**Druckextraktion von Textilpassivsammlern (TPS) zur Bestimmung lipophiler Schadstofffrachten**

*Franz Dietrich Oeste, gM-Ingenieurbüro, Tannenweg 2, D-35274 Kirchhain*

*Philippe Brandner, blp GeoServices gmbh, Kapuzinerstraße 84e, A-4020 Linz*

Textilpassivsammler (TPS) werden zur Bestimmung von Schadstofffrachten in den Umweltkompartimenten Wasser und Luft eingesetzt. Der TPS besteht aus einem ca. 12 cm x 7 cm großen rechteckigen Lappen aus Aktivkohlefaser-Vlies. Auf einem fluiddurchlässigen zylindrischen Sieb angeordnet, verbleibt der TPS zur Aufnahme der lipophilen Stoffe einen Monat im Grundwasserstrom. Dann wird die aufgenommene Stofffracht extrahiert und der Extrakt analysiert.

Für die Bestimmung von leicht- bis mittelsiedenden Stoffen bis etwa 200 °C aus den Gruppen der Aliphaten und Aromaten sowie der Halogenkohlenwasserstoffe haben sich herkömmliche Extraktionsmethoden, wie sie z. B. in der DIN ISO 16703 für MKW und DIN 18287 für PAK beschrieben sind, bewährt. Die auf den TPS adsorbierten Hochsieder lassen sich damit jedoch nur unzureichend analysieren.

Verschiedene Untersuchungsrichtlinien, z. B. [1][3], empfehlen zur Extraktion des Erdreiches zwecks Bestimmung lipophiler Hochsieder wie z. B. PAK oder C10-bisC40-MKW, Extraktionsmittel aus der polaren Lösungsmittelgruppe wie z. B. Aceton und Tetrahydrofuran und deren Gemische mit unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Petrolether und n-Hexan. In der DIN ISO 16703 für MKW und 18287 für PAK sind diese Methoden beschrieben. Die polaren Extraktionsmittel bewirken die Entfernung adhärierenden Wassers aus dem Extraktionsgut.

Steinkohlenteerpeche, die überwiegend aus PAK bestehen, sind selbst in den lipophilen Extraktionsmitteln n-Hexan und Petrolether, die in den genannten DIN-ISO-Methoden genannt sind, nur zwischen 4 bis maximal 19 % löslich [2]. Von daher wird klar, warum die am lipophilen aromatischen TPS-Aktivkohle-Molekülgerüst fest adsorbierten PAK mit den üblichen Extraktionsmitteln unzureichend desorbieren.

Untersuchungen der GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH, Pinneberg, haben dies an dem Beispiel eines mit 20 µg/l mit PAK und 2400 µg/l mit C10 – C40-MKW belasteten grundwasserbeladenen TPS bestätigt. Adsorbierte PAK und MKW des vor der Extraktion im Exsikkator getrockneten TPS wurden mittels Ultraschall-Kaltextraktion mit n-Hexan gemäß DIN ISO 18287 in die gelöste n-Hexan-Phase überführt und deren PAK- und MKW-Gehalt anschließend mittels GC-MSD-Untersuchung bestimmt. In den n-Hexan-Extrakten ließen sich befriedigend nur MKW aus der Dieselölfraktion jedoch keine PAK nachweisen.

Um die TPS auch zur PAK-Frachtbestimmung einsetzen zu können, wurde nach Verbesserungsmöglichkeiten der PAK-Extraktion gesucht. Das Molekulargerüst der Aktivkohle besteht aus aromatischem Graphennetzwerk, daher sind Aromaten an der Aktivkohle besonders fest adsorbiert. Folglich sind Aromaten auch die wirksamsten Mittel, um Aromaten und übrige lipophile Hochsieder aus Aktivkohle zu desorbieren.

Dementsprechend sind auch PAK in Aromaten gut löslich. Das gilt besonders für Elektronendonor- oder Elektronenakzeptor-Aromaten, wie z. B. Chinolin, Pyridin und Nitrobenzol. Erst dann folgen die aromatischen KW, dicht gefolgt von Halogen-KW mit Donor- bzw. -Akzeptor-Tendenz.

Dementsprechend fällt die Löslichkeit von Steinkohlenteerpechen, die zu mehr als 90 % aus PAK bestehen, in der folgenden Reihenfolge ab [2]:

**Chinolin >Nitrobenzol >Pyridin >>Toluol >Chloroform >Benzol >>Aceton >n-Hexan >Methanol >Petrolether**

Auf Grund ihrer Toxizität oder Umweltproblematik sind aber die besonders wirksamen der genannten PAK-Lösungsmittel für den Einsatz im Untersuchungslabor ungeeignet. Umgang mit Halogenkohlenwasserstoff-Extraktionsmitteln ist aus Gründen des CKW-Kontaminationsproblems in Untersuchungslaboren nicht möglich. Deshalb blieb auch Chloroform für die Untersuchungen unberücksichtigt und es wurde Toluol als TPS-Extraktionsmittel ausgewählt.

Die Extraktions- bzw. Desorptionswirkung nimmt generell mit der Temperatur zu. Herkömmliche Heißextraktionsmethoden der TPS unter Anwendung von Toluol nach Soxhlet mit offenem Kühler ergeben jedoch fehlerhafte Resultate, weil sich die der oxidationskatalytische Eigenschaft der Aktivkohle durch Anreicherung des Extrakts mit störenden Oxidationsprodukten des Toluols bemerkbar macht.

Durch Heißextraktion mit Toluol im geschlossenen System sind daher die bisher besten Extraktionsergebnisse erzielt worden. Mit dem Druckextraktionsverfahren lassen sich zudem Extraktionstemperaturen realisieren, die oberhalb des Lösungsmittelsiedepunktes liegen. Aus Aktivkohlefaserpassivsammlern, die zuvor durch Kontakt mit PAK-belasteter Umgebungsluft mit PAK beladen worden waren, konnten durch Toluol-Druckextraktion bei 150 °C befriedigende bis ausreichende Extraktionsergebnisse für 2- bis 5-Ring-PAK erzielt werden [4].

Durch mechanisches Entfernen des adhärierenden Wassers aus dem TPS, z. B. durch Abtupfen mit Zellstoff und Trocknen im Exsikkator, vorzugsweise unter Inertgas, kann die Zumischung hydrophiler Lösungsmittel zum Extraktionsmittel ganz entfallen.

Auf dieser Erkenntnisgrundlage wurden TPS, die zuvor aus n-Hexanlösung mit PAK aus der Gruppe der 16 EPA-PAK als deuterierte PAK beladen worden waren, ebenfalls einer Toluoldruckextraktion bei 150 °C unterworfen. Danach wurde durch Bestimmung der PAK-Gehalte im Extrakt die Wiederfindungsrate für die einzelnen PAK durch GC-MSD bestimmt.

Die Ergebnisse der PAK-Extraktion der TPS nach ihrer Beladung mit PAK aus n-Hexan-Lösung und aus wässriger Lösung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich zumindest die Zwei-, Drei- und Vierring-PAK in ausreichendem Anteil durch Toluoldruckextraktion aus den TPS extrahieren lassen, um auf ihren Gehalt in den TPS hinreichend genau schließen zu können.

Tabelle 1: PAK-Wiederfindung im bei 150 °C gewonnenen Toluol-Druckextrakt aus PAK-beladenen TPS

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **PAK (EPA)** | **Anzahl** | **Siede-** | **Wiederfindungsrate, %** |
|  | **annellierter** | **punkt** | **PAK-DotierungA)** | **PAK-DotierungB)** |
|  | **Ringe** | **°C** | **Dotierung auf jeweils einem TPS** |
|  |  |  | **5 µg absolut1)** | **10 µg absolut1)** | **125 µg** | **250 µg** |
|  |  |  | **= 80 µg****EPA-Mix** | **= 160 µg** **EPA-Mix** | **EPA-Mix** | **EPA-Mix** |
| Naphthalin | 2 | 218 | 112 | 107 | 82 | 95 |
| Acenaphthylen | 3 | 280 | 64 | 73 | 95 | 84 |
| Acenaphthen | 3 | 278 | 93 | 96 | 7,4 | 7,9 |
| Fluoren | 3 | 295 | 37 | 55 | 2,4 | 1,6 |
| Phenanthren | 3 | 340 | 94 | 100 | 93 | 97 |
| Anthracen | 3 | 340 | 94 | 97 | 79 | 87 |
| Fluoranthen | 4 | 375 | 50 | 53 | 53 | 61 |
| Pyren | 4 | 404 | 32 | 36 | 45 | 53 |
| Benz(a)anthracen | 4 | 437 | 120 | 66 | 77 | 103 |
| Chrysen | 4 | 448 | 130 | 70 | 83 | 118 |
| Benzo(b)fluoranthen | 5 | 481 | n.a. | n.a. | 35 | 46 |
| Benzo(k)fluoranthen | 5 | 480 | n.a. | n.a. | 35 | 51 |
| Benzo(a)pyren | 5 | 496 | n.a. | n.a. | 27 | 38 |
| Dibenz(ah)anthracen | 5 | 524 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| Indeno(1,2,3-cd)pyren | 6 | 536 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |
| Benzo(ghi)perylen | 6 | >500 | n.a. | n.a. | n.a. | n.a. |

**A)** PAK-Beladung aus n-Hexan mit EPA-PAK-Standard-Mix.-Dotierung

**B)** PAK-Beladung aus 250 ml Wasser nach 14 Tagen Expositionsdauer mit EPA-PAK-Standard-Mix.-Dotierung

**n.a.** = nicht auswertbar wegen unzureichender Wiederfindung für internen Standard: deuteriertes Chrysen und Benzo(ghi)perylen

**1)** In die TPS dotierte Menge jedes einzelnen Stoffs

Aktivkohle hat oxidationskatalytische Eigenschaften. Die PAK-Extraktionsergebnisse zeigen auch dies eindeutig: Acenaphthen und Fluoren enthalten jeweils einen annellierten Fünfring, der zwei bzw. eine CH2-Funktionen enthält. Beide Fünfringsysteme unterliegen der Tendenz zur Bildung aromatischer Cyclopentadienyl-Anionen, die leichter oxidieren als aromatische Sechsring-KW oder Aliphaten. Deshalb zeigen die mit 2 Wochen unter oxischen Bedingungen gemäß Dotierung B) exponierten TPS hohe Verlustraten dieser beiden PAK infolge Oxidation zu sauerstoffhaltigen Produkten, wie z. B. Fluorenon. Die TPS unmittelbar nach Entnahme aus dem Expositionsort bis zur Extraktion mit geeigneten Maßnahmen vor Sauerstoffzutritt zu schützen, ist daher sinnvoll.

Die Anwendung der Toluol-Druckextraktion eignet sich auch zur Optimierung der MKW-Extraktion aus den TPS, wie die Untersuchungen ausweisen. In der Tabelle 2 sind die Testergebnisse der Toluol-Druckextraktion im Vergleich zum Standardverfahren zusammengefasst. Danach zeigt sich, dass sich auch die höheren MKW mit der Toluoldruckextraktion besser aus den TPS extrahieren lassen.

Tabelle 2: MKW-Wiederfindung im TPS-Extrakt eines mit MKW ("Alkan-Mix.") beladenen TPS

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **MKW** | **Siede-** | **A) Wiederfindungsrate, %** | **B) Wiederfindungsrate, %** |
|  | **punkt** | **Dotierung auf jeweils einem TPS, mg absolut** |
|  |  | Diesel-/Schmieröl-Mix. | Alkan-Mix. | Diesel-/Schmieröl-Mix. | Alkan-Mix. |
|  | **°C** | **0,5** | **1** | **2** | **10** | **20** | **0,5** | **1** | **2** | **10** | **20** |
| C10 | 174 | 2 | 2 | 5 | 3 | 7 | 78 | 78 | 88 | 115 | 74 |
| C12 | 216 |   |   |   | 18 | 38 |   |   |   | 83 | 80 |
| C14 |   |   |   |   | 43 | 65 |   |   |   | 79 | 77 |
| C16 | 287 |   |   |   | 72 | 88 |   |   |   | 76 | 74 |
| C18 |   |   |   |   | 94 | 95 |   |   |   | 73 | 70 |
| C20 | 343 |   |   |   | 94 | 92 |   |   |   | 60 | 58 |
| C22 |   |   |   |   | 112 | 102 |   |   |   | 55 | 53 |
| C24 |   |   |   |   | 100 | 100 |   |   |   | 39 | 38 |
| C26 |   |   |   |   | 103 | 100 |   |   |   | 26 | 25 |
| C28 |   |   |   |   | 101 | 99 |   |   |   | 16 | 15 |
| C30 | 450 |   |   |   | 100 | 98 |   |   |   | 10 | 9 |
| C32 |   |   |   |   | 99 | 97 |   |   |   | 5 | 5 |
| C34 |   |   |   |   | 99 | 96 |   |   |   | 8 | 5 |
| C36 |   |   |   |   | 91 | 90 |   |   |   | 5 | 1,5 |
| C38 |   |   |   |   | 88 | 89 |   |   |   | n.a. | n.a. |
| C40 | 525 | 78 | 93 | 98 | 125 | 82 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | n.a. | n.a. |
| MKW, gesamt (C10-C40) |   | 67 | 59 | 72 |   |   | 47 | 44 | 44 |   |   |

1. Toluol-Druckextraktion bei 150 °C
2. herkömmliche Ultraschall-Schüttelextraktion mit n-Hexan bei 20 °C nach DIN-ISO 16703

n.a. = nicht auswertbar wegen unzureichender Wiederfindungsrate für interne Standardverbindungen

Die Toluol-Druckextraktion eignet sich auch zur Bestimmung von POPs (persistent organic pollutants) auf Aktivkohlefaser-Passivsammlern [4]. Durch die technisch mögliche Anhebung der Extraktionstemperatur auf Werte über 150 °C wird eine weitere Verbesserung der Extraktionsergebnisse erwartet.

Wir bedanken uns an dieser Stelle bei der GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH, Pinneberg, die die Untersuchungen für uns durchgeführt hat.

**Zitierte Literatur**

1. **Bayerisches Landesamt für Umwelt (2008):** Anzuwendende Verfahren zur Erfüllung der Anforderungen für die Zulassung als Untersuchungsstelle nach der Verordnung über Sachverständige und Untersuchungsstellen für den Bodenschutz und die Altlastenbehandlung in Bayern; VerfOLfU / Anlage 3, p. 4
2. **Charette LP & Girolami L (1961):** Solvent fractionation of electrode binder pitches; *Fuel,* 40, pp. 89-98
3. **LAGA KW/04 (2004):** Mitteilung der Ländergemeinschaft Abfall (LAGA) 35, Bestimmung des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen in Abfällen – Untersuchungs- und Analysenstrategie, KW/04, pp. 12, 36
4. **Yagoh H, Murayama H, Suzuki T, Tominaga Y, Shibuya N, Masuda Y**. **(2006):** Simultaneous monitoring method of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistant pollutants in the atmosphere using activated carbon fiber filter paper; *Analytical Sciences,* 22(4), pp.583-590