

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. Untenstehende Tabelle gibt einen Überblick über die verschiedenen Klassen von Mikroverunreinigungen.

Auflistung einiger Mikroverunrei-

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

Analytik von Mikroverunreinigungen

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

wiesen werden: Erst die Kopplung der Massenspektrometrie an die Flüssigchromatographie (HPLC, high performance liquid chromatography) erlaubte eine routinemässige selektive Analyse dieser Verbindungen (siehe auch Kasten „Wie funktioniert die LC-MS/MS“).

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

Gesetzliche Bestimmungen

In der Vergangenheit widerspiegelten die gesetzlichen Grenzwerte diejenigen Schadstoffe, für die überhaupt eine analytische Methode verfügbar war. Gleichzeitig orientierten sich die Grenzwerte oftmals an den Bestimmungsgrenzen der entsprechenden Methoden. Mittlerweile rücken neben den legifizierten Stoffen immer öfters weitere organische Verbindungen, also Mikroverunreinigungen, in den Fokus des Gewässerschutzes. In verschiedenen Regelwerken sind diese neuen Verbindungen bereits aufgenommen:

– In der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) der EU sind die prioritären Substanzen aufgelistet, die im Zentrum des Gewässerschutzes stehen sollen. Unter den bisher 33 Substanzen finden sich zahlreiche Mikroverunreinigungen (siehe Liste). Eine Erweiterung der Liste ist in Bearbeitung.

– In Deutschland unternimmt die Länderarbeitsgemeinschaft LAWA Bemühungen in eine ähnliche Richtung (Umsetzungshilfen für die WRRL siehe www.lawa.de).

– In verschiedenen anderen Ländern gibt es bereits verbindliche Trinkwassergrenzwerte für einzelne Mikroverunreinigungen (zum Beispiel in den USA für perfluorierte Oktansäure PFOA: 0.04 µg/L).

Auflistung der 33 prioritären Stoffe gemäss Wasserrahmenrichtlinie der EU

1	Alachlor
2	Anthracen
3	Atrazin
4	Benzol
5	Brom. Diphenylether
6	Cadmium
7	C10-13 Chloralkane
8	Chlorfenvinphos
9	Chlorpyrifos
10	1,2-Dichlorethan
11	Dichlormethan
12	Dieethylenphtalat
13	Diuron
14	Endosulfan
15	Fluoranthen
16	Hexachlorbenzol
17	Hexachlorbutadien
18	Hexachlorcyclohexan
19	Isoproturon
20	Blei
21	Quecksilber
22	Naphthalin
23	Nickel
24	Nonylphenole
25	Octylphenole
26	Pentachlorbenzol
27	Pentachlorphenol
28	PAK (5 typische Vertreter)
29	Simazin
30	Tributylzinn-Verbindungen
31	Trichlorbenzole
32	Chloroform
33	Trifluralin

Anwendungsbeispiele von Mikroverunreinigungsanalysen

Bei den heutigen Ansprüchen an unser Trinkwasser ist es angezeigt, nicht nur die gesetzlichen Parameter nach FIV (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung) zu untersuchen. Im Sinne einer Früherkennung und im Dienst des Konsumenten macht auch die Analyse von Mikroverunreinigungen Sinn. So hat zum Beispiel der weit verbreitete Einsatz von perfluorierten Tensiden zum Imprägnieren von Oberflächen dazu geführt, dass diese Substanzklasse im Trinkwasser teilweise nachweisbar ist. In den USA und in Deutschland wurde dafür in der Folge ein entsprechender Grenzwert festgelegt.

Mikroverunreinigungen können auch als Indikatorverbindungen dienen: So eignet sich Benzotriazol aufgrund seiner breiten Verwendung als Silberschutz in Geschirrspülmitteln und seiner schlechten Abbaubarkeit als Abwasserindikator. Analysiert man gleichzeitig noch Tolytriazole, die industriell als Korrosionsschutzmittel angewendet werden, können zudem Angaben zur Herkunft und Zusammensetzung des Abwassers (häusliches Abwasser, Industrieabwasser) gemacht werden. Das zeigt auch ein Beispiel aus dem Bachema-Alltag: Bei einem Grundwasser mit einem DOC (dissolved organic carbon) von über 10 mg/L vermutete der Kunde, dass eine nahe gelegene, lecke Abwas-

serleitung die Verschmutzung verursachte. Analysen auf Benzotriazol und Tolytriazol – kombiniert mit einem Fäkalindikatorkeim-Nachweis – ergaben sichere Hinweise, dass diese Hypothese plausibel war: Wir konnten Enterokokken sowie Benzotriazol und vor allem Tolytriazole im Bereich von µg/L nachweisen.

Stellt sich die Frage, ob ein Grundwasser durch eine bestimmte Altlast kontaminiert wird, können gezielt Mikroverunreinigungen identifiziert werden. Neben den weit verbreiteten Umweltkontaminanten wie chlorierte Lösungsmittel oder PAK ist der Nachweis der Mikroverunreinigungen Bisphenol A, Nonoylphenol oder Acrylamid oft viel aussagekräftiger.

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 einzelne Verbindungen aufgetrennt werden können. Am Austritt der LC wird der Eluent verdampft, die Mikroverunreinigungen werden 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 Umweltpollen 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 definierte, kleinere Bruchstücke, die mit dem zweiten MS detektiert und quantifiziert 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 anderen für Pestizide, perfluorierte Verbindungen, Triazole und Explosivstoffe.

