

Automatisierte Probenvorbereitung

Damit Leitungsrohre unser Trinkwasser nicht vergiften



Um eine große Bandbreite möglicher Migrationen aus Kunststoffrohren, wie sie üblicherweise in der Hausinstallation zur Trinkwasserversorgung eingesetzt werden, sicher und sensitiv analysieren zu können, setzt das Hygiene-Institut Gelsenkirchen auf die automatisierte Headspace-Technik in Verbindung mit der Flüssig-flüssig-Extraktion. Trennung und Detektion der Probeninhaltsstoffe erfolgen mittels GC/MS. Zur Identifizierung von Geruchsstoffen wird ein olfaktorischer Detektor eingesetzt.

Es gibt Fachleute, die unseren mittlerweile nahezu zwanghaften Hang zum Wassersparen zumindest teilweise in Frage stellen. Obwohl Trinkwasser das wichtigste Lebensmittel überhaupt und global betrachtet eine äußerst begrenzte Ressource ist, fordern sie, Wasser müsse fließen – zumindest in der kommunalen Trinkwasserversorgung. Das erfordere allerdings, dass der Endverbraucher den Dingen auch seinen Lauf lasse.

Das Umweltbundesamt (UBA) schreibt in seiner Broschüre „Trink was – Trinkwasser aus dem Hahn“, Wasser sollte den Weg vom Wasserversorger zum Wasserhahn möglichst rasch zurücklegen – schon im Interesse des eigenen Wohlbefindens und der eigenen Gesundheit. Wasser, das längere Zeit in Rohrleitungen stagniere, also gestanden habe, sei mit einem Lebensmittel vergleichbar, dessen Mindesthaltbarkeitsdatum abgelaufen sei, schlussfolgert das UBA.

Stagnationswasser und Kontaminationen

Stagniert das Trinkwasser in Leitungen, kann es in Abhängigkeit von Zustand, Art und Qualität des verwendeten Leitungsmaterials entweder Korrosionsprodukte aufnehmen, sofern Leitungen aus Metall installiert wurden, oder organische Komponenten, wenn Kunststoffrohre verwendet wurden. Migrationen belasten das Trinkwasser nicht nur phy-

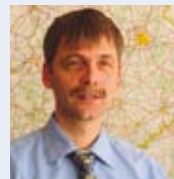
sikalisch oder chemisch, sondern auch mikrobiologisch, da sie und ihre Reaktionsprodukte die im Wasser vorhandene Zahl an Keimen in schädlicher Weise erhöhen können: Die Qualität des Trinkwassers könne sich in kurzer Zeit derart verschlechtern, dass es sich nicht mehr zur Zubereitung von Speisen und Getränken eigne, schreibt das UBA.

Ungeachtet dieser Feststellung, die unmittelbar mit stagnierendem Wasser zusammenhängt, fordert § 17 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV2001), zur Neuerrichtung oder Installation von Anlagen, die der Aufbereitung oder Verteilung von Trinkwasser dienen, Werkstoffe zu verwenden, die in Kontakt mit Wasser nur so viele Stoffe freisetzen, wie der sachgemäße Gebrauch des Produkts unbedingt erfordert. Stoffe, die ins Wasser übergehen, dürfen zudem des Menschen Gesundheit und Wohlbefinden nicht beeinträchtigen, ja nicht einmal Geruch und Geschmack des Wassers verändern.

Ob und, wenn ja, welche Inhaltsstoffe handelsübliche Kunststoffrohrleitungen, also solche, wie sie bei der Trinkwasserinstallation im Haus eingesetzt werden, freisetzen und Wasser belasten, das hat Dr. Andreas Koch vom Hygiene-Institut Gelsenkirchen untersucht. Basis

Foto: Forum Trinkwasser





Dr. Andreas Koch
Hygiene-Institut des Ruhrgebiets,
Gelsenkirchen

seiner Analyse war die „Leitlinie des Umweltbundesamtes (UBA) zur veränderten Durchführung der KTW-Prüfung bis zur Gültigkeit des Europäischen Akzeptanzsystems für Bauprodukte im Kontakt mit Trinkwasser (EAS)“. Den Fokus legte Dr. Andreas Koch auf Rohrleitungen, „weil sie von allen gängigen Installationsprodukten dem Wasser die größte Angriffsfläche bieten“, erklärt der Chemiker. Das liege an dem geringen Rohrquerschnitt und dem entsprechend ungünstigen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.

Herstellung von Prüfwasser nach DIN EN 1420

Dr. Andreas Koch untersuchte Kunststoffrohre unterschiedlicher Werkstofftypen, darunter zwei Rohre aus Polyvinylchlorid (PVC), sechs Verbundrohre mit einer Innenschicht aus vernetztem Polyethylen (PE-X) beziehungsweise Polyethylen (PE), drei PE-Xa- beziehungsweise PE-Xc-, also unterschiedlich vernetzte PE-Rohre, und je ein Rohr aus Polybutylen (PB) und Polypropylen (PP). Alle Rohre hatten einen Innendurchmesser von 11 bis 17 mm.

Die Prüfwässer stellte der Chemiker auf Basis der DIN EN 1420, „Bestimmung des Geruchs und Geschmacks von Wasser in Rohrleitungssystemen“, in einem mehrstufigen Stagnationsversuch her: Die Rohre wurden bei 23 °C sowohl mit entmineralisiertem als auch mit gechlortem Wasser (1 mg Chlor/L Wasser) behandelt (Stagnationszeiten: 3 x 72 h); die Warmwasserprüfung erfolgte unter gleichen Bedingungen bei 60 °C (Stagnationszeit 3 x 24 h).

GC/MS-Analyse und olfaktorische Detektion

Zur Anreicherung der Kohlenwasserstoffe aus den Prüfwässern nutzte der Wissenschaftler die statische Headspace-Technik und die Flüssig-flüssig-Extraktion. Die Kombination sei sinnvoll, um eine möglichst große Anzahl von Substanzen nachzuweisen, die aus Polymermaterialien migrieren

können. Dr. Andreas Koch: „Während sich mit der Flüssig-flüssig-Extraktion vor allem schwerflüchtige organische Verbindungen extrahieren lassen, ermöglicht die statische beziehungsweise dynamische Headspace-Technik, geruchsaktive Substanzen anzureichern.“ Geruchsstoffe besäßen schließlich eine gewisse Flüchtigkeit, erklärt der Chemiker, andernfalls könnten sie nicht in die Nase gelangen und eine Geruchswahrnehmung auslösen.

Nach der automatisierten Probenvorbereitung und Probenaufgabe erfolgte die Auftrennung der Substanzgemische gaschromatographisch und die Identifizierung der Geruchskomponenten mittels massenselektiver Detektion. Um neben der qualitativen beziehungsweise quantitativen Analyse eine geruchliche Bewertung vornehmen zu können, kam der GERSTEL-Olfactory-DetectorPort (ODP) zum Einsatz. Dr. Andreas Koch: „Der olfaktorische Detektor erlaubt es, parallel zum Chromatogramm ein Olfaktogramm aufzunehmen. Wird von der Testperson ein Geruch wahrgenommen, kann sie einen Signalgeber betätigen und eine mündliche Geruchsbeschreibung aufzeichnen.“

Parallel zur GC/MS-ODP-Analyse ließ Dr. Andreas Koch den Geruchsschwellenwert „TON“ (Threshold Odour Number) der nach DIN EN 1622 hergestellten Prüfwässer bestimmen, und zwar mittels eines Panels bestehend aus fünf sensorisch geschulten Testpersonen. Der Geruchsschwellenwert TON ist definiert als Verdünnungsverhältnis, oberhalb dessen bei der Probe kein Geruch wahrnehmbar ist. Geruchsfreies Wasser etwa hat einen Geruchsschwellenwert von 1. Der Grenzwert gemäß deutscher Trinkwasserverordnung beträgt 2 bei 12 °C und 3 bei 25 °C Wassertemperatur.

TOC-Konzentration gibt einen ersten Überblick

Ob organische Inhaltsstoffe in den Prüfwässern enthalten sind, wurde über die TOC-Konzentration (TOC = Total Orga-

nic Carbon) ermittelt. Die Beurteilung erfolgte nach den Empfehlungen für Kunststoffe und andere nichtmetallische Werkstoffe, die mit Trinkwasser in Kontakt kommen (KTW-Empfehlungen), und dem darin beschriebenen Grenzwert für Rohre von 2,5 mg/m² x d; der TOC-Grenzwert gilt für das Prüfwasser der dritten Versuchsstufe des Kaltwassertestes (23 °C). Dr. Andreas Koch: „Neun der 13 geprüften Rohre erfüllten im Kaltwasserversuch die Anforderungen der KTW-Empfehlung – in Kontakt mit entmineralisiertem Wasser und mit gechlortem Wasser. Der Materialflächenwert lag in der maßgeblichen dritten Versuchsstufe in diesen Fällen unter 2,5 mg/m² x d.“

In den übrigen fünf Rohren wurden im Kontakt mit entmineralisiertem Wasser TOC-Gehalte bis zu 14 mg/m² x d und in Kontakt mit gechlortem Wasser bis maximal 16 mg/m² x d gemessen. Im Warmwassertest (60 °C) wurden nach dreitägiger Stagnationszeit (3 x 24 h) hingegen TOC-Konzentrationen bis zu 158 mg/m² x d gefunden.

Headspace-Analyse: Leichtflüchter migrieren vor allem aus unvernetztem PE

Die Headspace-GC/MS-Analyse ergab: Leichtflüchtige Verbindungen migrieren vor allem aus unvernetzten oder vernetzten Polyethylenmaterialien (PE/PE-X) und nur in geringen Mengen aus den untersuchten PVC-, Polybutylen- oder Polypropylenmaterialien. Die vernetzten PE-Rohrtypen wiesen eine mehr oder weniger hohe Konzentration an 2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol) auf: „Bis auf eine Ausnahme fanden sich in den Migraten der PE-X-Rohrtypen *tert*-Butylmethylether (MTBE) und/oder *tert*-Butylethylether (ETBE)“, sagt Dr. Andreas Koch. Dabei und auch beim 2-Methyl-2-propanol handle es sich wahrscheinlich um Reaktionsprodukte des als Initiator für die radikalische Polymerisation zugegebenen Di-*tert*-butylperoxids, das der Chemiker in den Prüfwässern von zwei peroxi-



Olfaktorische Beurteilung

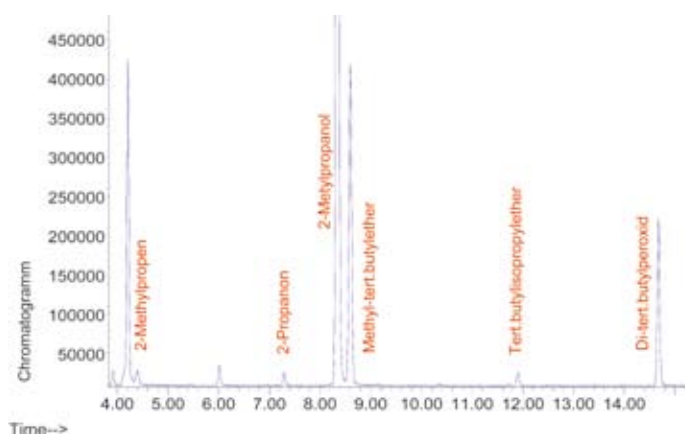
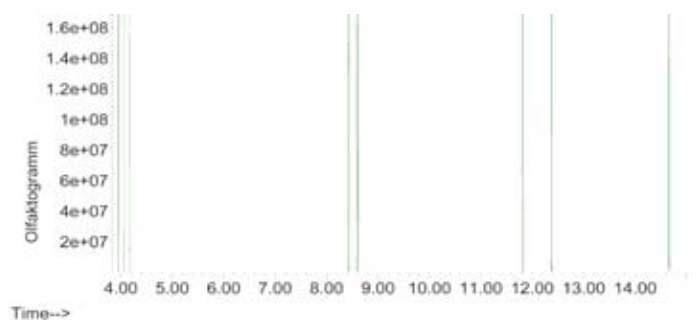
Nach der automatisierten Probenvorbereitung und Probenaufgabe erfolgte die Auftrennung der Substanzgemische gaschromatographisch und die Identifizierung der Geruchsbestandteile mittels massenselektiver Detektion. Um neben der qualitativen beziehungsweise quantitativen Analyse eine geruchliche Bewertung vornehmen zu können, kam ein Olfactory Detector Port (ODP) zum Einsatz. Mit dem ODP lässt sich ergänzend zum Chromatogramm ein Olfaktogramm der Probe erstellen – gleichgültig, ob es sich um den Nachweis einzelner Komponenten oder komplexer Geruchsmuster handelt.

disch vernetzten Rohren nachweisen konnte. In verschiedenen Prüfwässern von Verbundrohren fand sich auch Toluol. Dr. Andreas Koch stellte fest: Substanzen, die mittels Headspace-GC/MS in den Prüfwässern des Kaltwasserversuchs nachgewiesen wurden, fanden sich auch im gechlorten Prüfwasser und im Prüfwasser des Warmwasserversuchs; die gemessenen Konzentrationen waren im warmen Wasser häufig um den Faktor 10 größer. Und „die erhöhte Temperatur sorgt vermutlich dafür, dass sehr leichtflüchtige Verbindungen wie 2-Propanon (Aceton) während der Stagnationsphase verloren gehen“. Die in Prüfwässern mittels Headspace-GC/MS bestimmten Substanzen Tetrahydrofuran, Toluol und Di-*tert*-butylperoxid wurden auch in den Extrakten der Flüssig-flüssig-Extraktion gefunden.

Flüssig-flüssig-Extraktion zeigt große Bandbreite migrierter organischer Verbindungen

Die Flüssigextrakte der Prüfwässer des Warmwasserversuchs wiesen in der Regel die größte Zahl detektierbarer Verbindungen auf, und zwar mit den höchsten Konzentrationen. Dr. Andreas Koch: „Vergleicht man die Anzahl und die Konzentrationen der detektierten Verbindungen der beiden Kaltwasserversuche, fällt auf: In Kontakt mit gechlortem Wasser scheinen mehr Substanzen in höheren Konzentrationen zu eluieren.“

Die Mehrzahl der Prüfwässer enthielt Verbindungen, die sich den Antioxidantien zuordnen ließen, etwa 2,4-Di-*tert*-butylphenol, ein Abbauprodukt des Polymeradditivs Irgafos 168®, oder 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-benzoquinon, ein Abbauprodukt der



Aus PE-Rohren migrierten mehr oder weniger hohe Konzentrationen an 2-Methyl-2-propanol (*tert*-Butanol), aus PE-X-Rohrtypen *tert*-Butylmethylether (MTBE) und/oder *tert*-Butylethylether (ETBE). Dabei und auch beim 2-Methyl-2-propanol handelt es sich wahrscheinlich um Reaktionsprodukte des als Initiator für die radikalische Polymerisation zugegebenen Di-*tert*-butylperoxids.



Das Hygiene-Institut des Ruhrgebiets in Gelsenkirchen nutzt ein MPS-TDS-GC/MS-System zum Nachweis von Trinkwasser-Kontaminationen.

festgestellt; die GC/MS-Analyse identifizierte *o-tert*-Butylphenol als Geruchsstoff. Das getestete PB-Material wies im Warmwasserversuch vergleichsweise geringere Geruchsschwellenwerte auf. Mittels Headspace-Technik und ODP-Detektor wurden ebenfalls keine Geruchsstoffe festgestellt. Die Flüssig-flüssig-Extraktion allerdings erbrachte den Nachweis des Geruchsstoffs *o-tert*-Butylphenol. In den Migraten mehrerer Verbundrohre wurde Toluol gefunden, das auch mit dem ODP identifiziert wurde.

In sechs von 13 untersuchten Prüfwässern konnten durch Headspace-GC/MS-ODP-Messung Geruchsstoffe identifiziert werden. In sechs PE-X-Rohren wurden *tert*-Butylmethylether und/oder *tert*-Butylethylether als Geruchsstoffe olfaktorisch erkannt. Die Identifizierung von Geruchsstoffen aus den Flüssigextrakten gelang mittels ODP in Prüfwässern (2 x 24 h) von sieben Rohrmaterialien, etwa Toluol, *o-tert*-Butylphenol und *m-tert*-Butylphenol.

Idealer Nachweis organischer Geruchsstoffe

In Verbindung von Headspace-Technik und Flüssig-flüssig-Extraktion lässt sich eine große Anzahl von Substanzen nachweisen, die aus Polymermaterialien ins Trinkwasser migrieren können. „Die Kombination beider Techniken erweist sich als sinnvoll“, sagt Dr. Andreas Koch.

Die sichere Identifizierung und Quantifizierung der massenspektrometrisch nachgewiesenen Substanzen durch den Vergleich von Retentionszeiten mit Standards dürften sich aufgrund der Vielzahl resultierender Peaks in einem Chromatogramm häufig als zeitaufwändig erweisen. Vielfach seien Standards kommerziell auch nicht erhältlich.

Der Einsatz der MSD/ODP-Technik ermöglicht die Identifizierung von Geruchskomponenten aus einem Substanzgemisch des Prüfwässers. „Es zeigte sich jedoch, dass sich nicht in allen Prüfwässern, die einen erhöhten Geruchsschwellenwert besaßen, Geruchsstoffe nachweisen ließen“, bilanziert Dr. Andreas Koch.

Polymeradditive Irganox 1010® und Irganox 1076®. Dr. Andreas Koch: „Die übrigen Phenolverbindungen, die wir nachweisen konnten, sind wie das Methyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat und die 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure vermutlich Abbauprodukte der Irganox-Additive beziehungsweise des als Additiv verwendeten 4-Methyl-2,6-di-*tert*-butylphenols (BHT). Der Chemiker fand BHT in unzersetzter Form in den Migraten zweier Prüfwässer. Die ebenfalls oft gefundene Chinon-Verbindung 7,9-Di-*tert*-butyl-1-oxaspiro-[4.5]-deca-6,9-dien-2,8-dion ist ein Oxidationsprodukt des 2,6-Di-*tert*-butylphenols. Alle Substanzen wurden ausschließlich massenspektrometrisch identifiziert.“

Prüfpanel versus olfaktorischer Detektor

„Vergleicht man die Geruchsschwellenwerte der Prüfwässer, die vom Prüfpanel bestimmt wurden, mit den Anforderungen der KTW-Empfehlung, nach der der Geruchsschwellenwert von 2 in der dritten Stufe des Kaltwasserversuchs nicht überschritten werden darf, dann erfüllen lediglich vier Rohre im Kaltwassertest (23 °C) in Kontakt mit entmineralisiertem Wasser diese Anforderung“, bilanziert Dr. Andreas Koch. Die festgestellte erhöhte Migration von organischen Inhaltsstoffen im Kontakt des Rohrmaterials mit chlorhaltigem Wasser beziehungsweise bei erhöhten Temperaturen (60 °C) wurde durch die ermittelten Geruchsschwellenwerte fast durchweg bestätigt. Dr. Andreas Koch: „Lediglich jeweils zwei der 13 geprüften Rohrqualitäten wiesen in der dritten Versuchsstufe Geruchsschwellenwerte unter 2 auf.“

In den Prüfwässern der PVC-Rohre ließen sich keine Geruchsstoffe nachweisen. Im Prüfwasser des PP-Materials hingegen wurde ein erhöhter Geruchsschwellenwert

Analysenbedingungen und technische Details

Zur Untersuchung von Migrationen aus Kunststoffrohren, die in der Hausinstallation zur Trinkwasserversorgung eingesetzt werden, verwendet Dr. Andreas Koch ein GC/MS-System von Agilent Technologies vom Typ 6890/5973, das mit einem PTV-Injektor (GERSTEL-KaltAufgabeSystem KAS) ausgestattet ist. Die Probenvorbereitung, also die Headspace-Technik, und die Probenaufgabe erfolgten automatisiert auf einem GERSTEL-MultiPurposeSampler MPS.

Statische Headspace-Technik

MPS

20 mL-HS-Vials werden mit 10 mL Prüfwasser befüllt. Es erfolgt die Zugabe von 10 µL internem Standard (Toluol-d8). Die Thermostatisiertemperatur beträgt 80 °C, die Thermostatisierzeit 60 min. Die Spritze hat eine Temperatur von 85 °C und das Injektionsvolumen beträgt 2000 µL.

GC/MS

Die Probe wird splitlos in das KAS aufgegeben; die Temperatur des Injektors beträgt 220 °C. Temperaturprofil des GC-Ofens: 40 °C (4 min) – 7 °C/min – 220 °C (7 min). Als Säule verwendet wurde eine RTX-624, 60 m x 320 µm, FD: 1,80 µm. Die Temperatur der Transferleitung zum MSD lag bei 240 °C. Als Trägergas wurde verwendet: Helium 6.0 (1 mL/min). Massenbereich: 45-300 amu.

Flüssigextraktion

Herstellung des Dichlormethanextraktes: 200 mL Prüfwasser wurden bei pH 2 und pH 10 jeweils drei Mal nacheinander mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde die organische Phase am Rotationsverdampfer vorsichtig auf 500 µL eingengt.

MPS

In das Probenial (1 mL) werden 500 µL Dichlormethanextrakt eingefüllt.

GC/MS

Die Probe (1 µL) wird in einem Splitverhältnis von 10:1 in das KAS aufgegeben; die Anfangstemperatur des KAS liegt bei 40 °C und wird mit 12 °C/min auf 320 °C aufgeheizt. Temperaturprofil des GC-Ofens: 40 °C (4 min) – 12 °C/min – 300 °C (10 min). Die verwendete Säule war eine HP-5 MS, 30 m x 250 µm, FD: 0,25 µm. Die Temperatur der Transferleitung zum MSD lag bei 280 °C. Als Trägergas wurde verwendet: Helium 6.0 (2 mL/min). Massenbereich: 45-600 amu.