4 zeigt die quantitativen Ergebnisse, Abbildung 2 die Chromatogramme.

Die in den Proben gefundenen Komponenten-Konzentrationen erklären den muffigen Geruch. Um weitere Geruchskomponenten zu identifizieren, wurden die Pro-

| | R | LOQ ng/L | Wiederholbarkeit in % | Richtigkeit in % | Reproduzierbarkeit in % |
|-----------|--------|----------|-----------------------|------------------|-------------------------|
| MIB | 0,9987 | 1 | 4 - 10 | 89 | 13 |
| 2,4,6-TCA | 0,9998 | 0,1 | 1 - 5 | 97 | 4 |
| 2,3,6-TCA | 0,9998 | 0,1 | 4 - 11 | 97 | 5 |
| Geosmin | 0,9991 | 0,5 | 2 - 10 | 83 | 9 |
| 2,3,4-TCA | 0,9998 | 0,2 | 7 - 15 | 87 | 13 |
| 2,4,6-TCA | 1,0000 | 0,2 | 2 - 9 | 91 | 15 |

Tabelle 3: Ergebnisse der Validierung für die Zielkomponenten

ben erneut mit dem Twister, jedoch ohne internen Standard extrahiert; die Detektion erfolgte im Scan-Modus.

Die olfaktorische Detektion von Probe A ergab bei den Retentionszeiten für 2,4,6-TCA und Geosmin einen ausgeprägt muffigen Geruch; als auffällig erwies sich ein typisch medizinischer Geruch bei 8 sowie ein Lösemittelgeruch bei 14 Minuten. Die olfaktorische Detektion der B-Probe ergab einen mittleren muffigen Geruch bei der Retentionszeit für 2,4,6-TBA sowie einen medizinischen Geruch bei etwa 8 Minuten.

Dank Massenspektrum und Isotopenverhältnis zeigte Probe A eine bromierte Komponente nach 8,4 min sowie eine chlorierte Komponenten nach 13,9 min. Der medizinische Geruch ging zurück auf Dibrommethyljodid, einem chlorierten Nebenprodukt, der Lösemittelgeruch mit Tetrachlorbenzol (Abb. 3). In Probe B wurde ebenfalls Dibrommethyljodid nachgewiesen.

| | Probe A[C] (ng/L) | Probe B[C] (ng/L) |
|----------------------|-------------------|-------------------|
| 2-Methylisoborneol | < 1 | < 1 |
| 2,4,6-Trichloranisol | 8,9 | 0,2 |
| 2,3,6-Trichloranisol | < 0,1 | < 0,1 |
| Geosmin | 5,2 | < 0,5 |
| 2,3,4-Trichloranisol | < 0,2 | < 0,2 |
| 2,4,6-Tribromanisol | 0,4 | 1,3 |

Tabelle 4: Konzentration der Zielkomponenten in den Proben A und B

Fall 2

In einem Wassertank in der Nähe von Paris stank es aus nicht offensichtlicher Ursache. Bei der Probenahme fielen zunächst Risse im Tank auf, und die Geschmacksanalyse des genommenen Wassers ergab einen chlorigen Geschmack, der von einem intensiv muffigen Geschmack überlagert (Schwellentest Nr. 5) wurde. Was aber brachte das Trinkwasser, das aus Grundwasser gewonnen wurde, derart zum Stinken? Auf der Suche nach der Ursache wurde wie folgt verfahren:

Mit Sand wurde durchlüftet und filtriert, um Eisen zu entfernen, dem schloss sich eine Chlorierung an kurz vor dem Einlass in den Tank, um Keime abzutöten.

Die Beschichtung des Tanks ist für Wasser undurchlässig und besteht aus einem synthetischen Zement, der durch Mischen eines grauen elastischen Zements mit einem weißen Kunstharz in wässriger Lösung hergestellt wurde. Die Schicht ist sehr elastisch und setzt keine organischen Komponenten frei.

Das gefilterte und chlorierte Wasser wurde mit dem Twister extrahiert und auf die Eingangs genannten Komponenten hin quantitativ analysiert. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse.

Als einzige Geschmackskomponente von sechs fanden wir das 2,4,6-Tribromanisol in einer Konzentration von 5,6 ng/L, was den muffigen Geschmack des Wassers erklärte; das gefilterte Wasser schien keine der genannten sechs Geruchsverursacher zu enthalten.

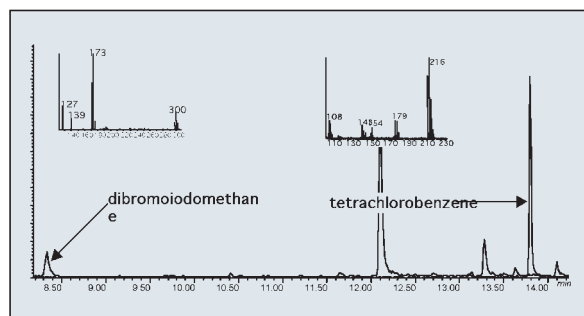


Abbildung 3: Scan-Chromatogramm der Probe A

Während die olfaktometrische Detektion keinen charakteristischen Geruch des gefilterten Wassers ergab, roch das chlorierte Wasser sehr muffigen bei der Retentionszeit von 2,4,6-TBA sowie unterschiedlich phenolisch nach 8, 14 und 17 Minuten.

Um sie gaschromatographisch untersuchen zu können, wurden die phenolischen Komponenten in einer 10 mL Wasserprobe mit 1 g K₂CO₃ und 500 µL Essigsäureanhydrid derivatisiert; die Detektion erfolgte im Scan-Modus. Wir konnten feststellen, außer Phenol enthielt die Probe auch 2,4,6-Trichlorphenol und 2,4,6-Tribromphenol. Die Ergebnisse der Schnüffel- und der MS-Detektion sind in Tabelle 6 zusammengefasst; Abbildung 4 zeigt die erhaltenen Chromatogramme.

Aufgrund vorliegender Ergebnisse wurde die Annahme favorisiert, die Tankbeschichtung habe Phenol freigesetzt, das mit überschüssigem Chlor zu 2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP reagierte. 2, 4, 6-TBA wurde schließlich synthetisiert durch Organismen, die auf der Oberfläche der Beschichtung siedelten. Ungeklärt blieb jedoch, warum trotz Anwesenheit von 2,4,6-TCP und 2,4,6-TBP nur das 2,4,6-TBA gebildet wurde.

Fall 3

Die sensorische Wasserqualität wurde entlang eines kommunalen Trinkwasserleitungssystems nachweislich schlechter. Beschwerden kamen von Verbrauchern, weit entfernt vom Wasserwerk. Zwei Proben wurden genommen: die erste am Auslass des Wasserwerks (A), die zweite im Haus eines Verbrauchers am Ende des Leitungssystems (B). Probe A hatte einen chlorigen Geruch, während die B-Probe muffig, sumpfig und erdig roch (Schwellentest Nummer: >10).

Die Messung ergab keine Kontamination der A-Probe mit Geosmin, MIB und Haloanisolen. In der B-Probe hingegen wurden 2,4,6-TCA und 2,3,4-TCA in einer Konzentration von 0,1 ng/L beziehungsweise 0,2 ng/L gemessen; damit ließen sich Geschmack und Geruch jedoch nicht erklären. Die Wasserproben wurden ein weiteres Mal mit dem Twister extrahiert – diesmal ohne Zugabe des internen Standards – und erneut analysiert; die Detektion erfolgte olfaktorisch und im Scan-Modus.

Olfaktorisch ergab die Untersuchung der Probe B verschiedene Gerüche; die Untersuchung der A-Probe verlief negativ. Die für die B-Probe erhaltenen Schnüffel- und MS-Ergebnisse finden sich in Tabelle 7: Sieben verschiedene Gerüche konnten erschnüffelt werden, wovon einige mit der Geruchsprofilanalyse übereinstimmten.

Zusammenfassung

Es wurde eine schnelle SBSE-GC-MS-Olfaktometrie-Methode für die Bestimmung von MIB, Geosmin und Haloanisol-Komponenten in Wasser entwickelt.

Die Kombination von GC-MS- und dem Twister (SBSE) führt zu sehr niedrigen Nachweisgrenzen für alle Komponenten dicht bei oder unterhalb ihrer Geruchsschwellen. Extraktionszeit, Einfluss des Probenvolumens und Lagerzeit wurden untersucht, um die Empfindlichkeit der Messung zu verbessern. Die endgültige Methode wurde gemäß AFNOR-Richtlinien validiert.

Die Linearität wurde mit dem Korrelationskoeffizienten (R) im Bereich von 0,9987 bis 1,000 untersucht. Wiederhol- und Reproduzierbarkeit lagen jeweils unter 15 Prozent und die Wiedergewinnung lag je nach Komponente zwischen 87 und 117 Prozent. Der Twister ließ sich nach Extraktion unter geeigneten Bedingungen sieben Tage lang ohne Komponentenverlust aufbewahren.

| Retentionszeit (min) | Geruch | Intensität | Qualifikation(Acetatderivat) |
|----------------------|------------|------------|------------------------------|
| 8,5 | phenolisch | ++++ | Phenol |
| 13,7 | phenolisch | ++ | 246-Trichlorphenol |
| 15,9 | muffig | | 246-Tribromanisol |
| 16,8 | phenolisch | +++ | 246-Tribromphenol |

Tabelle 6: Gerüche, die während des chromatographischen Laufs von Probe B generiert wurden

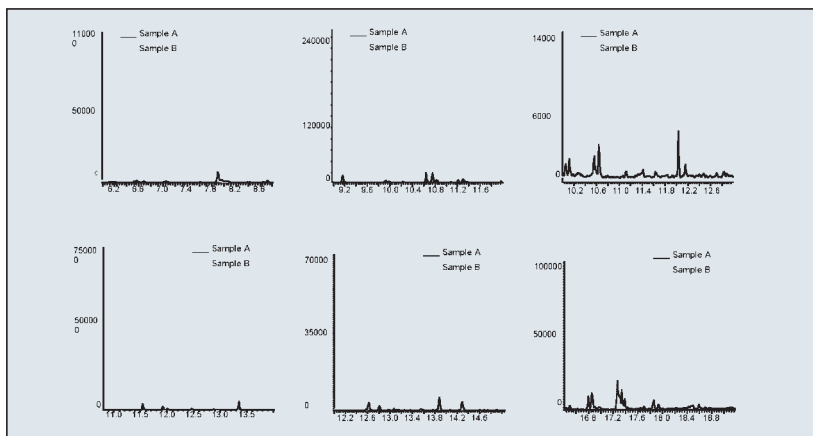


Abbildung 4 zeigt den Vergleich der rekonstruierten Chromatogramme (RIC) von jeder gerochenen Komponente für Probe A und Probe B.

Die Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) ergab, angewandt auf echte geruchbelastete Wasserproben, eine gute Korrelation zwischen der Geruchsprofilanalyse, der MS-Analyse und der olfaktometrischen Detektion. Bei der Analyse von MIB, Geosmin und Haloanisolen erwies sich die SBSE als hochwirksame und nützliche Technik.

Das vorgestellte Verfahren eignet sich, Geruchskomponenten in Wasser in sehr niedrigen Konzentrationen schneller zu identifizieren als es mit herkömmlichen Techniken bislang möglich ist.

Weitere Informationen: Coupon GA 30 / Twister 10-13

| Gefiltertes Wasser [C] (ng/L) | Chloriertes Wasser [C] (ng/L) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 2-Methylisoborneol | < 1 |
| 2,4,6-Trichloranisol | < 0,1 |
| 2,3,6-Trichloranisol | < 0,1 |
| Geosmin | < 0,5 |
| 2,3,4-Trichloranisol | < 0,2 |
| 2,4,6-Tribromanisol | < 0,2 |

Tabelle 5: Konzentration der Zielkomponenten in gefiltertem und chloriertem Wasser

| Retentionszeit | Geruch | Qualifizierung |
|----------------|----------|------------------------|
| 7 | Schweiß | Phenylacetataldehyd |
| 7,8 | sumpfig | Dimethyltrisulfid |
| 10,7 | Zitronen | Decanal ? |
| 12 | Blume | Undecanal ? |
| 12,8 | Schweiß | nicht identifizierbar |
| 12,9 bis 15,2 | muffig | Alkylbrombenzolisomere |
| 16,07 | ranzig | Isopropyl-dodecanoat ? |
| 16,8 bis 17,4 | Teer | Diisopropyl-naphthalen |
| 20,15 | Teer | Dodecahydrophenanthren |

Tabelle 7 Gerüche, die bei Untersuchung von Probe B festgestellt wurden