

Mikroverunreinigungen und LC-MS/MS

Mikroverunreinigungen

In der Diskussion über die nachhaltige Nutzung unserer Trinkwasserressourcen ist in den letzten Jahren vermehrt das Stichwort "Mikroverunreinigungen" aufgetaucht. Damit bezeichnet man organische und anorganische Verunreinigungen, die in unseren Gewässern in Konzentrationen von Nano- und Mikrogrammen pro Liter vorkommen. Diese Verunreinigungen können anthropogener, aber auch natürlicher Herkunft sein. Die untenstehende Tabelle gibt einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der anthropogenen Herkunft von Mikroverunreinigungen.

Herkunft	Produkte und Wirkstoffe
Aus der Humanmedizin	Antibiotika Schmerzmittel Hormone Blutdrucksenker Zytostatika Röntgenkontrastmittel usw.
Aus Industrie und Gewerbe	Oberflächenbehandlungsmittel Farbstoffe Weichmacher Produkte zur Verhinderung von Schädlingsbefall in Baumaterialien (Biozid/e) Flammschutzmittel Schwermetalle Bleiersatzmittel in Treibstoffen usw.
Aus der Landwirtschaft	Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel Tierarzneimittel Futtermittelzusatzmittel usw.

Analytik von Mikroverunreinigungen

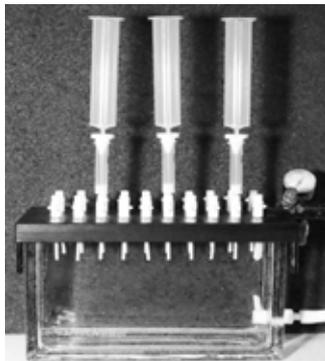
Mikroverunreinigungen sind oftmals eher polar und somit gut wasserlöslich. Sie stehen schon längere Zeit unter dem Verdacht, die Umwelt zu kontaminieren. Sie konnten jedoch erst ab den 90er-Jahren im Spurenbereich einfach nachgewiesen werden: Erst

die Kopplung der Massenspektrometrie an die Flüssigchromatographie (HPLC, high performance liquid chromatography) erlaubt eine routinemässige selektive Analyse dieser Verbindungen (siehe auch Kasten "Wie funktioniert die LC-MS/MS?").

Die bis dahin einzige verbreitete Analysetechnik GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) fokussierte vor allem auf eher apolare flüchtige organische Verbindungen, wie BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) und halogenierte Lösungsmittel – und Semivolatiles wie PCB (Polychlorierte Biphenyle), PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), Dioxine und gewisse Pestizide. Polare Verbindungen wie zum Beispiel die Komplexbildner NTA und EDTA mussten für die Analyse mittels GC-MS aufwändig vorbereitet (derivatisiert) werden.

Glyphosat als analytische Herausforderung

Trotz der vielen Vorteile der LC-MS/MS-Technologie lassen sich polare Mikroverunreinigungen oft nur mit beträchtlichem Aufwand analysieren. In gängigen Pflanzenschutzmittel-Untersuchungsprogrammen sucht man z.B. Glyphosat vergebens. Dies, obwohl Glyphosat das in der Schweiz am



Über eine Anreicherungskartusche kann der Gehalt an Glyphosat und dessen Metabolit AMPA in einer Probe aufkonzentriert werden.

häufigsten verkaufte Pflanzenschutzmittel ist und als Totalherbizid in der Landwirtschaft, im Gleisunterhalt und in privaten Haushalten eingesetzt wird.¹ Am bekanntesten ist dabei die Anwendung als "RoundUp", womit unselektiv alle Pflanzen abgetötet werden. Durch seine geringe Toxizität, die gute mik-

Wie funktioniert die LC-MS/MS?

Bei dieser Technik wird eine Flüssigchromatographie (LC oder HPLC) mit zwei nachgeschalteten Massenspektrometern (MS) gekoppelt. Die Flüssigchromatographie ist eine Analysetechnik, mit der ein Gemisch von polaren, organischen Verbindungen in die einzelnen Verbindungen aufgetrennt werden kann. Am Austritt der LC wird der Eluent verdampft, und eine organische Verbindung dadurch vom Eluenten abgetrennt und ionisiert. Gleichzeitig werden die einzelnen Substanzen im MS anhand ihrer Masse (Molekulargewicht) identifiziert und quantifiziert.

Kollision mit Argon-Atomen

Im Prinzip ist eine so aufgebaute Anlage für einfache Fragestellungen ausreichend. Da in Umweltproben aber sehr oft verschiedene Verbindungen mit identischer Masse vorliegen, ist sie in der Regel zu wenig spezifisch. Aus diesem Grund schaltet man ein zweites Massenspektrometer hinter das erste (LC-MS/MS). In einer Kollisionszelle lässt man nun die Moleküle der gesuchten Verbindungen mit Argon-Atomen kollidieren. Das Molekül zerbricht dadurch in kleinere Bruchstücke, die mit dem zweiten MS detektiert und quantifiziert werden. Für jede Substanz entsteht ein spezifisches Bruchstückmuster. So können die Substanzen identifiziert werden.

Hohe Selektivität und Empfindlichkeit

Ein solches Analysensystem weist eine sehr hohe Selektivität auf. Das bedeutet, dass eine gesuchte Mikroverunreinigung auch unter einer Vielzahl ähnlicher Verbindungen eindeutig identifiziert und quantifiziert werden kann. Die Detektion mit LC-MS/MS ergibt auch eine sehr hohe Empfindlichkeit; Bestimmungsgrenzen im ng/L-Bereich sind teilweise ohne vorgängige Anreicherung möglich.

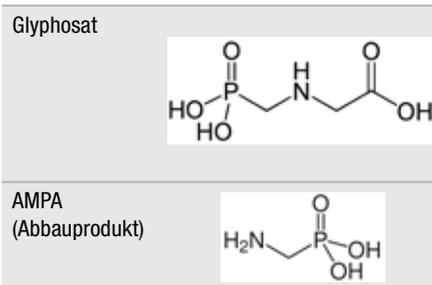
Die Bachema AG ist seit 2006 im Besitz eines LC-MS/MS-Gerätes und hat zahlreiche eigene Analysemethoden dafür entwickelt; unter anderem für Pestizide, perfluorierte Verbindungen, Triazole und Explosivstoffe.

robielle Abbaubarkeit und die ausgeprägte Neigung an Feststoffen zu adsorbieren, gilt die Verwendung von Glyphosat generell als unbedenklich. Trotzdem ist es in der



Schweiz in allen bislang untersuchten Oberflächengewässern nachweisbar. Der Grund dafür liegt im konstant hohen Einsatz des Herbizids, wodurch ein ständiger Eintrag in die Umwelt erfolgt.²

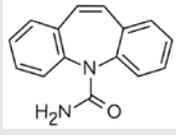
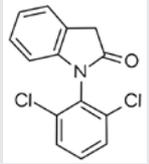
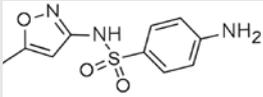
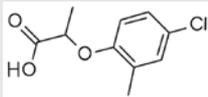
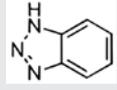
Die Analytik des kleinen, polaren, komplexbildenden und zwitterionischen Moleküls ist eine Herausforderung bezüglich Chromatographie, Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit. Nur mit spezieller Probenvorbereitung zur Dissoziation von Komplexen, mit einer Derivatisierung zur Gewährleistung einer guten Chromatographie und mit einer Anreicherung zur Empfindlichkeitssteigerung kann eine Probe auf Glyphosat und dessen Abbauprodukt AMPA hin untersucht werden. Dieses spezielle Verfahren begründet, dass Glyphosat nicht mit den übrigen Pflanzenschutzmitteln gemeinsam erfasst werden kann.



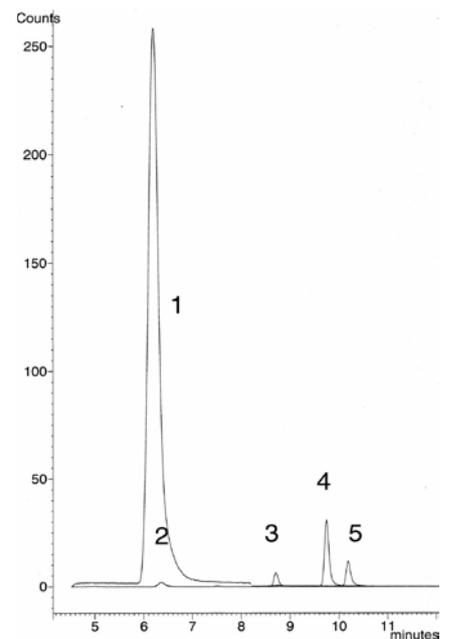
Die Bachema AG bietet seit 2013 die Analyse von Wasserproben auf Glyphosat und dessen Abbauprodukt AMPA sowie auf das strukturell verwandte Herbizid Glufosinat an.

Überwachung der Kläranlagen anhand von Tracer-Substanzen

Medikamente, Zusätze aus Hygieneprodukten, Industriechemikalien und viele weitere Stoffe können durch die Privathaushalte oder durch Industrieabwasser in die Kanalisation gelangen. In der Kläranlage erfolgt dann eine aufwändige Wasserreinigung, allerdings ist diese nicht für alle Stoffe gleich effizient. Viele dieser polaren Verunreinigungen durchwandern den gesamten Reinigungsprozess und werden dabei nicht oder nur ungenügend eliminiert. Sie gelangen somit unverändert oder nur teilweise abgebaut in die Oberflächengewässer und ins Grundwasser und erschweren dadurch die Gewinnung von sauberem Trinkwasser. Auch die Wasserorganismen können empfindlich auf kleinste Spuren von Chemikalien reagieren. So können z.B. hormonaktive Stoffe zu einer Verweiblichung von männlichen Fischen führen.

Abwasser-Tracersubstanzen für Mikroverunreinigungen	
Pharmawirkstoffe	
Carbamazepin (Antiepileptikum)	
Diclofenac (Schmerzmittel)	
Sulfamethoxazol (Antibiotikum)	
Pflanzenschutzmittel und Biozid	
Mecoprop (Pflanzenschutzmittel und Biozid)	
Korrosionsschutzmittel	
1H-Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel)	

Die vom Bundesamt für Umwelt BAFU beantragte Revision der Gewässerschutzverordnung und die vom Parlament in der Frühjahrssession 2014 beschlossene Änderung des Gewässerschutzgesetzes sehen vor, dass die Reinigungsleistung von Kläranlagen (ab einem Einzugsgebiet von 100 000 Einwohnern oder an speziellen Lagen) hinsichtlich der Mikroverunreinigung bis zum Jahr 2018 optimiert werden muss (Stand Frühjahr 2011). Durch die Aufrüstung der Kläranlagen mit einem zusätzlichen Reinigungsschritt (voraussichtlich Ozonierung und/oder Aktivkohlereinigung) sollen 80% der Mikroverunreinigungen aus dem Rohwasser eliminiert werden.



LC-MS/MS-Chromatogramm einer realen Wasserprobe aus dem Auslauf einer Kläranlage. Die Konzentrationen der Analyten entsprechen dabei für Benzotriazol 16.9 µg/L (Peak Nr. 1), für Sulfamethoxazol 0.4 µg/L (Peak Nr. 2), für Carbamazepin 0.3 µg/L (Peak Nr. 3), für Mecoprop 0.7 µg/L (Peak Nr. 4) und für Diclofenac 1.0 µg/L (Peak Nr. 5). Diese Gehalte korrelieren mit den Literaturwerten³ und widerspiegeln die derzeitige Belastung der eingeleiteten gereinigten Abwässer. Dies zeigt, dass im Bereich Mikroverunreinigungen Handlungsbedarf besteht.

Da der Begriff "Mikroverunreinigung" hunderte bis tausende Spurenstoffe (z.B. Arzneimittelwirkstoffe, Pflanzenschutzmittel, Haushaltschemikalien usw.) umfasst, ist eine vollständige Überwachung aller Substanzen weder sinnvoll noch durchführbar. Deshalb wird in der Gewässerschutzverordnung die Beschränkung auf 5 Mikroverunreinigungen als Indikatormittel (sogenannte "Tracer") vorgeschlagen: Benzotriazol, Mecoprop, Sulfamethoxazol, Diclofenac und Carbamazepin. Das heißt, diese 5 Indikatormittel stehen exemplarisch für verschiedenste Stoffgruppen und lassen durch ihre Messung einen Rückschluss auf die Reinigungsleistung der ARAs bezüglich einem Grossteil der Mikroverunreinigungen zu.

¹ BAFU, Eintrag von organischen Spurenstoffen in die Gewässer, Aktenzeichen I384-2963, Entwurf vom 18. November 2009

² Hanke I., Wittmer I., Bischofberger S., Stamm C., Singer H. (2010). Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. Chemosphere, 81: 422-429.

³ Christian W. Götz, Mikroverunreinigungen, GWA 4/2010; S. 325-333