

Vergleich von stir bar sorptive extraction (SBSE) und flüssig-flüssig Extraktion (LLE) am Beispiel der PAK Analytik in komplexen Matrices

O. Krüger, G. Christoph, U. Kalbe, W. Berger

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Zusammenfassung

Stir bar sorptive extraction (SBSE) ist eine Gleichgewichtsextraktionsmethode, die neben anderen Verfahren zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in wässrigen Proben angewandt wird. Wir haben die SBSE mit der klassischen flüssig-flüssig Extraktion (LLE) anhand von wässrigen Bodeneluat aus Schüttelversuchen (Wasser-Feststoffverhältnis 2 l/kg) verglichen, um zu prüfen, ob SBSE als alternative Probenvorbereitung in Frage kommt. Dazu wurden Böden mit verschiedenen Korngrößenverteilungen und Gehalten an organischer Substanz verwendet. Die resultierenden Eluate wiesen dementsprechend insbesondere im Hinblick auf Trübung und Gesamtkohlenstoff (TOC) verschiedene Eigenschaften auf. Damit ließen sich beide Extraktionsverfahren an Eluat unterschiedlicher Komplexität testen. Überwiegend wurden mit SBSE (bis zu 288 %) höhere PAK-Gehalte gefunden als mit LLE. Die Trübung korrelierte dabei mit den unterschiedlichen PAK-Konzentrationen: Je größer die Trübung, desto größer die Unterschiede. Für DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) gemessen als TOC zeigte sich kein vergleichbarer Trend.

Einführung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind hydrophobe organische Verbindungen, die bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material entstehen und somit ubiquitär in der Umwelt vorkommen [1]. Der größte Eintrag von PAK in die Umwelt wird durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe sowie petrochemische Produktion verursacht [2]. Aufgrund der teilweisen Toxizität und Carcinogenität dieser Verbindungen [3] hat die United States Environmental Protection Agency 16 Vertreter dieser Verbindungsklasse als prioritäre Schadstoffe eingestuft (EPA-PAK), die als Indikator für PAK-Kontaminationen dienen und entsprechend häufig analysiert werden.

Für die Analyse von PAK in Wasser werden neben der klassischen flüssig-flüssig Extraktion (LLE) verschiedene Anreicherungs- bzw. Gleichgewichtsextraktionsmethoden verwendet. Neben Festphasenextraktion (solid phase extraction, SPE) [4] sind das insbesondere Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction, SPME) [5, 6] und Sorption auf Magnetrührstäben (stir bar sorptive extraction, SBSE) [7]. Gleichgewichtsextraktionen haben zahlreiche Vorteile gegenüber der klassischen Aufbereitung. Die Aufbereitung ist schneller und ermöglicht mehr parallele Analysen. Die benötigte Probenmenge ist geringer (wenige ml statt bis zu 1 l) [8]. Organische

Lösungsmittel werden, außer für Reinigungsprozeduren, nicht benötigt. Der mögliche Verlust von Analyten während der Extraktion wird reduziert, da das Sorbens, auf dem die Analyten gesammelt werden, in direktem Kontakt mit der Probenmatrix oder dem Luftraum über der Probe steht. Bei der LLE sind eine Phasentrennung und das Trocknen der organischen Phase erforderlich, was insbesondere bei wässrigen Proben mit Schwebstoffen, organischem Material, Kolloiden, etc., zu Analytverlusten führen kann. Darüber hinaus kann der unvermeidliche Kontakt der Probe bzw. der organischen Phase mit Oberflächen der verwendeten Geräte zu Verlusten durch Sorption führen. Einengen der organischen Phase und/oder Wechsel von Lösungsmitteln kann die Analytik besonders von leichter flüchtigen Substanzen erschweren.

Während bei der LLE grundsätzlich die komplette Menge an Analyten in der Probe gesammelt wird, wird bei Gleichgewichtsextraktionen im Allgemeinen nur ein Teil auf dem entsprechenden Sorbens erfasst. Sobald sich das Gleichgewicht zwischen Sorbens und Probe eingestellt hat, kann die Analytkonzentration durch Vergleich mit entsprechenden Standards bestimmt werden. Das kann im Falle von komplizierten Matrices zu Problemen führen. So erfasst die SPME z.B. nur PAK die in der wässrigen Phase gelöst sind, nicht jedoch solche, die an Kolloide oder organisches Material angelagert sind [9]. Das liegt daran, dass die Menge Sorbens auf der SPME-Nadel sehr gering ist und somit nur sehr wenig PAK tatsächlich sorbiert werden. Damit stellt sich zwar das Verteilungsgleichgewicht für PAK zwischen Sorbens und wässriger Phase ein, das Gleichgewicht zwischen Kolloiden/organischem Material und Wasser wird jedoch nicht beeinflusst. Im Falle von SBSE könnten die kolloidgebundenen PAK jedoch erfassbar sein, da die Menge an Sorbens auf den Rührstäben erheblich höher ist (24 µl Polydimethylsiloxan pro Stab).

Verschiedene Aufbereitungstechniken für die PAK-Bestimmung in wässrigen Medien wurden bereits verglichen, so SPE-SBSE [10], SPE-SPME [11] und SPE-LLE [12]. Mögliche Matrixeinflüsse wurden für die PAK-Bestimmung mit SBSE in Seewasser [13] und die PAK-Verteilung zwischen SPME-Faser und Wasser mit organischem Material untersucht [14, 15]. Die Analytik von PAK im Spurenbereich in Wasser per SBSE, offline gekoppelt mit HPLC, sind bereits ausführlich beschrieben [16-18]. Über Unterschiede zwischen LLE und SBSE Probenvorbereitung ist bisher jedoch wenig bekannt. Das gilt insbesondere im Falle von hohen PAK Konzentrationen, wie sie im Bereich der Umweltanalytik auftreten können (10-100 µg/l) und für komplexe wässrige Matrices, wie sie aus Elutionsversuchen resultieren.

Auslaugversuche im Labormaßstab spielen eine wichtige Rolle bei der Risikobewertung von kontaminierten Standorten sowie bei der Deklaration von Abfallmaterialien, die z.B. zur Wiederverwertung vorgesehen sind [19, 20]. Da hier besonders der Wirkungspfad Boden-Grundwasser berücksichtigt wird, ist das Auslaugverhalten von Schadstoffen von großer Bedeutung. Daher

wurden, unter anderem in Deutschland, verschiedene Elutionsverfahren entwickelt und normiert [21-23].

Im Zuge der Validierung sowie im Zuge von Robustheitstests im Rahmen der Validierung der DIN 19527 (Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg) [21], wurden verschiedene Versuchsbedingungen überprüft (u.a. Schütteldauer, -frequenz, Zentrifugationsbeschleunigung). Dazu wurden Böden und Bodenmaterialien mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung, pH-Wert und Gehalt an organischer Substanz getestet. Die entsprechenden Schütteluate wurden sowohl mit LLE als auch mit SBSE auf PAK analysiert und die Ergebnisse unter Berücksichtigung möglicher Matrixeinflüsse verglichen.

Material und Methoden

Testmaterialien

Um verschiedene Bodenmatrices zu berücksichtigen, haben wir Böden mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen und Gehalten an organischem Material verwendet. Nicht kontaminierte Referenzböden, charakterisiert als lehmiger Sand (LS), toniger Lehm (TL) und schluffiger Sand (US) wurden vom Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg bezogen. Ein Mittelsand mit Bauschuttanteilen (MS) stammt von einer Baustelle der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin. Diese Ausgangsböden wurden mit einem hoch kontaminierten, PAK-haltigen Boden eines ehemaligen Bahnschwellenimprägnierwerkes in Brandenburg verschnitten und homogenisiert [24]. Die zuge-setzte Menge des kontaminierten Bodens lag jeweils unter 1 %, so dass ein möglicher Einfluss des zugemischten Konzentrats auf die Bodenmatrix als vernachlässigbar eingeschätzt wird. Ausgewählte Parameter der resultierenden Testmaterialien sind in Tabelle 1 angegeben. Die Verteilung der einzelnen PAK ist in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der PAK kontaminierten Testmaterialien

	LS	TL	US	MS
pH	5,41	6,07	6,00	8,66
C _{org} [%]	2,84	3,44	0,96	0,64
Korngrößenverteilung				
> 2 mm [%]	-	-	-	7
2-0,063 mm [%]	78	29	67	92
0,063-0,002 mm [%]	14	43	29	1
< 0,002 mm [%]	8	28	4	-
Summe von 15 EPA-PAK [mg/kg]	7,68	10,65	7,66	9,41

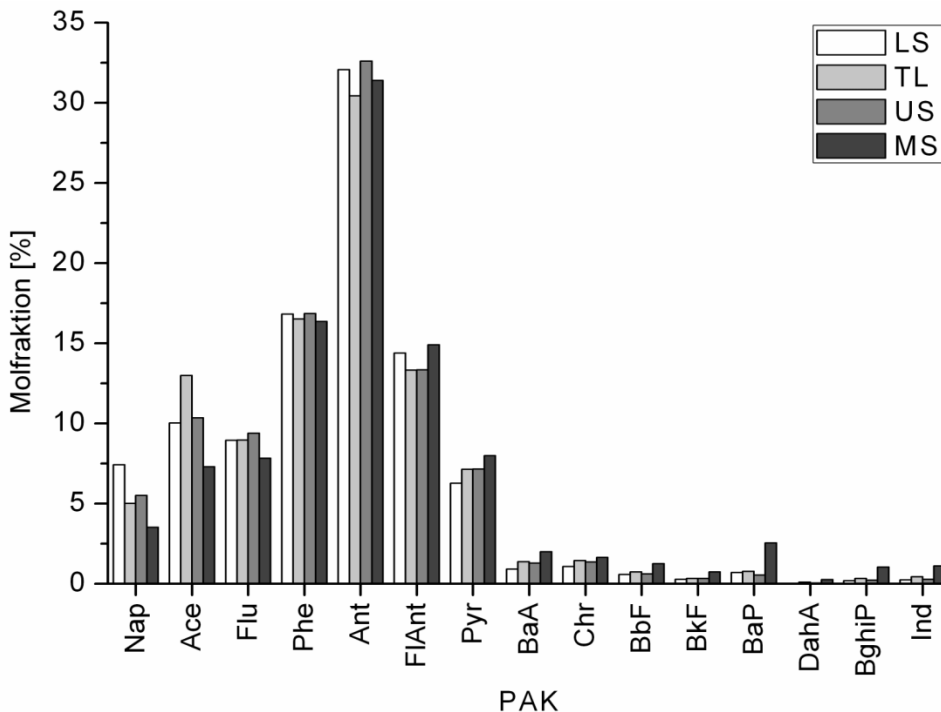


Abbildung 1 PAK Verteilung in den Testmaterialien

Schüttelversuche

Schüttelversuche mit einem Wasser- Feststoffverhältnis (W/F) von 2 l/kg wurden mit repräsentativen Teilproben von jeweils 250 g entsprechend DIN 19527 durchgeführt [21]. Da die Versuche im Rahmen der Robustheitsüberprüfung zur Validierung dieser Norm durchgeführt wurden, variieren die Versuchsrandbedingungen der Schüttelversuche entsprechend (Tabelle 3). Die Ergebnisse der Robustheitsüberprüfung wurden an anderer Stelle veröffentlicht [24]. Proben für pH, Leitfähigkeit, Trübung und PAK Bestimmung per SBSE wurden vor und nach der Druckfiltration des Schüttelates abgenommen, Proben für die TOC Bestimmung nur nach der Filtration. Das verbleibende Eluat (250 - 400 ml) wurde für die PAK Bestimmung mit LLE verwendet. Zur Qualitätssicherung wurde eine wässrige PAK-Referenzlösung eines früheren Ringversuches herangezogen [25]. Die beim Ringversuch gefundene mittlere PAK-Konzentration (16 EPA-PAK) betrug 11,0 µg/l.

LLE und SBSE Probenvorbereitung

LLE wurde entsprechend der DIN EN 17993 durchgeführt [8], mit zweifacher Extraktion mit *n*-Hexan, Trocknen der organischen Phase mit Na₂SO₄ und Umlösen in Acetonitril. Die SBSE Probenvorbereitung wurde in Anlehnung an Popp et al. [16] und Garcia-Falcón et al. [17] durchgeführt. 10 ml des entsprechenden Eluats wurden mit einem SBSE Magnetrührstab in ein 15 ml Glasröhrchen gegeben, mit einer vorgefertigten Septumverschlusskappe verschlossen und für

60 min bei 1100 U/min gerührt. Nach der Extraktion wurde der Rührstab mit einem fusselfreien Tuch getrocknet, in ein HPLC Probenfläschchen mit 250 µl Einsatz mit 200 µl Acetonitril gegeben und die PAK für 5 min desorbiert. Pro Probe wurden 2,5 µl in die HPLC eingespritzt. Die SBSE Rührstäbe wurden 5-mal für je 5 min in einer 1:1 Mischung aus Methanol/Dichlormethan im Ultraschallbad gereinigt und danach für 15 min bei 90 °C getrocknet. PAK Blindwerte nach der Reinigung betragen im Durchschnitt 8 ng/l, bei Kontrollexperimenten mit deionisiertem Wasser 19 ng/l (jeweils Summe 15 EPA-PAK).

Geräte und Chemikalien

Die Begleitparameter wurden mit Schott CG 841 pH-Meter mit WTW SenTix 41 pH Elektrode, einem WTW LF 437 microprocessor Leitfähigkeitsmessgerät, einem Hach 2100 IS Trübungsmessgerät sowie einem Shimadzu TOC-VCPH analyzer gemessen. Für die SBSE Probenvorbereitung wurden Gerstel Twister® Rührstäbe mit 10 mm Länge verwendet, beschichtet mit einer 0,5 mm PDMS Schicht, die 24 µl Polymer enthielt. PAK Konzentrationen wurden mit einem Agilent 1200 Series HPLC System mit Fluoreszenzdetektor und Zorbax Eclipse PAH column (4,6x100 mm mit 1,8 µm Partikelgröße) bestimmt. Die Messbedingungen sind in Tabelle 2 zusammen mit der verwendeten Codierung für die jeweiligen PAK angegeben. Da Acenaphthylen mit Fluoreszenz nicht zu erfassen ist, wurde es im Rahmen dieser Studie nicht gemessen oder diskutiert. Die mobile Phase war ein Gemisch aus Acetonitril/Wasser, beginnend mit 40 % Acetonitril mit einem Gradienten auf 100 % Acetonitril binnen 6 min, was für 3,5 min gehalten wurde. Wasser und Acetonitril wurden in Ultrapure Qualität von Liquid Chromatography Systems bezogen.

Als PAK Standard wurde NIST Standard Reference Material 1647e des National Institute of Standards and Technology mit einer Mischung von 16 EPA-PAK in Acetonitril verwendet. Zur Kalibrierung der SBSE Analytik wurden 8 Verdünnungsstufen von 1 ml der Standardlösung (verdünnt in 10 ml Acetonitril) mit jeweils 10 ml deionisiertem Wasser hergestellt und per SBSE analysiert. Der Anteil an Acetonitril in den wässrigen Standardlösungen betrug in allen Lösungen weniger als 1 %, mit Ausnahme des höchsten Standards (5 %). Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen der einzelnen PAKs im NIST Standard und der verschiedenen Wasserlöslichkeiten, war die Kalibrierung über 4 bis 8 Punkte linear. Die Korrelationen variierten von 0,99853 (Ind, 4 Pkt.) bis 0,99997 (Pyr, 8 Pkt.).

Tabelle 2: Codierung und FLD Messbedingungen der 15 EPA-PAK^a

Abkürzung	PAK	FLD Wellenlänge [nm]	
		Anregung	Emission
Nap	Naphthalin		
Ace	Acenaphthen	275	350
Flu	Fluoren		
Phe	Phenanthren		
Ant	Anthracen	260	420
FlAnt	Fluoranthren	270	440
Pyr	Pyren		
BaA	Benz[a]anthracen	260	420
Chr	Chrysen		
BbF	Benzo[b]fluoranthren		
BkF	Benzo[k]fluoranthren		
BaP	Benzo[a]pyren	290	430
DahA	Dibenz[a,h]anthracen		
BghiP	Benzo[g,h,i]perylen		
Ind	Indeno[1,2,3-c,d]pyren	250	500

^aAcenaphthylen wurde nicht gemessen

Ergebnisse und Diskussion

Die mit HPLC nach SBSE bzw. LLE Aufbereitung bestimmtem PAK-Konzentrationen (Summe von 15 EPA-PAK) sind mit Begleitparametern in Tabelle 3 angegeben. Mit SBSE wurden die Konzentrationen vor und nach der Druckfiltration erfasst.

Tabelle 3: PAK Konzentrationen (SBSE, LLE) und Begleitparameter in Schütteleluaten (LS 2 l/kg) von PAK-kontaminierten Böden

Boden	Test-Bedingungen	Filtration	pH	Leitfähigkeit [µS/cm]	Trübung [FNU]	DOC [mg/l]	PAK [µg/l] ^a	
							SBSE	LLE
Referenzlösung		-	-	-	-	-	13,4	10,4
LS	24 h, 3 U/min, 20.000 g	vorher	5,94	105	66,1	-	15,8	-
		nachher	6,16	110	13,87	83,3	14,1	7,13
	24 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	6,01	107	52,0	-	18,0	-
		nachher	6,32	114	18,0	79,7	16,2	4,18
TL	24 h, 3 U/min, 20.000 g	vorher	6,10	327	26,8	-	19,5	-
		nachher	6,51	328	2,98	126	15,8	10,0
	24 h, 15 U/min, 20.000 g	vorher	6,05	330	24,6	-	19,0	-
		nachher	6,25	335	3,07	102	16,0	13,3
	2 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	5,55	266	45,6	-	18,5	-
		nachher	6,27	180	4,36	120	15,9	12,9
5 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	5,70	283	41,5	-	18,1	-	
	nachher	6,02	283	2,48	118	16,9	13,9	
US	24 h, 7 U/min, 2.000 g	vorher	6,20	83,8	36,6	-	24,1	-
		nachher	6,38	92,1	24,5	61,5	24,8	11,0
	24 h, 3 U/min, 20.000 g	vorher	6,03	85,6	61,7	-	37,1	-
		nachher	5,98	88,4	21,7	40,8	31,9	17,6
	24 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	6,00	85,3	49,4	-	36,7	-
nachher		6,31	91,5	13,2	59,2	35,9	9,72	
24 h, 15 U/min, 20.000 g	vorher	5,95	81,4	57,4	-	41,7	-	
	nachher	5,01	88,4	19,2	64,4	36,9	13,5	
MS	24 h, 7 U/min, 2.000 g	vorher	8,61	184	2,84	-	103	-
		nachher	8,56	186	1,04	45,0	102	117
	24 h, 3 U/min, 20.000 g	vorher	8,48	185	1,81	-	170	-
		nachher	8,42	186	0,87	14,9	156	125
	24 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	5,99	189	1,87	-	182	-
		nachher	6,32	191	0,96	22,1	146	120
	24 h, 15 U/min, 20.000 g	vorher	8,18	191	2,00	-	123	-
		nachher	7,81	197	1,04	27,0	105	120
	2 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	8,27	161	1,84	-	149	-
		nachher	7,99	162	1,26	13,2	131	129
5 h, 7 U/min, 20.000 g	vorher	8,08	171	1,38	-	157	-	
	nachher	7,97	175	0,86	15,3	111	114	

^aSumme von 15 EPA-PAK (ohne Acenaphthylen)

In den Abbildungen 2 und 3 sind die mit SBSE gefundenen PAK-Konzentrationen gegen die mit LLE bestimmten aufgetragen. Da aus dem MS Testmaterial erheblich mehr PAK eluiert werden als aus den anderen Böden, wurden diese Ergebnisse zur besseren Übersichtlichkeit in einem gesonderten Diagramm dargestellt (Abbildung 2). Im Falle der Referenzlösung sowie der LS, TL und US Böden wurden mit SBSE ausschließlich höhere PAK-Gehalte als mit LLE gefunden (Abbildung 3). Die Eluate des MS Bodenmaterials zeigten in zwei Fällen mit SBSE höhere PAK-Gehalte, in drei Fällen niedrigere (Abbildung 2). Die relativen Unterschiede der PAK-Konzentrationen waren für die Referenzlösung sowie für TL und MS Eluate am niedrigsten (-13 bis 85 % höhere Werte mit SBSE) und am größten für US und TL Eluate (81 bis 288 %).

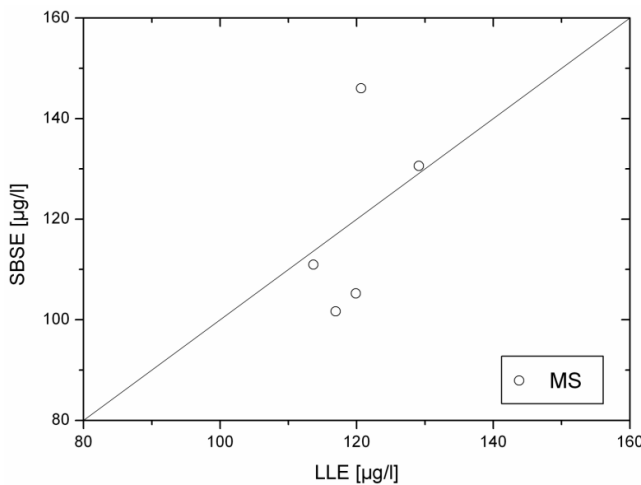


Abbildung 2 Vergleich der PAK Konzentrationen in Schüttel eluaten (MS), bestimmt mit SBSE und LLE

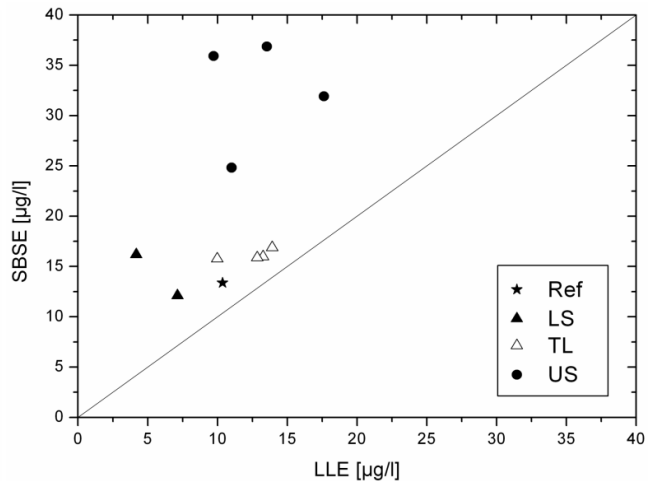


Abbildung 3 Vergleich der PAK Konzentrationen in Schüttel eluaten (LS, US, US and Referenzlösung), bestimmt mit SBSE und LLE

In Abbildung 4 sind diese relativen Unterschiede in den PAK-Gehalten gegen die Trübung der entsprechenden Eluate aufgetragen. Es zeigt sich, dass die größten Unterschiede bei den Eluaten mit der höchsten Trübung auftreten.

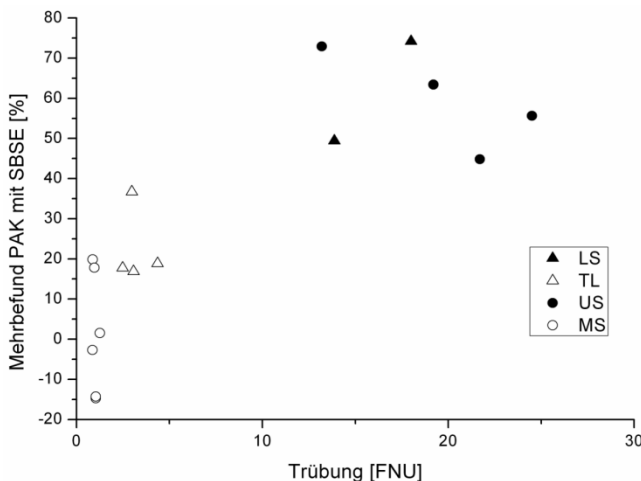


Abbildung 4 Mehrbefund von PAK mit SBSE in Abhängigkeit von der Trübung nach der Druckfiltration

In Tabelle 3 sind darüber hinaus die entsprechenden Testbedingungen sowie die Begleitparameter, pH, Trübung vor und nach der Filtration, elektrische Leitfähigkeit und organischer Gesamtkohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) aufgeführt. Die pH-Werte lagen für die LS, TL und US Eluate zwischen 5,01 und 6,53 und waren im Allgemeinen nach der Filtration höher. Die MS Eluate zeigten Werte zwischen 5,99 und 8,61 und verringerten sich durch die Filtration geringfügig. Die elektrische Leitfähigkeit der Eluate lag zwischen 81,4 (US) und 335 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (TL) und wurde durch die Filtration nicht beeinflusst. Die Eluate der MS Materialien war generell sehr gering (<3 FNU) und wurde durch Filtration noch weiter verringert. Die Trübung der TL Eluate wurde durch die Filtration um eine Größenordnung verringert, die der LS und US Eluate um etwa zwei Drittel.

Zur Erklärung der beobachteten Unterschiede in der PAK-Bestimmung mit SBSE bzw. LLE müssen zwei verschiedene Einflüsse berücksichtigt werden. Gleichgewichtsextraktionen messen grundsätzlich nur einen Teil der in der Probe vorliegenden Analyten. An Partikel, Schwebstoffe oder Gefäßwände sorbierte Analyten werden unter Umständen nicht erfasst und können das Analysenergebnis beeinflussen. Da PAK oft an Kolloide gebunden sind [9, 26], können Gleichgewichtsextraktionsmethoden deren Gehalt unterschätzen. Im Gegensatz zu anderen Methoden wie SPME, befindet sich auf den Rührstäben der SBSE eine beträchtliche Menge an Sorbens (24 μl Polydimethylsiloxan pro Rührstab). Das ist mehr als drei Größenordnungen mehr als die Gesamtmenge an PAK in einer 10 ml Probe (9,1 bis 17 ng). Daher kann angenommen werden, dass auf dem Rührstab alle in der Lösung frei vorhandenen PAK sorbiert werden. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen PAK in Lösung und partikelgebundenen PAK gestört, was zu einer Freisetzung von kolloidal gebundenen PAK in die Lösung führen kann. Diese können dann wiederum auf dem Rührstab sorbieren. Dieser Prozess könnte Minderbefunde durch partikelgebundene PAK verringern oder sogar ganz vermeiden.

LLE andererseits extrahiert grundsätzlich die in der Probe vorhandenen Analyten komplett. Allerdings können während des aufwendigen Aufbereitungsprozesses Analyten verloren gehen. Insbesondere komplexe Matrices mit hohem Gehalt an feinen Partikeln und/oder organischer Substanz können die Phasentrennung behindern sowie das Trocknen der organischen Phase aufgrund des erhöhten Bedarfs an Trockenmittel erschweren. Einengen oder Wechsel des organischen Lösungsmittels kann zu Verlusten besonders von leichter flüchtigen Analyten wie Naphthalin führen. Darüber hinaus werden bei der LLE mehr Behälter und Glasgeräte eingesetzt als für SBSE, was zu größeren Analytverlusten durch Sorption an Gefäßwänden führen kann.

Die Trübung kann als Indikator für die Menge an suspendierten Teilchen und im Eluat damit für die Komplexität der Matrix dienen. Die Ergebnisse zeigen hier eine Korrelation zu den Unterschieden der mit SBSE und LLE bestimmten PAK-Konzentrationen. Die Unterschiede sind umso höher, je größer die Trübung des Eluats ist (Abbildung 4). Das könnte auf einen Verlust an

Analyten während der LLE durch die oben beschriebene Prozesse hindeuten. Die mit SBSE bestimmten PAK-Gehalte weisen vor und nach der Filtration vergleichbare bzw. etwas geringere Werte auf. Auch hier zeigt sich ein Zusammenhang mit der Trübung, was andeutet, dass durch die Filtration ein Teil der partikelgebundenen PAK mit entfernt wird. Im Falle der LS und US Eluate scheint die Filtration weniger effizient zu sein, was mit höheren Mehrbefunden an PAK korreliert. Die Filtration der TL Eluate führte zu einer drastischen Abnahme der Trübung, damit vermutlich zu weniger Einschränkungen der LLE und so zu geringeren Analytverlusten. Die Ergebnisse für die MS Eluate sind vergleichbar, was mit einer sehr geringen Trübung korreliert. Offenbar liegt hier eine einfache Matrix vor, die die LLE nicht wesentlich behindert.

Die im Rahmen der Robustheitsüberprüfungen [24] getesteten Versuchsbedingungen (angegeben in Tabelle 3) zeigen nur geringen Einfluss auf die Unterschiede zwischen SBSE und LLE Probenvorbereitung. Die verschiedenen Matrices der Eluate scheinen einen deutlich größeren Einfluss auf die beiden Extraktionsmethoden zu haben. Die weiteren Begleitparameter scheinen ebenso eher von den Eigenschaften der verwendeten Böden als den Testbedingungen abzuhängen. Weder, DOC, noch der pH-Wert oder die elektrische Leitfähigkeit zeigen Korrelationen zu den mit SBSE und LLE bestimmten PAK-Konzentrationen.

Schlussfolgerungen

SBSE scheint eine sehr vielversprechende Alternative zur klassischen LLE von Bodeneluaten zu sein. Die Methode ist schnell, einfach und ermöglicht eine hohe Zahl an parallelen Analysen. Darüber hinaus wird die Menge an benötigten organischen Lösungsmitteln deutlich reduziert. In den meisten Fällen der untersuchten Böden bzw. Bodenmaterialien wurden mit der SBSE höhere PAK Gehalte gefunden als mit der LLE. Die Unterschiede hingen dabei stark von der jeweiligen Bodenmatrix ab. Je komplexer die Matrix, desto größer die Unterschiede. Die deutlichste Korrelation ergab sich dabei zur Trübung des Eluats. Für die anderen Begleitparameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und DOC zeigten sich keine signifikanten Korrelationen.

Danksagungen

Teile dieser Arbeit wurden vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) gefördert (UFOPLAN Förderkennziffer: 3709 74 223). Die Autoren möchten Dr. Albrecht Paschke (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ), Dr. Werner Kördel (Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie IME) und Dr. Peter Grathwohl (Eberhard Karls Universität Tübingen) für sehr wertvolle Diskussionen zum Thema danken.

Literatur

- [1] Lima, A.L.C., Farrington, J.W. & Reddy, C.M. (2005), Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment - A Review, *Environmental Forensics*, 6 (2), 109-131.
- [2] Srogi, K. (2007), Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 5 (4), 169-195.
- [3] Jacob, J. (1996), The significance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens, *Pure and Applied Chemistry*, 68, 301-308.
- [4] Urbe, I. & Ruana, J. (1997), Application of solid-phase extraction discs with a glass fiber matrix to fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, *Journal of Chromatography A*, 778, 337-345.
- [5] Fidalgo-Used, N., Blanco-González, E. & Sanz-Medel, A. (2007), Sample handling strategies for the determination of persistent trace organic contaminants from biota samples, *Analytica Chimica Acta*, 590, 1-16.
- [6] Tang, B. & Isacson, U. (2008), Analysis of Mono- and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Solid-Phase Microextraction: State-of-the-Art, *Energy and Fuels*, 22, 1425-1438.
- [7] David, F. & Sandra, P. (2007), Stir bar sorptive extraction for trace analysis, *Journal of Chromatography A*, 1152, 54-69.
- [8] DIN EN ISO 17993:2004-03, Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion.
- [9] Laak, T.L.T., Agbo, S.O., Barendregt, A. & Hermens, J.L.M. (2006), Freely Dissolved Concentrations of PAHs in Soil Pore Water: Measurements via Solid-Phase Extraction and Consequences for Soil Tests, *Environmental Science and Technology*, 40, 1307-1313.
- [10] Niehus, B., Popp, P., Bauer, C., Peklo, G. & Zwanziger, H.W. (2002), Comparison of Stir Bar Sorptive Extraction and Solid Phase Microextraction as enrichment techniques in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82 (10), 669-676.
- [11] García-Falcón, M.S., Pérez-Lamela, M. & Simal-Gándara, J. (2004), Comparison of Strategies for Extraction of High Molecular Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Drinking Waters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 6897-6903.
- [12] Wolska, L. (2008), Determination (monitoring) of PAHs in surface waters: why an operationally defined procedure is needed, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 2647-2652.
- [13] Roy, G., Vuillemin, R. & Guyomarch, J. (2005), On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC-MS, *Talanta*, 66, 540-546.
- [14] Haftka, J.J.H., Parsons, J.R., Govers, H.A.J. & Ortega-Calvo, J.-J. (2008), Enhanced Kinetics of Solid-Phase Microextraction and Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Dissolved Organic Matter, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 1526-1532.
- [15] Haftka, J.J.H., Govers, H.A.J. & Parsons, J.R. (2010), Influence of temperature and origin of dissolved organic matter on the partitioning behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Pollution Research*, 17, 1070-1079.
- [16] Popp, P., Bauer, C. & Wennrich, L. (2001), Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples, *Analytica Chimica Acta*, 436, 1-9.
- [17] García-Falcón, M.S., Cancho-Grande, B. & Simal-Gándara, J. (2004), Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters, *Water Research*, 38, 1679-1684.
- [18] Bourdat-Deschamps, M., Daudin, J.-J. & Barriuso, E. (2007), An experimental design approach to optimise the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from rainfall water using stir bar sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection, *Journal of Chromatography A*, 1167, 143-153.

- [19] Grathwohl, P. & van der Sloot, H.A. (2007), Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS): Test methods and modeling approaches. In: Quevauviller, P. (Ed.), Groundwater Science and Policy. RSC Publishing, Cambridge, Quevauviller, P. (Ed.), Groundwater Science and Policy.
- [20] Grathwohl, P. & Susset, B. (2009), Comparison of percolation to batch and sequential leaching tests: Theory and data, Waste Management, 29 (10), 2681–2688.
- [21] DIN 19527:2012-08, Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- [22] DIN 19528:2009-01, Elution von Feststoffen - Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest
- [23] DIN 19529:2009-01, Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Übereinstimmungsuntersuchung.
- [24] Berger, W., Kalbe, U., Krüger, O., Hennecke, D. & Kördel, W. (2011), Evaluierung von Elutionsmethoden – Durchführung von Robustheitsuntersuchungen zur Validierung von E DIN 19527 für ausgewählte Böden und Bodenmaterialien mit prioritären organischen Schadstoffen, FKZ 3709 74 223. UFOPLAN, BAM.
- [25] Kalbe, U., Berger, W., Eckardt, J., Christoph, G. & Simon, F.G. (2007), Results of interlaboratory comparisons on the evaluation of the reproducibility of column percolation tests, Journal of Hazardous Materials, 148, 714-720.
- [26] Witt, G., Liehr, G.A., Borck, D. & Mayer, P. (2009), Matrix solid-phase microextraction for measuring freely dissolved concentrations and chemical activities of PAHs in sediment cores from the western Baltic Sea, Chemosphere, 74, 522-529.