

Anreicherungsfreie Pestizidanalytik von Wasser

Bestimmung von Chloridazon und Chloridazon-Metaboliten mittels LC-MS/MS



► Dipl.-Ing. (FH) Wolfram Seitz
Studium der Chemie an der Hochschule Aalen;
derzeit Promotion an der University of Surrey
(England) und wissenschaftlicher Mitarbeiter im
Betriebs- und Forschungslaboratorium.



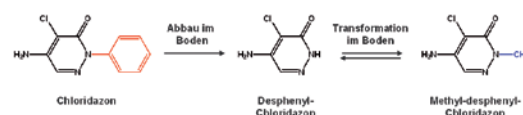
► Dr. rer. nat. Wolfgang Schulz
Studium der Chemie an der Hochschule
Aalen und Studium der Physik an der Universität
Stuttgart; Promotion an der Universität Lüne-
burg. Laborleiter im Betriebs- und Forschungs-
laboratorium



► Dr. rer. nat. Walter Weber
Studium der Chemie und Lebensmittelchemie
an den Universitäten Clausthal-Zellerfeld und
Stuttgart; Promotion an der Universität Hohen-
heim. Leiter des Betriebs- und Forschungs-
laboratoriums.

Pestizide finden eine breite Anwendung und sind somit ein wichtiger kommerzieller Faktor für die Industrie und Agrarwirtschaft. So gilt es, immer höhere Ernteerträge auf möglichst kleinen Flächen zu erzielen. Strenge Richtlinien, welche von den jeweiligen Behörden in der EU, in den USA oder auch Japan auferlegt werden, sollen den Einsatz von Pestiziden regulieren und vor den damit verbundenen möglichen Risiken für Mensch und Natur schützen. Die meisten der ca. 800 weltweit eingesetzten Pestizide sind sehr gut in ihrem Umweltverhalten untersucht und viele Beiträge zu ihrer Analytik wurden in den letzten Jahrzehnten dazu veröffentlicht. Dennoch sind mögliche Auswirkungen nicht vorhersehbar, zumal viele Pestizide in der Natur von Mikroorganismen metabolisiert bzw. durch UV-Einstrahlung abgebaut werden und damit die eigentlichen Wirkstoffe analytisch nicht mehr erfasst werden. Für Pestizide im Trinkwasser hat die Europäische Union einen Grenzwert von 100 ng/l festgeschrieben [1].

Der Herbizidwirkstoff Chloridazon zersetzt sich unter UV-Einfluss bzw. durch mikrobiologische Prozesse im Boden recht schnell nach der folgenden Reaktionsgleichung:



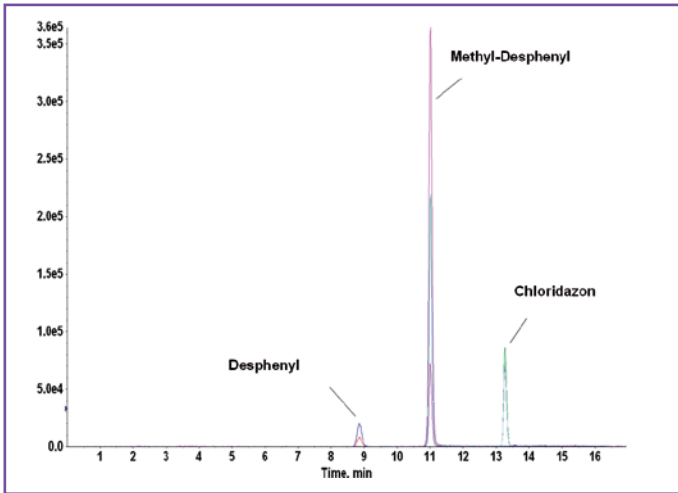


Abb. 1: Verwendung einer Merck Lichrosphere Säule, 60RP, 250 x 4 mm. Chromatogramm (XIC) der MRM-Spuren nach Trennung.

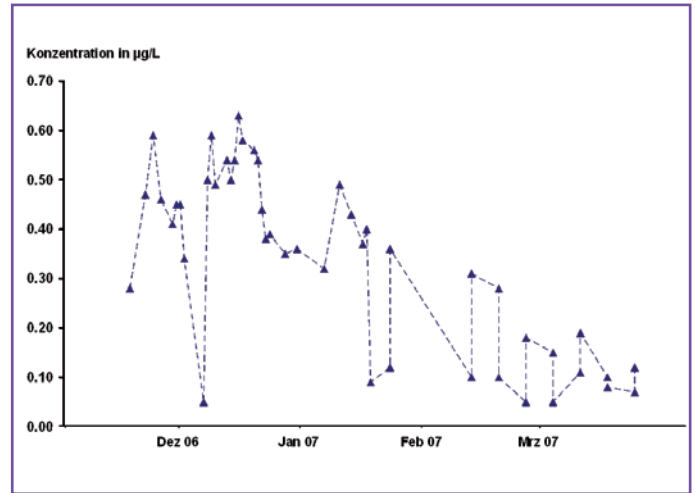


Abb. 2: Konzentrationsverlauf von Desphenylchloridazon in einem Grundwasserleiter

In Deutschland wird Chloridazon als Unkrautvernichter hauptsächlich im Zuckerrübenanbau eingesetzt. Die Bestimmung der Metabolite von Pflanzenschutzmitteln im Spurenbereich in Wasser ist erst durch die technischen Entwicklungen in der Flüssigchromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (LC-MS/MS) routinemäßig möglich. Eine Anreicherung dieser polaren Verbindungen aus Wasser ist im allgemeinen sehr schwer möglich. Durch die hohe Empfindlichkeit der LC-MS/MS ergibt sich die Möglichkeit anreicherungsfrei polare Verbindungen in Wasser im Konzentrationsbereich ng/L zu messen [2,3]. Auf diese Weise wurden hohe Konzentrationen an Desphenyl- und Methyl-desphenylchloridazon in Trink-, Grund- und Flußwasser gefunden [4]. Mögliche Auswirkungen auf die Umwelt von diesen oder auch anderen Metaboliten sind bisher unzureichend untersucht.

Aufgrund der aktuellen Ergebnisse zum Vorkommen von Desphenylchloridazon wird die Verwendung des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes

Chloridazon eingeschränkt. Dadurch soll der Eintrag in die Umwelt so gering wie möglich gehalten werden. So verständigten sich die entsprechenden Landesministerien bzw. Landesämter Baden-Württembergs und Bayerns im März 2007 mit den Herstellern des Wirkstoffs. Die Regelungen laufen zunächst auf freiwilliger Basis [5,6].

Eine der gängigsten Quantifizierungsmethoden von Pestiziden (und auch anderen Substanzen wie z. B. Arzneimittel etc.) ist das sog. „multiple reaction monitoring“ (MRM). In diesem Artikel präsentieren wir eine sensitive und einfache Methode zur Untersuchung von Chloridazon und seiner Metabolite.

Bestimmungsmethode

Alle Untersuchungen wurden an einem 4000 QTRAP System durchgeführt. Die Flüssigchromatographie der Metabolite stellte sich als zunächst schwierig heraus, da es sich beim Desphenylchloridazon um ein recht kleines und

polares Moleküle handelt, welches prinzipiell auf kurzen Säulen nur wenig retentiert. Daher war es notwendig längere Säulen mit einem größeren Innendurchmesser zur Trennung heranzuziehen (Abb. 1). Zur Erreichung der notwendigen Bestimmungsgrenze war ein Injektionsvolumen von 100 µl erforderlich.

Als günstig erwiesen sich die Merck Lichrospher (60RP-Select B, 250 x 4 mm) und die Merck LichroCart Säulen (250 x 4 mm), mit welchen folgende Bestimmungsgrenzen ermittelt wurden:

Desphenylchloridazon:	10 ng/l
Chloridazon:	5 ng/l
Methyl-desphenylchloridazon:	10 ng/l

Folgende Lösungsmittel und Gradienten kamen zum Einsatz: A: H₂O (1 mM Ammoniumacetat) B: Acetonitril (1 mM Ammoniumacetat); 2 % B bei 0 min (für 2 min) auf 80 % B in 12 min bei einer Flußrate von 700 µl/min.

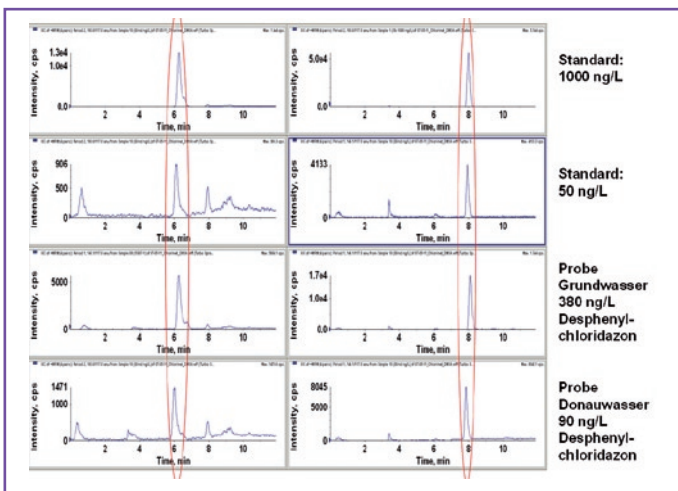


Abb. 3: Chromatogramme (XIC's) der beiden Metabolite von Chloridazon und die ermittelten Konzentrationen an Desphenyl-chloridazon im Grund- und Donauwasser

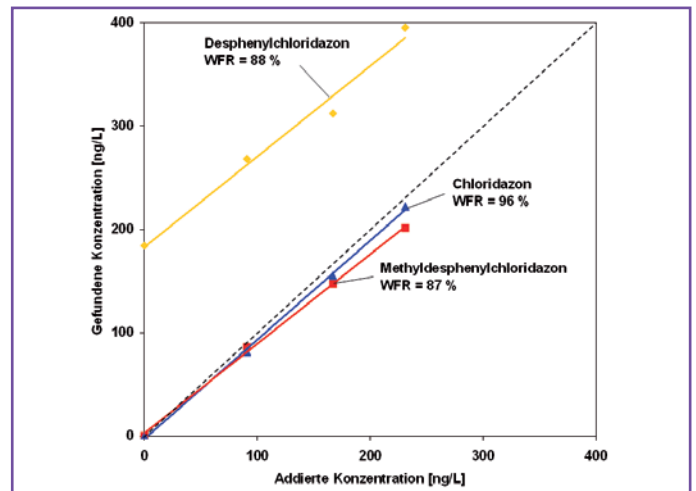


Abb. 4: Ermittlung des Matrixeinflusses von Grundwasser anhand der Bestimmung der Wiederfindungsraten durch Standardaddition für Chloridazon und dessen Metabolite

Untersuchungsergebnisse

Untersuchungen von November 2006 bis April 2007 zeigen einen leichten Rückgang der Konzentration von Desphenylchloridazon in einem zur Trinkwassergewinnung genutzten Grundwasserleiter, wobei saisonbedingte Effekte nicht auszuschließen sind (Abb. 2).

Um das Vorkommen der Metabolite in der aquatischen Umwelt stichprobenhaft zu ermitteln, wurden im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen ca. 20 Proben verschiedener Oberflächen-, Grund- und Trinkwasserproben aus dem gesamten Bundesgebiet analysiert. In Abbildung 3 werden beispielhaft zwei Positivproben wiedergegeben.

Proben von Grund- und Donauwasser waren belastet. In allen anderen Stichproben, wie z. B. aus Elbe, Rhein, Main, Neckar, Tegernsee, Chiemsee konnten weder Chloridazon noch dessen Metabolite detektiert werden.

Weiterhin zeigen Versuche zu Matrixeffekten bei der Analyse von Wasserproben mittels anreicherungsfreier Detektion, dass die Wiederfindungsraten von Chloridazon und den Metaboliten im überwiegenden Anteil der untersuchten Proben über 80 % liegen. Vereinzelt treten bei Proben Wiederfindungsraten zwischen ca. 50 und 80 % auf. In Abbildung 4 ist beispielhaft die

Aufstockung einer Grundwasserprobe für Chloridazon und dessen Metabolite wiedergegeben. Die Auswertung erfolgte über externe Kalibrierung, wodurch die Steigung der Aufstockkurve der Wiederfindungsrate entspricht.

Mit Hilfe der hier beschriebenen Analytik am LC-MS/MS-System (4000 QTRAP) konnte gezeigt werden, dass Chloridazon und dessen Metabolite ohne weitere Aufarbeitung, d. h. anreicherungsfrei mit hoher Wiederfindungsrate sicher quantifiziert werden können. Über die Eintragspfade von Chloridazon bzw. dessen Metabolite in Grund- und Oberflächenwasser sowie deren zeitlichen Verlauf liegen bisher nur wenige Daten vor. Aufgrund der Erfahrungen mit dem Abbauprodukt Desethylatrazin des Herbizidwirkstoffes Atrazin ist von einer länger andauernden Belastungssituation auch nach einem Anwendungsverbot von Chloridazon zu rechnen.

Literatur

- [1] EU Directive 98/83/EC. Concerning the Quality of Water Intended for Human Consumption 330/32-330/54, European Commission, Brussels, 1998.
- [2] Seitz, W.; Schulz, W. und Weber, W.: Rapid Commun. Mass Spectrom.; 20: 2281–2285 (2006)
- [3] Seitz, W.; Schulz, W. und Weber, W.: CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 57. Jahrgang, Heft 09-10: 360–263 2006
- [4] Weber, W.; Seitz, W.; Schulz, W.; und Wagener, H.-A.; Vom Wasser 105: 7–14 (2007)
- [5] Umweltministerium Baden-Württemberg: Vorsorgliche Einschränkung bei der Anwendung des Pflanzenschutzmittelwirkstoffes Chloridazon, Pressemitteilung vom 02. März 2007
- [6] Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, Bayerisches Landesamt für Umwelt und Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft: Industrie empfiehlt Einschränkungen bei der Anwendung von chloridazonhaltigen Pflanzenschutzmitteln. Pressemitteilung vom 15. März 2007

► KONTAKT

Dr. Detlev Schleuder

Applera Deutschland GmbH

Tel.: 06151/9670-5254

detlev.schleuder@eur.appliedbiosystems.com

www.appliedbiosystems.com

Dipl.-Ing. (FH) Wolfram Seitz

Dr. Wolfgang Schulz

Dr. Walter Weber

Zweckverband Landeswasserversorgung,

Betriebs- und Forschungslaboratorium, Langenau

Tel.: 07345/9638-2260

Fax: 07345/9638-2290

weber.w@lw-online.de

www.lw-online.de