



## Application Note SP303

### Bestimmung von Pestiziden in Trinkwasser mittels SPDE – GC-MS

#### Einleitung

In Deutschland werden jährlich etwa 30.000 t Pestizide, darunter 60% Herbizide, 25 – 30% Fungizide und 5% Insektizide eingesetzt, vorwiegend in der Landwirtschaft. Die momentan ca. 200 in Deutschland zugelassenen Wirkstoffe werden in etwa 1000 Präparaten kommerziell vertrieben, wobei die Zahl der weltweit eingesetzten Produkte noch erheblich größer ist.

Die Anwendungsmengen betragen dabei zwischen 1-3 kg/ha, können jedoch auch Spitzenwerte von bis zu 10 kg/ha erreichen.

Das hieraus resultierende Umweltgefährdungspotential wird durch eine entsprechende Gesetzgebung so niedrig wie möglich gehalten. Auf Grund der guten Wasserlöslichkeit in Kombination mit der hohen Persistenz einiger Wirkstoffklassen besteht eine erhöhte Gefahr vor allem für Oberflächen-, und Grundwasser, und damit auch für das Trinkwasser. Die Bestimmung von Pestiziden in Trinkwasser oftmals nahe der Nachweisgrenze ist nicht trivial und macht, eine entsprechende gerätetechnische Ausstattung notwendig. Erschwerend kommen matrixbedingte Probleme bei der Identifizierung und Quantifizierung hinzu, welche eine aufwändige Probenvorbereitung unumgänglich machen.

In der Wasseranalytik hat sich daher zur Probenanreicherung und Matrixabtrennung die Extraktion an Festphasen (SPE) gegenüber der „klassischen“ Flüssig-Flüssigextraktion durchgesetzt. Aber auch wenn die SPE eine Reduzierung der Lösemittelmengen und Extraktionszeiten ermöglicht hat, so ist sie doch noch mit zahlreichen manuellen Arbeitsschritten (Konditionierung etc.) versehen und

läßt sich daher nur sehr schwer automatisieren.

Durch die Kombination der automatisiert ablaufenden **CHROMTECH SPDE**-Technik und der anschließenden massenspektrometrischen Detektion (**SPDE-GC/MS**) kann die Bestimmung von Pestiziden in Wasser bis in den niedrigen ppt-Bereich wesentlich vereinfacht werden.

Im Folgenden wird die Leistungsfähigkeit des Verfahrens am Beispiel eines PestizidMix-dotierten Trinkwassers unter Beweis gestellt.

#### Methoden

**GC-Bedingungen:** *Agilent 6890N*. Säule: Varian VF-5MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. 70°C (1 min), 15°C/min ⇒ 320°C (10 min). S/SL-Injektor (250°C), 1 min splitlos, 30 mL/min Purge Flow. Helium (1,2 mL/min).

**MS-Bedingungen:** *KODIAK 1500* mit GC Interface (280° C). EI bei -70 eV, 150 µA, 230° C. SIM mit 300 ms Scan time und 0.7 u SIM Width; 1250 amu/sec.

**SPDE-Bedingungen:** *CHROMTECH SMM* (Single Magnet Mixer) an *CTC CombiPAL*. 20 ml Head-space vials; Temperatur (Spritze und Ofen): 50° C; 500 µM Agitator Speed; 40 mm Sample Penetration; 90 Extraktionshübe à 1 ml; 1 ml Desorption Gas Volume mit 50 µL/s Flow Speed; 60 s Pre Desorption Time

#### Ergebnisse und Diskussion

**Abb. 1** zeigt den Totalionenstrom (TIC) des PestizidMix (2.5 ppm) aufgenommen als FullScan (m/z 50 – 550) zur Identifizierung der Substanzspektren und zum Ermitteln der Retentionszeiten.

**Tabelle 1** stellt die Retentionsreihenfolge der Analyten sowie die für die anschließenden

SIM-Messungen ausgewählter Einzelmassen der jeweiligen Analyten dar.

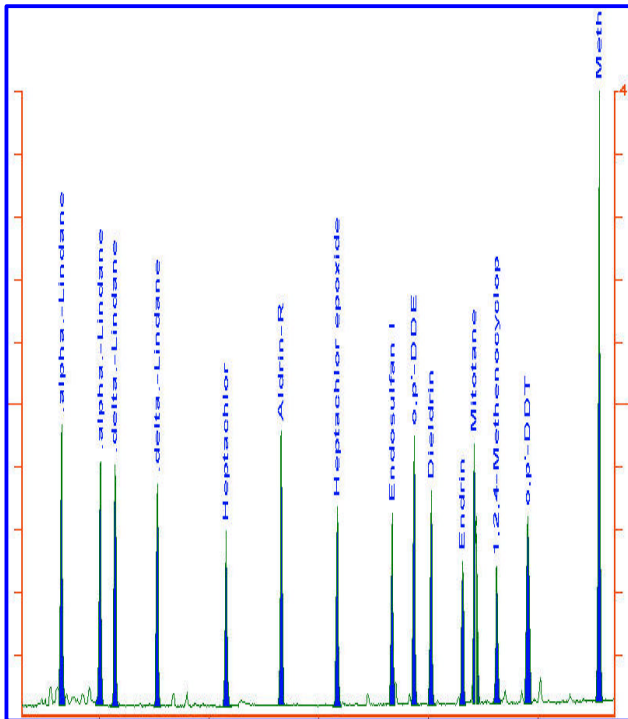


Abb. 1: TIC (m/z 50-550) PestizidMix (2.5 ppm)

trug immer 90 Hübe. Die dotierte Wasserprobe wurde während der Extraktion mit einem Magnetrührfisch bei 500 Upm gerührt.

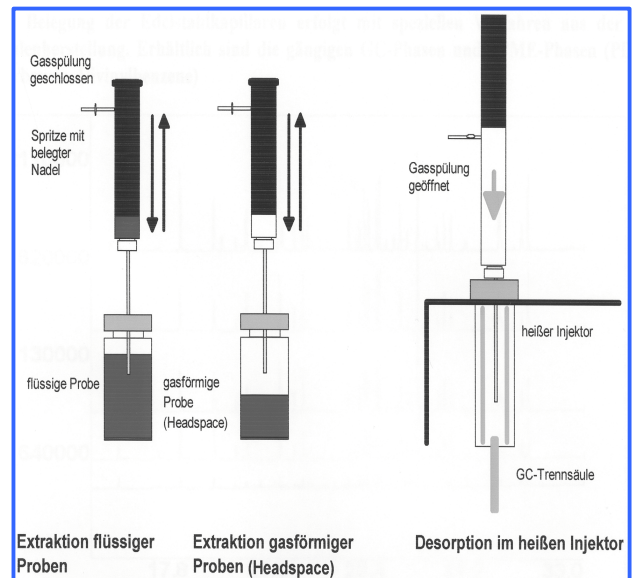


Abb. 2: Prinzip der automatischen SPDE-Extraktion. Der Analyt wird durch Pumpbewegungen auf der speziellen SPDE-Nadel angereichert und anschließend thermisch desorbiert.

Tabelle 1

Nr.	Name	RT (min)	SIM Ion (m/z)	SIM Gruppe
1	$\alpha$ -Lindan	13.66	219	1
2	$\beta$ -Lindan	14.01	219	1
3	$\chi$ -Lindan	14.14	219	1
4	$\delta$ -Lindan	14.53	219	1
5	Heptachlor	15.15	100	2
6	Aldrin	15.66	66	3
7	Heptachlorepoxyd	16.17	81	4
8	Endosulfan I	16.67	195	5
9	o,p-DDE	16.87	176	6
10	Dieldrin	17.03	79	6
11	Endrin	17.31	81	7
12	o,p-DDD	17.42	235	7
13	Endosulfan II	17.44	235	7
14	Endrin Aldehyd	17.63	67	8
15	o,p-DDT	17.91	387	8
16	Methoxychlor*	18.56	227	9

\* Methoxychlor hat in allen verwendeten Lösungen die vierfache der jeweils angegebenen Konzentration.

Die nachfolgenden Abbildungen 3 bis 6 stellen jeweils den TIC der SIM-Spuren dar, mit jeweils sinkenden Konzentrationen des PestizidMix-Standards. Die Anzahl der Kolbenhübe der SPDE-Spritze während der Extraktion be-

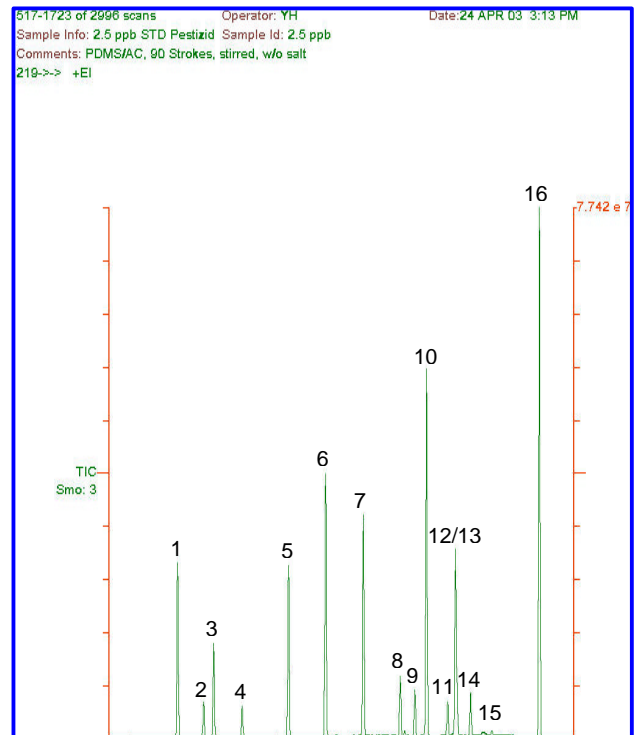
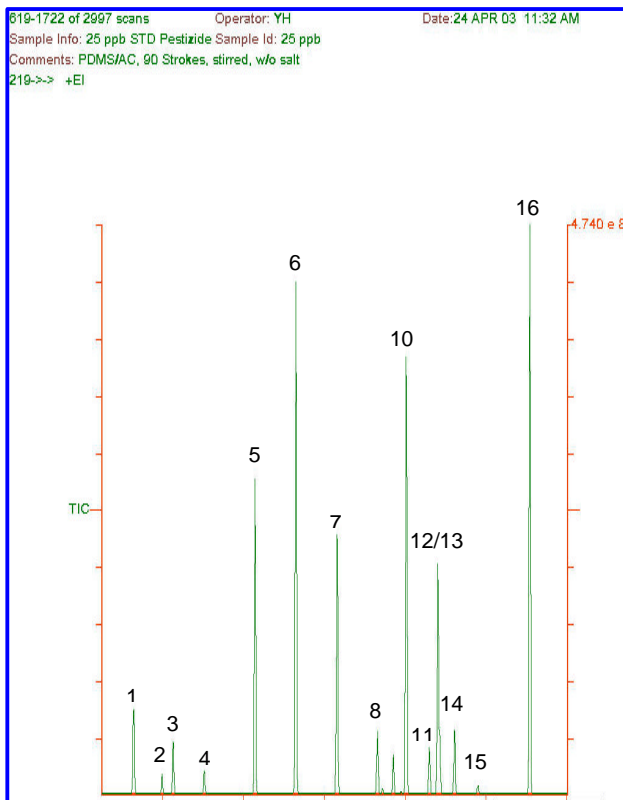
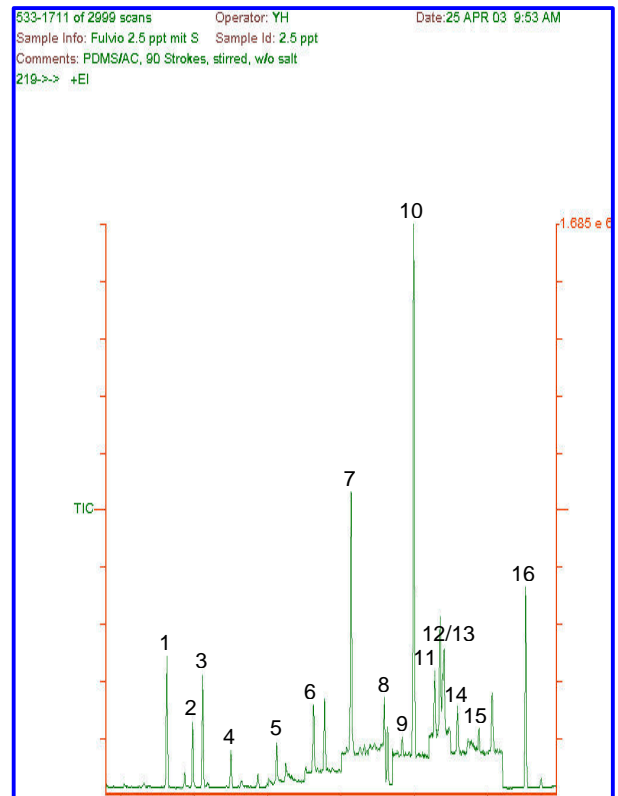


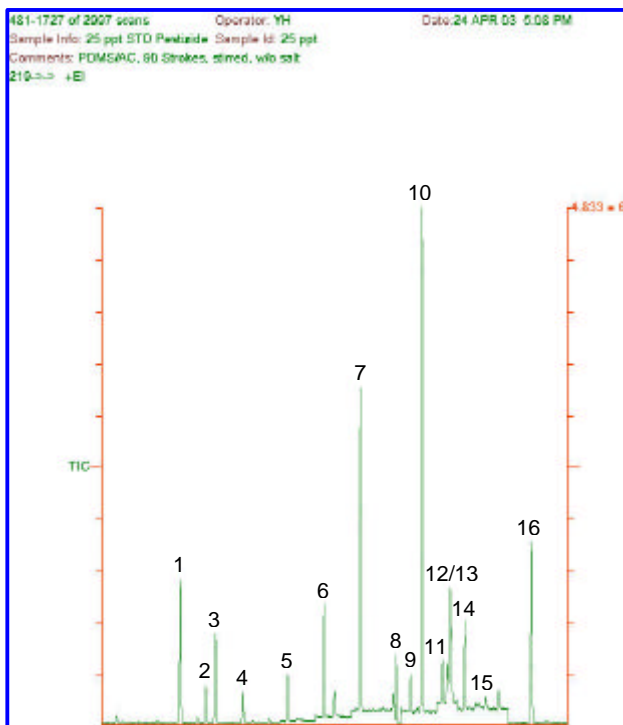
Abb.3: TIC der SIM Spuren (s.Tab.1); 25 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ), 90 Hübe, gerührt; PDMS/AC.



**Abb.4:** TIC der SIM Spuren (s.Tab.1); **2.5 ppb ( $\mu\text{g/L}$ )**, 90 Hübe, gerührt; PDMS/AC.



**Abb.6:** TIC der SIM Spuren (s.Tab.1); **2.5 ppt ( $\text{ng/L}$ )**, 90 Hübe, gerührt; PDMS/AC.



**Abb.5:** TIC der SIM Spuren (s.Tab.1); **25 ppt ( $\text{ng/L}$ )**, 90 Hübe, gerührt; PDMS/AC.

Die hier vorgestellten Meßergebnisse machen deutlich, daß die Bestimmung und Quantifizierung von Pestiziden in Trinkwasser mittels **SPDE-GC/MS** im ppt-Bereich problemlos möglich ist.

Das Verfahren zeichnet sich dabei durch vollständige Automatisierbarkeit, hervorragende Reproduzierbarkeit bei gleichzeitig höchster Empfindlichkeit aus. Im Vergleich zu anderen Extraktionsverfahren wird nur eine geringe Probenmenge benötigt (10-20 mL Wasser), und gleichzeitig keinerlei toxisches Lösemittel verwendet.

Das System baut auf dem CTC CombiPAL Probengeber auf, so daß keine weitere Laborstellfläche benötigt wird. Diese Vorteile machen **SPDE** zur Methode der Wahl bei der routinemäßigen Bestimmung von Pestiziden in Wasser.