



# Anforderungen an die moderne Umweltanalytik

Dennis Worgull · Philipp Hohenblum · Monika Denner · Sebastian Köppel · Sigrid Scharf

Angenommen: 6. April 2022 / Online publiziert: 17. Mai 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (ÖWAV) and Springer-Verlag GmbH Austria, ein Teil von Springer Nature 2022

**Zusammenfassung** Eine stetig wachsende Zahl an Schadstoffen, die unsere Umwelt belasten, stellt auch die Analytik vor Herausforderungen. Der gesamte Prozess, von der Planung und Durchführung der Probenahme, über die analytischen Verfahren bis hin zur Qualitätssicherung der erzeugten Ergebnisse, muss laufend angepasst werden.

Viele Entwicklungen in diesem Bereich werden durch länderübergreifende Zusammenarbeit vorangetrieben und resultieren oftmals in harmonisierten Verfahren, die auf internationaler Ebene für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sorgen.

Dieser Beitrag beleuchtet einige Aspekte der heutigen Umweltanalytik, von der Probenahme bis zur Qualitätssicherung und gibt Ausblicke in derzeitige Entwicklungsfelder. So ist z. B. die Wahl der Matrix entscheidend für die Probenahme und der nachfolgenden analytischen Bestimmung. Fehlende

harmonisierte Methoden erschweren die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen und reduzieren deren Aussagekraft. Der Non-Target-Analytik sowie der Probenahme von Mikroplastik wird ebenso wie der Qualitätssicherung besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

**Schlüsselwörter** Probenahme · Mikroplastik · Non-Target-Analytik · Qualitätssicherung · Ringversuche

## Challenges for modern environmental analysis

**Abstract** A steadily growing number of contaminants, which affect our environment, requires a constant adjustment from an analytical perspective. This includes every step of the overall process, starting with the sampling design, the sampling itself, analytical methods, and finally the quality assurance of the analytical results.

Developments in this field are often driven by cross-national cooperations which result in harmonized procedures. This ensures comparability of results at the international level.

This article highlights some aspects of modern environmental analysis from sampling to quality assurance, and provides outlooks into current fields of development. For example, the choice of the matrix is crucial for sampling and analytical determination. The lack of harmonized methods makes it difficult to compare analytical results and reduces their informative value. Special attention is paid to non-target analytics and sampling of micro plastics, as well as to quality assurance.

**Keywords** Sampling · Micro plastics · Non-target analysis · Quality assurance · Proficiency testing

## 1 Einleitung

Der Einfluss des Menschen auf die Umwelt hat in den vergangenen 100 Jahren durch eine fortschreitende Industrialisierung und Technologisierung kon-

tinuierlich zugenommen. Von dieser Entwicklung sind alle Umweltmedien betroffen. Die Freisetzung von Chemikalien in die aquatische Umwelt und die damit verbundene Kontamination der lebenswichtigen Ressource Wasser stellt in diesem Kontext eine besondere Gefahr dar.

In der Europäischen Union sind über 100.000 chemische Stoffe zugelassen. Viele dieser Stoffe gelangen nach ihrem bestimmungsgemäßen Gebrauch in die Umwelt. Dank neuer, hochauflösender Analysensysteme, die in den letzten Jahren entwickelt wurden, können sie in entsprechend hoher Qualität in der Umwelt nachgewiesen werden. Darüber hinaus können mit ihnen neue Stoffe und deren Metabolite, teils in sehr geringen Konzentrationen, in der Umwelt durch exploratives Monitoring nachgewiesen werden. Wenn Daten zu Verhalten und Verbleib in der Umwelt lückenhaft sind, ihre Wirkungen auf die Umwelt noch nicht ausreichend erforscht sind, werden solche Spurenstoffe auch als emerging substances oder als contaminants of emerging concern (CEC) bezeichnet. Manche dieser Stoffe sind potenziell bioakkumulierend und/oder sorbieren an Schwebstoffe, einige sind sehr polar und damit wasserlöslich. Für ausgewählte Stoffe ist daher eine Untersuchung von alternativen Umweltkompartimenten sinnvoll. Aufgrund der Vielzahl verschiedener Verbindungen und der meist geringen Konzentrationen in komplexen Umweltmatrices bestehen daher noch immer besondere Anforderungen an die instrumentelle Analytik.

## 2 Probenahme

Um „emerging substances“ in Umweltmedien zu bestimmen, können mehrere Strategien angewendet werden. Sie orientieren sich im Wesentlichen an den chemisch physikalischen Eigenschaften der Stoffe und an den Grenzen, die selbst modernen und leistungsstarken analytischen Instrumenten gegeben sind. Viele Stoffe können

---

Dr. D. Worgull (✉)

Team Forschung & Entwicklung,  
Unit Umweltbundesamt – Labore,  
Umweltbundesamt, Spittelauer  
Lände 5, 1090 Wien, Österreich  
[dennis.worgull@umweltbundesamt.at](mailto:dennis.worgull@umweltbundesamt.at)

DI P. Hohenblum  
Team Oberflächengewässer,  
Umweltbundesamt, Spittelauer  
Lände 5, 1090 Wien, Österreich

DI M. Denner  
Team Eignungsprüfungen, Unit  
Umweltbundesamt – Labore,  
Umweltbundesamt, Spittelauer  
Lände 5, 1090 Wien, Österreich

DI (FH) S. Köppel  
Team Anorganik, Spektroskopie und  
GVO, Unit Umweltbundesamt-Labore,  
Umweltbundesamt, Spittelauer  
Lände 5, 1090 Wien, Österreich

Mag. Dr. S. Scharf  
Unit Umweltbundesamt – Labore,  
Umweltbundesamt, Spittelauer  
Lände 5, 1090 Wien, Österreich

z.B. im Wasser kaum bewertet werden, da sie aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften dort in analytisch kaum nachweisbaren Konzentrationen vorkommen. Gerade deswegen können sie aber in Organismen wie Muscheln oder Fischen, in Schwebstoffen oder Sediment ausreichend gut gemessen und bewertet werden. Die Frage der Matrix ist also entscheidend für die Wahl der Probenahme und der nachfolgenden analytischen Bestimmung (European Commission 2010).

Zur Probenahme von chemischen Stoffen in Gewässern stehen international akkordierte Normverfahren zur Verfügung (ÖNORM EN ISO 5667-3, 5667-6, 5667-11), die auf die jeweilige Gewässerart (Grundwasser, Oberflächengewässer) zugeschnitten sind (ÖNORM 5667-3:2018 [2018], ÖNORM 5667-6:2017 [2017], ÖNORM 5667-11:2009 [2009]). Um eine für die Fragestellung und Gewässerart angepasste, repräsentative Probe zu erzeugen, geben diese Normverfahren wesentliche Anleitungen zur Entnahmetechnik über Schöpfen, Pumpen oder Hahnenentnahme sowie zur Art der Beprobung. Im einfachsten Fall wird eine Stichprobe entnommen, die meist nur bedingt repräsentativ ist. Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit, mengen- oder zeitproportionale Mischproben zu erzeugen oder die Probenahmefrequenz zu speziellen Zeitpunkten zu erhöhen, um Schwankungen abbilden zu können. Für die Berechnung mittlerer Jahresfrachten oder zum Vergleich mit MAC-EQS geben Leitlinien entsprechende Vorgaben (European Commission 2009). In Einzelfällen kann die Bestimmung einer Jahresmittelfracht die mengenproportionale Beprobung aller Einzelereignisse eines Jahres (z.B. Regenereignisse) erforderlich machen (Clara et al. 2020). Bei der Planung von Probenahmen ist besondere Rücksicht auf Blindwerte zu legen, um Kontaminationen durch die Gebindeauswahl, bei der Gebindevorbereitung und der Beprobung zu vermeiden. Entsprechende Konservierungsmaßnahmen sind abzuklären und zu dokumentieren.

Partikulär auftretende „emerging substances“ wie Mikroplastik bedürfen eines besonders maßgeschneiderten Ansatzes zur Probenahme, der von der zu untersuchenden Wassermatrix und deren Mikroplastikgehalten abhängig ist. Es sind meist große Mengen Wasser notwendig, um eine ausreichende Mindestmenge an Mikroplastik für die

analytische Messung zur Verfügung zu haben. Dichte und Größe der Partikel, die Art der Probenahme und Wahl der Probenvorbereitung sowie die Messmethode haben Auswirkungen auf das Ergebnis und auf die Aussage der Untersuchung. Es ist daher unabdingbar, die Untersuchung gewissenhaft zu planen, um Fragen zur Qualität der Kunststoffe, deren Massenkonzentration oder Anzahl der Partikel pro Volumseinheit an die Projektfragestellung anzupassen und das geeignete Vorgehen zu wählen.

Zur Beprobung von Mikroplastik stehen grundsätzlich mehrere Möglichkeiten zur Auswahl. Wesentlicher Unterschied ist, ob die Probe aktiv (mit Energieaufwand) aus dem Gewässer entnommen wird (z.B. mittels Pumpe), oder ob sich das Gewässer durch seine kinetische Energie selbst durch ein Netz, einen Filter oder eine Sedimentationskammer führt.

Mikroplastik wurde zunächst in Planktonstudien in den Meeren entdeckt. Plankton wird mit Schleppnetzen (333 µm) zumeist aus oberflächennahen Schichten beprobt. Diese Methode erfasst daher Mikroplastik, dessen Dichte (geringfügig) kleiner ist als die des beprobten Gewässers. Dennoch wurden auch Studien an Binnenseen mit dieser Methode durchgeführt (Genfersee, Faure et al. 2013; Große Seen, Eriksen et al. 2013).

Um eine fundierte Aussage über den Transport und die Verteilung von Mikroplastik in der Donau treffen zu können, wurde 2014 unter Leitung des Umweltbundesamts von der Universität für Bodenkultur und via donau eine Methode zur Beprobung der gesamten fließenden Welle entwickelt und eingesetzt. Mit dieser Methode wurden mehrere Profile horizontal und vertikal erstellt. Die Apparatur wurde so gestaltet, dass sie den Strömungskräften der Donau standhielt aber gleichzeitig Netze unterschiedlicher Maschenweite (500, 250, 40 µm) isokinetisch beprobt werden konnten (Liedermann et al. 2018; Hohenblum et al. 2015). Dennoch ist der Aufwand der Probenahme sehr groß, nicht zuletzt, da die Probenahmeapparatur mittels Kran von einer Brücke aus bedient werden muss. Aus den über einen Zeitraum von 20 bis 40 min exponierten Netzen wurden die Proben in Behälter überführt und im Labor weiter aufgearbeitet, bevor sie einer Messung unterzogen wurden.

In einer Variante der Netzbeprobung wurden auch Abläufe von kommunalen Kläranlagen untersucht (Clara et al.

2020). Dazu wurde ein Metallrahmen bündig in den Ablauf eingebracht und der gesamte Ablauf über eine Stunde lang beprobt. Die Maschenweite der Netze lag bei 250 µm, die beprobten Volumina betragen zwischen 540 und 2500 m<sup>3</sup>. Es wurde keine Verklumpung der Netze festgestellt.

Für ausgewählte Fragestellungen bietet sich auch die Möglichkeit, Mikroplastik passiv über Schwebstoff-/Sedimentsammler zu beproben. Während des Joint Danube Survey 4 (JDS4; ICPDR 2021) wurde diese Beprobung erstmals entlang der Donau angewendet. Das Prinzip besteht darin, dass sich in einer Metallbox in einem stark verlangsamten Durchfluss Schwebstoffe und Sedimente in getrennten Kompartimenten absetzen (Schubert et al. 2012; ICPDR 2021). Nach einer Exposition von 7 bis 14 Tagen wird die Box geborgen, das partikuläre Material entnommen und für die Analytik vorbereitet. Dieses System ist mit geringem Aufwand installierbar und bedarf während der Exposition keiner Wartung. Diese Methode eignet sich sehr gut, um Fraktionen < 500 µm zu beproben.

Ein anderer Ansatz, nämlich jener einer aktiven Probenahme mittels Pumpsystem, wird beim aktuellen Projekt zur Erhebung der Mikroplastikbelastung von Kärntner Gewässern angewendet (Land Kärnten 2021). Ähnlich den oben erwähnten Untersuchungen von Mikroplastik in der Donau erfolgt auch in diesem Projekt die Beprobung horizontal und vertikal über den Querschnitt der Fließgewässer. Der Hauptvorteil einer Pumpprobenahme liegt in der größeren Flexibilität des Systems sowie im deutlich geringeren Probenahmeaufwand. Die Pumpe wird an der gewünschten Stelle des Gewässers platziert und das Wasser über eine Vorrichtung zur Abtrennung und Anreicherung der Partikel gepumpt. Diese besteht im einfachsten Fall aus einem quantitativ rückspülbaren Filtersystem (z.B. aus Edelstahlgewebe) mit einem einzelnen bzw. mehreren, kaskadisch angeordneten Netzen.

Schöpfprobenahmen mit einem Volumen von wenigen Litern werden in der Praxis auch für die Untersuchung von Mikroplastik häufig angewendet. Für eine repräsentative Probenahme sind sie jedoch aufgrund ihres stichprobenartigen Charakters nur bedingt geeignet.

Zwei Herausforderungen betreffen alle Probenahmevarianten gleichermaßen: das ubiquitäre Auftreten von Mikroplastik sowie die weite Verbreitung von Kunststoffwerkstoffen als Teil des Probenahme-Equipments. In Hinsicht auf die Vermeidung von Blindwerten ist es daher unerlässlich, großes Augenmerk auf Auswahl, Lagerung und Vorreinigung des Equipments zu legen.

Ebenfalls bei der Probenahmeplanung für alle Probenahmesysteme zu berücksichtigen ist die Frage nach den notwendigen Probenmengen. Die Vorgehensweisen reichen in der Praxis von stichprobenartigen Schöpfproben mit Volumina von wenigen Litern bis zu Probenahmen mit mehreren 1000 m<sup>3</sup> pro Probe. Wesentliche Einflussfaktoren auf die notwendige Probenmenge stellen die erwarteten Mikroplastikgehalte und die zu untersuchenden Partikelgrößen dar.

Abhängig von der Wahl und der Ausführung des eingesetzten Partikelabscheidesystems bleibt bei passiven und bei aktiven Probenahmen die Beschränkung auf gewisse Partikelgrößenklassen ein wesentlicher Faktor, der vor allem hinsichtlich der Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen berücksichtigt werden muss.

Anhaltspunkte zu einer standardisierten Vorgehensweise darf man sich von den aktuellen Bestrebungen zur internationalen Normung der Probenahme von Mikroplastik erhoffen. Die diesbezügliche ISO 5667-27 des Technical Committee ISO/TC 147/SC 6 befindet sich in einem frühen Stadium der Ausarbeitung, die ISO 16094-1 des Technical Committee: ISO/TC 147/SC 2 liegt aktuell als Proposal (ISO/AWI 5667-27:2021 [2021], ISO/WD 16094-1:2022 [2022]) vor.

### 3 Analytik

#### 3.1 Analytik von Mikroplastik

Auch für die Bestimmung der Kunststoffe stehen mehrere Messmethoden zur Verfügung, die angepasst an die zu treffenden Aussagen auszuwählen sind. Sie liefern u. a. die Anzahl der pro Probe identifizierten Partikel, die Konzentration von Gesamtkunststoff oder einzelner Kunststoffarten. Es stehen dazu folgende Methoden zur Verfügung (ÖWAV 2022):

- Thermoanalytische Verfahren, die einen Gesamtgehalt an Kunststoff pro Volumen liefern. Dazu können

Pyrolyse-GC/MS, Thermo-Extraktion-Desorption (TED)-GC/MS oder elementaranalytische Verfahren eingesetzt werden.

- Spektroskopische Verfahren, die Partikelgröße und -anzahl der Kunststoffe pro Masse oder Volumen der Probe bestimmen. Dazu zählt die Raman-Spektroskopie oder Fouriertransformation-Infrarotspektroskopie FT-IR, welche z. B. auch durch bildgebende Verfahren ergänzt werden können.
- Rein bildgebende Verfahren, wie Licht- oder Elektronenmikroskopie oder Partikelzählverfahren auf Laserbasis, die jedoch unspezifisch sind.

#### 3.2 Einzelstoffanalytik

Die Überwachung und Quantifizierung bekannter, organischer Schadstoffe in Umweltmedien ist in den letzten drei Jahrzehnten eine Domäne chromatographischer, mit Massenspektrometrie gekoppelter Methoden. War zu Beginn die Anzahl der zu bestimmenden Substanzen noch überschaubar, so hat sich der Umfang der gesetzlich geregelten und relevanten Substanzen über diesen Zeitraum kontinuierlich vergrößert. Auch die Weiterentwicklung der Analysensysteme hat diesem Umstand Rechnung getragen. Heute stehen wesentlich empfindlichere und leistungsfähigere Gerätekombinationen als noch vor einigen Jahren zur Verfügung, die speziell zu diesem Zweck entwickelt wurden. Dennoch sieht sich auch die quantifizierende Analytik (Target-Analytik) weiterhin mit wachsenden Herausforderungen konfrontiert.

Zur Entwicklung einer Analyseverfahren für neue Substanzen oder Substanzklassen sind möglichst genaue Informationen über ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung. Denn diese entscheiden darüber, welche der vorhandenen Analysensysteme zur Anwendung kommen sollte. Substanzen mit stark polarem Charakter oder niedrigem Dampfdruck eignen sich beispielsweise selten für eine gaschromatographische Methode, sondern werden in der Regel mittels Flüssigchromatographie analysiert.

Analysentechniken müssen auch wirtschaftlich sein. Daher ist in den vergangenen Jahren der Trend zur Verwendung von Multi-Parametermethoden stark ansteigend. Einige der leistungsfähigsten Methoden erlauben heute die Bestimmung mehrerer hundert Substanzen in nur einer einzigen

Messung. Voraussetzung hierfür ist, dass für alle zu bestimmenden Substanzen entsprechende, im besten Fall auch isotope markierte Standards zu Verfügung stehen.

Immer niedrigere Bestimmung- und Nachweisgrenzen werden benötigt, um die Stoffe in sehr geringen Konzentrationen nachweisen zu können. Dies ist ab einem bestimmten Punkt nicht alleine durch technische Anpassungen, sondern durch zusätzliche Schritte in der Methode, wie eine Anreicherung über Festphasenextraktion, erreichbar. Hier besteht weiterhin die Herausforderung, eine Probenvorbereitungsmethode so zu entwickeln, dass sie für alle relevanten Analyten angewendet werden kann.

Für eine sichere Quantifizierung, die höchsten Qualitätsstandards genügt, sind somit auch entsprechende Referenzverbindungen nötig. Im Idealfall existieren sie in isotope markierter Form, sodass Proben nicht über das Standardadditionsverfahren mehrfach gemessen werden müssen, sondern eine Einzelmessung mittels Isotopenverdünnung zur Quantifizierung der Parameter ausreichend ist. Dies ist im Hinblick auf die benötigte Mess- und Arbeitszeit von Vorteil.

#### 3.3 Non-Target-Analytik

In den Anfängen der organischen Umweltanalytik war die Überprüfung von Schadstoffgehalten in Gewässern noch auf wenige Substanzen beschränkt, organische Stoffe wurden meist über Summenparameter erfasst. Mit der Zeit etablierte sich die Gaschromatographie gekoppelt mit einer massenspektrometrischen Detektion (GC-EI-MS) als ein äußerst leistungsfähiges Instrument und als Goldstandard in der Umweltanalytik für viele Jahre. Die zeitliche Trennung der in den Proben enthaltenen Substanzen durch den Gaschromatographen und die anschließende Detektion der Verbindungen mittels Massenspektrometer vereinfacht die Auswertung der Messungen deutlich, da die Analyten zeitaufgelöst betrachtet werden können. Das Massenspektrometer liefert auch in seiner einfachsten Ausführung wertvolle Informationen über die Identität der untersuchten Verbindungen.

Mittels dieser Technik und anhand eines, von der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) verfassten Pro-

**Tab. 1** Datenbankeinträge in Bezug auf die Genauigkeit der bestimmten Molekülmasse

Genauigkeit		PubChem-Einträge	Anzahl der Summenformeln
1000 ppm	0,1 %	130.542	745
100 ppm	0,01 %	4488	150
10 ppm	0,001 %	476	12
5 ppm	0,0005 %	178	6
3 ppm	0,0003 %	127	3

tokolls (EPA-Methode 8270) wurden bereits in den 1990er-Jahren im Umweltbundesamt verschiedene Untersuchungen von Abwasserproben auf organische Schadstoffe durchgeführt (Scharf et al. 1995).

Diese Methode wurde ursprünglich als „Non-Target“-Screening bezeichnet, d.h. als nicht auf einzelne, ausgewählte Substanzen beschränkte Analyse. Heute würde man sie als „Suspect-Screening“ bezeichnen. Damit gemeint sind die Suche und der anschließende Abgleich mit den Massenspektren vieler Substanzen, die schon damals in erwerblichen Datenbanken zur Verfügung standen. Nach aufwendiger manueller Bearbeitung des Chromatogramms und anschließendem Datenabgleich wurden damals Stoffe identifiziert bzw. zumindest ein Hinweis erhalten, um welche Substanzklassen es sich handelte. Die Suche nach wirklich unbekannt Substanzen war mit dieser Technologie der ersten Generation eine fast nicht zu bewältigende Herausforderung. Dies war unter anderem durch die Ionisierungsmethode im Massenspektrometer bedingt. Die zu dieser Zeit häufig verwendete Elektronenionisation (EI) ist eine sehr harte Ionisationsmethode und führt zu einer starken Fragmentierung der Moleküle und zu wenig intensiven Molekulationenpeaks. Die gemessenen Fragmentierungsmuster, die für Moleküle sehr charakteristisch sein können, erlauben zwar durch Abgleich mit Referenzspektren eine Identifizierung bekannter Substanzen, verhindern aber auch Rückschlüsse auf Moleküle, deren Massenspektren bislang nicht referenziert wurden.

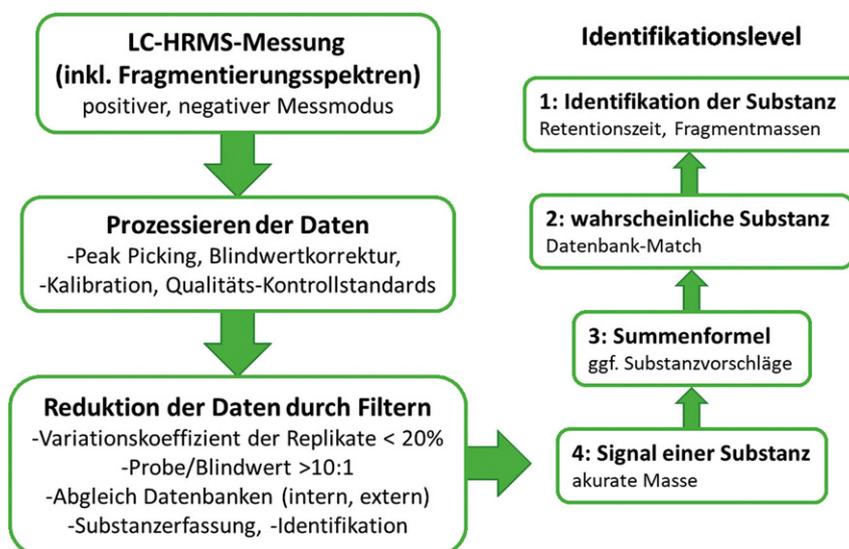
Diese Einschränkungen und die generelle Limitierung auf flüchtige Verbindungen, die GC-gängig sind, hinterlassen einen großen „chemical space“ („Chemischer Raum“, Gesamtheit aller existierenden oder herstellbaren Moleküle; Kirkpatrick und Ellis 2004), die durch diese Methode nicht erfasst werden können. Zudem sind die meisten, im Wasser befindlichen Substanzen polar und können mit gaschromato-

graphischen Verfahren nur sehr eingeschränkt analysiert werden.

Durch die Entwicklung von flüssigchromatographischen Trennmethode (liquid chromatography, LC) in Verbindung mit Massenspektrometrie und durch die Verwendung weicherer Ionisierungsmethoden wie der Elektrosprayionisation (ESI) hat die Non-Target-Analytik einen weiteren Schub erhalten. Durch dieses Analysenverfahren gelangen nun auch polare und sogar ionische Substanzen in das analytische Fenster und können untersucht werden. Zudem haben sich die weiteren Entwicklungen im Bereich der Massenspektrometrie deutlich positiv auf die Möglichkeiten der Non-Target-Analytik ausgewirkt. Die Entwicklung von (hoch-)auflösenden Massenspektrometern mit wesentlich verbesserter Empfindlichkeit und Auflösung, die gleichzeitig Fragmentmassenspektren (MS/MS) aufnehmen können, ermöglichen es heute – wenngleich noch immer mit großem Aufwand verbunden – eine wesentlich größere Anzahl „bekanntere“ und „unbekanntere“ Verbindungen in Proben durch den Vergleich mit Datenbanken zu identifizieren.

Wie entscheidend bei diesem Vorgehen eine möglichst genaue Bestimmung von Molekülmassen ist, illustriert folgendes Beispiel (Tab. 1).

Für eine willkürlich gewählte Molekülmasse von 205,5123 ergibt eine Datenbankabfrage bei PubChem bei einer Genauigkeit von 0,1 % insgesamt mehr als 130.000 Einträge, die sich auf 745 unterschiedliche Summenformeln verteilen. Mit steigender Genauigkeit der Molekülmassenbestimmung nimmt auch die Anzahl möglicher Summenformeln schnell ab. So bleiben bei einer Genauigkeit von 3 ppm, die von modernen, hochauflösenden Massenspektrometern erreicht wird, bei diesem Beispiel drei Summenformeln, die sich auf 127 in der Datenbank hinterlegte Moleküle verteilen und schränken so die Anzahl der infrage kommenden Moleküle auf ein überschaubares Maß ein. Durch weitere Vergleiche der MS/MS-Spektren für diese Verbindungen mit den aus der Messung erhaltenen, reduziert sich die Anzahl dann nochmals signifikant. Eine abschließende Identifikation der Verbindung ist auch heute nur durch den Vergleich mit einer Referenzsubstanz bzw. einem Standard möglich.

**Abb. 1** Vereinfachter Workflow einer Non-Target-Analyse

Auch die Zahl der weltweit verfügbaren Datenbanken, in denen (Fragment-) Massenspektren für Verbindungen hinterlegt sind und die für Vergleiche herangezogen werden können, hat in den vergangenen Jahren nochmals stark zugenommen und so einen entscheidenden Beitrag zur Weiterentwicklung und Erhöhung der Aussagekraft der Non-Target-Analytik geleistet. Ohne diese zusätzlichen Vergleichsdatenbanken ist eine Auswertung der erhaltenen Messungen in einem sinnvollen Zeitrahmen fast unmöglich. Dies hängt unter anderem direkt mit der in einer Non-Target-Messung erzeugten Datenmenge zusammen, die bei modernen Systemen im Bereich von 2 Gigabyte pro Probe in einer Triplikat-Bestimmung liegt. Um diese Daten sinnvoll verarbeiten zu können und die Datenmenge und Komplexität auf ein handhabbares Maß zu reduzieren, ist es zudem nötig, die Messdaten durch Verwendung geeigneter Software und Algorithmen vor der eigentlichen Auswertung zu prozessieren.

Ein allgemeiner, vereinfachter Workflow ist in Abb. 1 dargestellt.

Diesem Workflow folgend, erhält man für eine untersuchte Probe entsprechende Ergebnislisten, die den gemessenen Signalen unterschiedliche Informationen zuweisen. Diese reichen von einer exakten Masse, einer Intensität und Retentionszeit ohne weitere Informationen über Summen- oder Strukturformeln (Kategorie 4), bis hin zu einer vollständigen und eindeutigen Identifikation einer spezifischen Substanz mit exakter Masse, Retentionszeit und Fragmentmassenspektrum (Kategorie 1). Limitierend auf die Identifikationslevel wirken die zur Auswertung vorhandenen und verwendeten Referenzdatenbanken.

Der Detailgrad, mit dem analytische Daten erzeugt werden, ermöglicht eine Vielzahl von Erkenntnissen über die untersuchte Probe. Auch bei der Verwendung modernster Auswertemethoden und -programme ist es allerdings notwendig, konkrete Fragestellungen zu formulieren und sie dann zu bearbeiten. Einige Möglichkeiten werden im Folgenden diskutiert.

### 3.3.1 Bestandsaufnahme und Substanzinventur

Zum jetzigen Zeitpunkt bietet die Non-Target-Analytik von aquatischen Umweltproben eine Reihe von möglichen

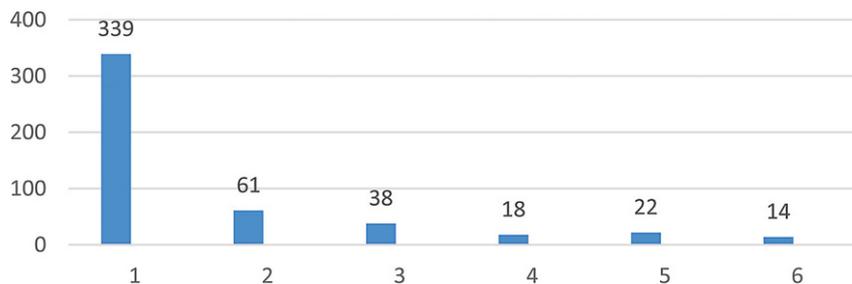


Abb. 2 Zuwachs an neu identifizierten Substanzen pro Probenahme

chen Anwendungen. Durch die Untersuchung von Proben mittels einer wenig einschränkenden Analysemethode kann im Rahmen von Untersuchungen eine Bestandsaufnahme vorhandener Substanzen vorgenommen werden und so Substanzinventare/Grundbelastungen für die ausgewählten Gewässer/Probenahmestellen erstellt werden. So wurden in Untersuchungen des Umweltbundesamts für Kläranlagenzu- und -abläufe die 20 intensivsten Signale einer Probe (TOP 20) und die durch Vergleich mit drei Datenbanken eindeutig in den jeweiligen Proben identifizierbaren Substanzen (*fix identifizierte Substanzen*, Identifikationslevel 1 und 2) bestimmt. Es hat sich gezeigt, dass erwartungsgemäß die Anzahl der zusätzlichen, mit jeder weiteren Probenahme *fix identifizierten Substanzen*, abnimmt und durch wenige Probenahmen bereits ein relativ genaues Bild über die vorhandenen Substanzen erlangt werden kann (Abb. 2).

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass eine Fokussierung auf die 20 intensivsten Verbindungen sowie die sicher identifizierten Verbindungen nur die Spitze des Eisbergs darstellen und die Leistungsfähigkeit der Non-Target-Analytik durch diese Betrachtung bei weitem nicht erschöpft ist (s. unten).

### 3.3.2 Digitales Probenarchiv und Probenvergleiche

Einmal als Chromatogramme und Spektren digitalisierte Proben stehen prinzipiell unbeschränkt für weitere Analysen und die Beantwortung konkreter Fragestellungen zur Verfügung. Ein derartig digitales Probenarchiv hat den Vorteil, dass keine physischen Lagerkapazitäten für Rückstellproben vorhanden sein müssen. Ihr Zustand zum Zeitpunkt der Messungen wird konserviert. Sie unterliegen keinem Zerfall und Abbau von Substanzen und stel-

len ein fast unbegrenztes Datenarchiv für unterschiedliche Fragestellungen dar. Gleichzeitig können diese „digitalen Proben“ schnell und unkompliziert zwischen verschiedenen Laboren und Forschungsinstitutionen ausgetauscht werden.

Vor allem können diese „digitalen Proben“ dann herangezogen werden, wenn Vergleiche verschiedener Zeitpunkte (vorher/nachher) nötig sind, wie etwa im Rahmen der Ursachenanalyse bei spontan eintretenden Ereignissen wie der makroskopischen Veränderung eines Wasserkörpers (Geruch, Farbe etc.), z. B. bei einem akuten Fischsterben (verursacht durch toxische Substanzen) oder bei der Störung von Kläranlagen.

Auch wenn die Non-Target-Analytik keine direkte Quantifizierung der infrage kommenden Verbindungen erlaubt, so ermöglicht sie die Identifizierung relevanter Störstoffe durch einen Intensitätsvergleich der Messsignale und liefert eine Aussage darüber, ob sich die Konzentration eines Stoffs im Vergleich zu einem vorherigen Zeitpunkt verändert hat. Je größer die Anzahl der Vergleichsproben ist, desto präziser lassen sich Abweichungen detektieren. Die Vergleichsbasis und die zu vergleichenden Proben können den Anforderungen entsprechend gewählt werden, sodass beispielsweise bei der Untersuchung von Pestiziden, deren Metaboliten und Transformationsprodukten auf den saisonal schwankenden Einsatz dieser Substanzen Rücksicht genommen werden kann (z. B. Sommer/Winter-Vergleiche).

Zusätzlich können bereits gemessene, archivierte Proben bei neuen Fragestellungen, wie dem Bekanntwerden neuer, eventuell kritischer Substanzen, mit dem Fokus auf diese konkreten Substanzen erneut ausgewertet werden und erlauben so eine Einschätzung des zeitlichen Verlaufs oder des erstmaligen Auftretens.

Durch den Einsatz geeigneter Software ist es zudem möglich, eine größere Anzahl verschiedener Proben bzw. prozessierter Messungen untereinander zu vergleichen und auf Unterschiede zu untersuchen. Vorteilhaft dabei ist, dass durch den Fokus auf relevante Signale die Detailtiefe der Auswertung und Identifizierung relevanter Verbindungen gesteigert werden kann. Besonders beim Auffinden neuer Substanzen oder Transformations- und Abbauprodukte bietet dieser Ansatz erhebliche Vorteile. Es werden entsprechende Verbindungen nicht nur schneller als mit anderen analytischen Methoden, sondern überhaupt erst erkannt. Dies liegt u. a. daran, dass andere Methoden zur Identifizierung (und Quantifizierung) entsprechende analytische Standards und Referenzsubstanzen benötigen, die zu Beginn der Untersuchungen oftmals nicht vorhanden sind. Anwendungsbeispiele sind z. B. die Beobachtung saisonaler Schwankungen, Vergleiche von Wasserzusammensetzungen an verschiedenen Wochentagen oder die Prozessbetrachtung hinsichtlich Entfernung oder Bildung unbekannter Substanzen.

Kombiniert man diese statistische Auswertung zusätzlich mit einer Target/Suspect-Liste, in der Substanzen von Interesse aufgelistet sind, erhält man ein leistungsfähiges, analytisches Werkzeug. Die Ergebnisse können unter anderem als Entscheidungsgrundlage dienen, um bestehende Monitoring-Programme zu erweitern oder gänzlich neue Monitoring-Programme zu initiieren (Hollender et al. 2017, 2019).

### 3.3.3 Herausforderungen der Non-Target-Analytik

Zu den bislang nicht vollständig gelösten Herausforderungen der Non-Target-Analytik zählt weiterhin die Verarbeitung der großen Datenmengen in entsprechenden Datenbanken, die über eine bloße Archivierung hinausgeht. Neben den Rohdaten der Messungen müssen geeignete Austauschformate und Datenbanken für prozessierte, ausgewertete Daten aufgebaut werden, um eine Übersicht und einen Austausch von Ergebnissen gewährleisten zu können. Hierzu bedarf es neben der nötigen Infrastruktur und geeigneter Software auch einer weiterführenden Harmonisierung der Arbeits- und Auswerteschritte im nationalen und internationalen Kontext, um eine Ver-

gleichbarkeit der Ergebnisse auf einer breiteren Basis zu erreichen.

Zudem stellt die Komplexität der Daten die Analytiker:innen vor immer größer werdende Herausforderungen in der Auswertung, denen durch eine engere Zusammenarbeit mit Arbeitsgruppen und Expert:innen aus anderen Fachgebieten wie (Chemo-)Informatik und Big Data begegnet werden sollte. Zudem wird eine Auswertung bei steigender Datenmenge selbst auf modernen Desktopcomputern irgendwann an ihre Grenzen stoßen; die Bearbeitung wird auf Computercluster verlegt werden müssen, um in sinnvoller Zeit zu Ergebnissen zu gelangen.

Eine verbesserte Anbindung von Referenzdatenbanken an die entsprechende Auswertesoftware der Non-Target-Analytik und eine bessere Konnektivität und Kompatibilität der Programme und Datenbanken untereinander würden es ermöglichen, einen höheren Automatisierungsgrad bei der Auswertung und Identifizierung von Substanzen zu erreichen und freigewordene Ressourcen in eine tiefergehende Analyse der Messungen zu investieren.

## 4 Qualitätssicherung

Sobald in Verordnungen Parametergrenzwerte definiert sind, werden im Allgemeinen auch die dafür anzuwendenden Messmethoden und Normen gelistet und auch Anforderungen an die Qualität der Messungen festgelegt (vgl. EU-WRRRL, MVW, RL 2009/90/EG, EN ISO/IEC 17025:2017 [2018]). Durch die steten Entwicklungen und die neu aufkommenden umweltpolitisch relevanten Substanzen gibt es jedoch für die im Politikzyklus noch am Anfang stehenden „emerging substances“ wenig verfügbare Informationen in der wissenschaftlichen Literatur.

Zugleich muss die Qualitätssicherung im Zuge neu etablierter bzw. adaptierter Methoden zur Probennahme, Probenvorbereitung und Analytik oder bei der Neuentwicklung von Analysemethoden für bislang noch nicht untersuchte Umweltmedien bereits von Anbeginn an mitgedacht und am besten dezidiert geplant werden. Die von EURACHEM publizierten Leitfäden stellen hier eine gute fachliche Grundlage zur Vorgangsweise bei der Verfahrensvalidierung und -verifizierung dar.

Die besondere Herausforderung bei den neueren Entwicklungen, wie z. B.

der Non-Target-Analytik, der Mikroplastikanalytik bzw. hochauflösender Verfahren zur Bestimmung von umweltpolitisch relevanten Stoffen wie 6-PPD<sup>1</sup> und seinen Metaboliten, liegt darin, durch ein gut ausgeklügeltes Validierungskonzept und durch die Festlegung der Anforderungen für die jeweilige Messsituation belastbare Leistungsdaten zu erhalten und die Anwendungsgrenzen bestmöglich zu ermitteln (z. B. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, Arbeitsbereich, Wiederfindungsrate, kurz- und langfristige Präzision, Selektivität, Spezifität, Robustheit etc.).

Von zentralem Interesse sind natürlich die Belastbarkeit und die Aussagekraft bzw. die „Richtigkeit“ der Analysenergebnisse. Die Zugabe von isotoopenmarkierten Standards ist heute Standard, zugleich ist man bei neuen Substanzen im Fokus abhängig vom Markt – sind die Zielsubstanzen auch verfügbar und werden sie angeboten? Da für neue Substanzen zum Teil erst die Standards synthetisiert werden müssen, ist der Weg zu Laborvergleichen ein vielfach steiniger. Insbesondere dann, wenn zusätzliche Aspekte in die Analytik hineinspielen, wie z. B. Gerätekonfiguration (z. B. Non-Target-Analytik) und Auswertemodi (z. B. Mikroplastik). Es gilt dann andere Labore zu finden, die für die externe Qualitätssicherung zur Verfügung stehen und einen Probenaustausch ermöglichen. Bilaterale bzw. kleinere Laborvergleichsuntersuchungen sind ein probates Mittel, um ein Verfahren auf eine breitere gesichertere Basis zu stellen.

Sobald im Politikzyklus weiter fortgeschritten wird und umweltpolitisch wirksame Substanzen in Verordnungen oder Richtlinien aufgenommen und geregelt werden, gibt es am Markt meist bereits eine Vielzahl von Laboren, die ihr Analytikportfolio erweitert haben. Somit finden sich auch erste Ringversuchsanbieter, die diese Stoffe im Programm haben. Dadurch kann garantiert werden, dass auch für umweltpolitisch aktuelle Stoffe bzw. deren Metaboliten valide und vergleichbare Daten geliefert werden.

<sup>1</sup> 6-PPD ist ein Antioxidationsmittel, welches Autoreifen beigemischt wird. Dessen Abbauprodukt gelangt über den Reifenabrieb in Gewässer und hat schwere toxische Wirkungen auf aquatische Organismen.

Auch in Forschungsprojekten werden bei neuen Substanzen gerne vergleichende Analysen zwischen den Laboren als Qualitätskriterium vorgelagert. Bei Ausschreibungen zu bereits rechtlich geregelten Parametergruppen ist die externe Qualitätskontrolle vielfach bereits als Mindestanforderung im Leistungskatalog vorgeschrieben.

Im Bereich der wegweisenden EU-WRRL (RL 2000/60/EG) wurde schon sehr früh erkannt, dass Qualität und Vergleichbarkeit von länderübergreifenden chemischen Analysen zur Überwachung des Gewässerzustands maß-

geblich sind. Die technischen Spezifikationen wurden in der Richtlinie 2009/90/EG geregelt und Mindestleistungskriterien für die Verfahren wurden einheitlich definiert.

Auch die Wassergütererhebung in Österreich kann puncto Qualitätssicherung auf ein bereits lang etabliertes und bewährtes System zur Gewährleistung einer hohen Datenqualität zurückblicken. Das Kontrollprobensystem wurde 1995 mit synthetischen Wasserproben und einer kleinen Auswahl an Parametern am IFA-Tulln gestartet. Seit dem Jahr 2013 werden in Kooperation von

IFA-Tulln und Umweltbundesamt Ringversuche mit Realproben von Grund- und Oberflächenwasser zum Kontrollprobensystem für alle Parametergruppen der GZÜV angeboten, mittlerweile seit 2020 im Rahmen der Akkreditierung als Eignungsprüfungsanbieter gemäß EN ISO/IEC 17043:2010 (2010).

Um den stetig neuen Herausforderungen an umweltpolitisch relevanten Stoffen und Metaboliten gerecht zu werden, wird das Ringversuchsspektrum laufend erweitert (<https://www.umweltbundesamt.at/ringversuche>). ■

## Literatur

### Verwendete Literatur

- Clara M, Gruber G, Hohenblum P, Hofer T, Kittlaus S, Lenz K, Liebmann B, Liedermann M, Maier R, Mallow O, Pessenlehner S, Pichler M, Polgar B, Rechberger H, Scheffknecht C, Spacek C, Steidl C und Zessner M (2020): TEMPEST. Erfassung von Emissionen ausgewählter Spurenstoffe aus Kanalsystemen, Handlungsoptionen zu deren Minderung und Optimierung einer alternativen Nachweismethode für Kunststoffpartikel in Wasserproben. BMLRT Wien. TEMPEST ([https://info.bmlrt.gv.at/dam/jcr:40ddc08c-188e-4540-87a4-664dca3e91a4/TEMPEST\\_Endbericht.pdf](https://info.bmlrt.gv.at/dam/jcr:40ddc08c-188e-4540-87a4-664dca3e91a4/TEMPEST_Endbericht.pdf)). Zugegriffen: 12. März 2022.
- EN ISO/IEC 17025 (2018): Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien. (ISO/IEC 17025:2017).
- EN ISO/IEC 17043 (2010): Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen. (ISO/IEC 17043:2010).
- Eriksen M, Mason S, Wilson S, Box C, Zellers A, Edwards W, Farley H, Amato S (2013): Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. *Marine Pollution Bulletin* 77 (2013): 177–182.
- European Commission (2009): Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document no. 19—Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive.
- European Commission (2010): Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report – 2010 – 041.
- Faure F, Corbaz M, Baecher H, Neuhaus V, De Alencastro L (2013): Pollution due to Plastic and microplastics in Lake Geneva. Koblenz, Germany. In: 6th International Conference on Water Resources and Environmental Research.
- Hohenblum P, Frischenschlager H, Reisinger H, Konecny R, Uhl M, Mühlegger S, Habersack H, Liedermann M, Gmeiner P, Weidenhiller B, Fischer N, Rindler R (2015): PLASTIK IN DER DONAU – Untersuchung zum Vorkommen von Kunststoffen in der Donau in Österreich. Umweltbundesamt Report REP-0547. <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0547.pdf>. Zugegriffen: 29.4.2022.
- Hollender J, Schymanski E L, Singer H P, Ferguson P L (2017): Nontarget Screening with high resolution mass spectrometry in the environment: Ready to go? *Environ. Sci. Technol.* 51:11505–11512. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02184> (März 2022).
- Hollender J et al (2019): High resolution mass spectrometry-based non-target screening can support regulatory environmental monitoring and chemicals management. *Environ. Sci. Eur.* 32:42. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0225-x> (März 2022).
- ICPDR International Commission for the Protection of the Danube River (2021): Joint Danube Survey 4. Scientific Report: A shared analysis of the Danube River. [www.danubesurvey.org](http://www.danubesurvey.org). Zugegriffen: 12. März 2022.
- ISO/AWI 5667-27 (2021): Water quality – Sampling – Part 27: Sampling for microplastic particles and fibres in water.
- ISO/WD 16094-1 (2022): Water quality – Analysis of plastics in water – Part 1: General and sampling.
- Kirkpatrick P, Ellis C (2004): Chemical Space. *Nature* Vol 432: 823. <https://doi.org/10.1038/432823a> (März 2022).
- Land Kärnten (2021): Mikroplastik-Belastung von Kärntner Gewässern wird überprüft.
- Liedermann M, Gmeiner P, Pessenlehner S, Haimann M, Hohenblum P, Habersack H (2018): A methodology for measuring microplastic transport in large or medium rivers. *Water*, 10(4), 414.
- ÖNORM EN/ISO 5667-11 (2009): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 11: Hinweise zur Probenahme von Grundwasser. (ISO 5667-11:2009).
- ÖNORM EN/ISO 5667-3 (2018): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben. (ÖNORM EN ISO 5667-3:2018).
- ÖNORM EN/ISO 5667-6 (2017): Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern. (ÖNORM EN ISO 5667-6:2017).
- ÖWAV (2022): Expert:innenpapiere des Österreichischen Wasser- und Abfallwirtschaftsver-
- bandes ÖWAV: Mikroplastik im Wasser. Erstellt vom ÖWAV-Arbeitsausschuss „Spurenstoffe“ der Fachgruppe „Qualität und Hygiene“ im ÖWAV. 2022.
- Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.
- Richtlinie 2009/90/EG der Kommission vom 31. Juli 2009 zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates.
- Scharf S, Pichler W, Lorbeer G, Burtscher E (1995): Wasserbelastung durch Textilveredlungsbetriebe: Technologische Aspekte und Messungen bei fünf Direkteileitern. Umweltbundesamt Wien.
- Schubert B, Heininger P, Keller M, Ricking M, Claus E. (2012): Monitoring of contaminants in suspended particulate matter and sediments—a comparison; *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 58–70.

### Weiterführende Literatur

EURACHEM GUIDES (<https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>). Zugegriffen: 29.4.2022

Verordnung der Bundesministerin für Nachhaltigkeit und Tourismus über Methodenvorschriften im Bereich Chemie für Abwasser, Oberflächengewässer und Grundwasser (Methodenverordnung Wasser – MVW) BGBl. II Nr. 129/2019idgF.

**Hinweis des Verlags** Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.