

Glyphosat und AMPA in Trinkwasser

Bestimmung durch Ionenchromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion

Seit die Internationale Agentur für Krebsforschung IARC im März 2015 einen Bericht veröffentlichte, in dem sie Glyphosat als «wahrscheinlich krebserzeugend beim Menschen» einstuft, wird dessen Verwendung heiss diskutiert. In einigen Ländern, unter anderem den USA, gelten schon jetzt Grenzwerte für den Unkrautvernichter.

Krebserzeugend oder nicht?

Das Breitbandherbizid Glyphosat wird weltweit in der Landwirtschaft genutzt. Neben dem Ackerbau kommt das Mittel auch zur Unkrautvernichtung in privaten Gärten zum Einsatz, sowie auf öffentlichen und privaten Flächen, die von «Verkrautung» frei bleiben sollen, Bahngleisen etwa. Glyphosat wird seit den 1970er Jahren in Pflanzenschutzmitteln verwendet und galt in typischen Expositionsmengen bislang als unbedenklich. Doch nachdem die Internationale Agentur für Krebsforschung (IARC), die spezialisierte Krebsforschungsagentur der WHO, Glyphosat in einer Veröffentlichung vom März 2015 als «wahrscheinlich krebserzeugend beim Menschen» (Gruppe 2A) einstufte, geriet das Mittel immer wieder in die Schlagzeilen¹. Experten stritten danach darüber, ob Glyphosat nach Ablauf seiner EU-Marktzulassung am 30. Juni 2016 erneut zugelassen werden sollte. Denn anders als die IARC urteilte die Europäische Behörde für Lebensmittelsicher-

heit (EFSA) erst kürzlich, es sei unwahrscheinlich, dass Glyphosat krebserzeugend oder genotoxisch wirke². Die Zulassung wurde zunächst um 18 Monate verlängert – Ende 2017 wird sich erneut die Frage stellen, ob Glyphosat in der EU in Gebrauch bleibt.

Grenzwerte für Glyphosat in Trinkwasser

Da im Ackerbau eingesetzte Stoffe über den Boden in das Grundwasser gelangen können, gelten in einigen Ländern Grenzwerte für die Glyphosatkonzentration in Trinkwasser. So fordert die US-amerikanische Umweltschutzbehörde EPA, dass eine Höchstgrenze von 700 µg/L nicht überschritten wird. In Kanada beträgt die maximale zulässige Konzentration 280 µg/L. Australien schreibt mit 10 µg/L einen deutlich tieferen Grenzwert vor.

Glyphosat und sein Metabolit AMPA (Aminomethanphosphonsäure) werden üblicherweise durch HPLC mit Nachsäulenderivatisierung und darauf folgender Fluoreszenzdetektion (EPA Method 547) bestimmt, oder alternativ durch Ionenchromatographie gekoppelt an einen massenselektiven Detektor. Im Folgenden werden erste Ergebnisse der Bestimmung von Glyphosat und AMPA in Trinkwasser im tiefen µg/L-Bereich mittels Ionenchromatographie (IC) mit gepulster amperometrischer Detektion vorgestellt. Die bisher mit gepulster amperometrischer Detektion erreichten Nachweisgrenzen für Glyphosat und AMPA lagen im Bereich von $\geq 50 \mu\text{g/L}^3$. Mit dieser Verbesserung der Empfindlichkeit bildet die hier vorgestellte Methode einen erfolgversprechenden Ansatz zum Screening von Glyphosat und AMPA in Wasser- und Lebensmittelproben.



Instrumentierung

Alle Bestimmungen wurden mit einem IC-System, bestehend aus einem 940 Professional IC Vario ONE mit einem IC Amperometric Detector und einem 858 Professional Sample Processor zur automatischen Probeninjektion (Abbildung 1), durchgeführt. Als Messmodus im amperometrischen Detektor wurde flexIPAD (FLEXible Integrated Pulsed Amperometric Detection) an einer Gold-Arbeits Elektrode eingesetzt. Bei flexIPAD handelt es sich um ein besonderes mehrstufiges Potentialprofil. In der Bestimmung von Glyphosat und AMPA wurde hiermit über längere Zeit ein stabiles Signal erhalten als mit dem dreistufigen Potentialprofil des regulären PAD-Modus (Pulsed Amperometric Detection). Das Profil des in einem Messzyklus angelegten Potentialverlaufs im flexIPAD-Modus ist in Abbildung 2 gezeigt.

Glyphosat und AMPA wurden auf der hochkapazitiven Anionentrennsäule Metrosep Carb 2 - 150/4.0 getrennt. Der verwendete Natronlauge-Acetat-Eluent enthielt 10 mmol/L Natriumhydroxid und 300 mmol/L Natriumacetat. Unter diesen Bedingungen eluieren AMPA und Glyphosat nach 6.4 respektive 21.1 Minuten.

Experimentelles

Ziel dieser Arbeit ist es, die Trennung von Glyphosat und AMPA auf der Trennsäule Metrosep Carb 2 zu untersuchen sowie die Detektion durch gepulste Amperometrie und deren Empfindlichkeit abzuklären. Die Säule Metrosep Carb 2 wird hauptsächlich zur Trennung und Bestimmung von Kohlenhydraten, Zuckeralkoholen, Alkoholen usw. eingesetzt. Ihre hohe Säulenkapazität ergibt zusammen mit dem hohen pH-Wert des Eluenten, welcher mit ca. 10 typisch ist für die Zuckernalytik, eine grosse Retentionszeitdifferenz für AMPA und Glyphosat.

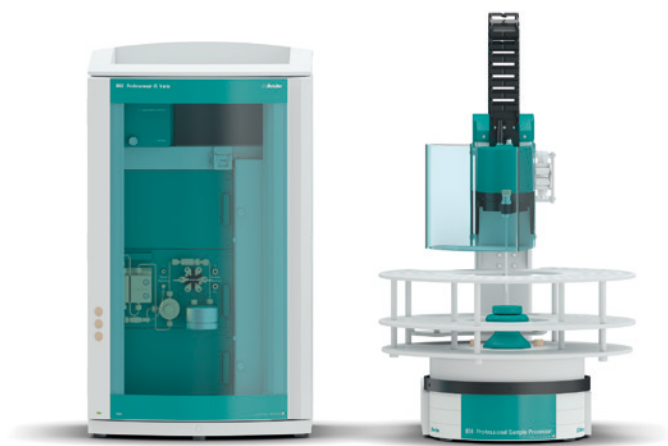


Abbildung 1. Mit dem IC-System Profic IC Vario 1 Amperometry wurden Glyphosat und AMPA bestimmt.

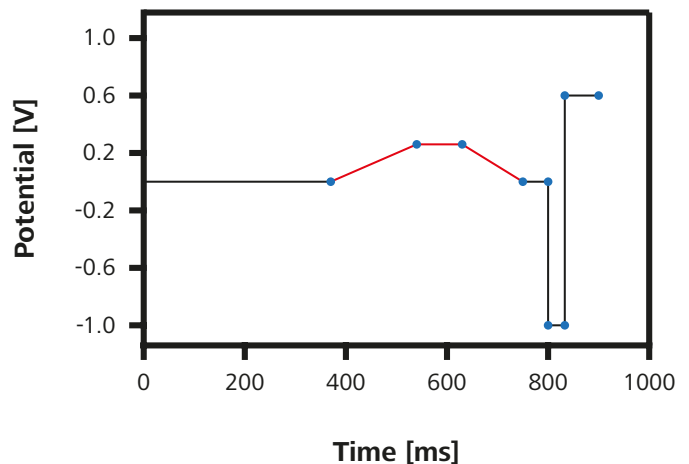


Abbildung 2. Pulsprofil der flexIPAD-Methode: Ein Messzyklus dauert 0.9 s; die Messung des Stroms findet während der in Rot dargestellten Phase statt.

Denn beim pH-Wert von 10 sind bei einem Teil des Glyphosats alle drei Säuregruppen deprotoniert, sodass es teilweise als dreiwertiges Anion vorliegt, während das Abbauprodukt AMPA, dem die Carboxylgruppe fehlt, als zweiwertiges Anion vorliegt.

Um die Elution von Glyphosat zu beschleunigen, wird ein Flussgradient eingesetzt: Nach der AMPA-Elution bei 6.4 Minuten wird der Fluss von 0.4 mL/min auf 0.8 mL/min verdoppelt. Dadurch wird eine Retentionszeit für Glyphosat von 21 min erreicht. Die chromatographischen Bedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Resultate

Abbildung 3 zeigt das Chromatogramm der Bestimmung von AMPA und Glyphosat unter den in Tabelle 1 aufgelisteten Bedingungen. Es wurde eine wässrige Standardlösung mit je 10 µg/L der beiden Komponenten injiziert. Um die Eignung des Verfahrens für Trinkwasser zu untersuchen, wurde Leitungswasser aus Herisau (Schweiz) analysiert und mit unterschiedlichen Mengen an AMPA und Glyphosat dotiert. Die Konzentrationen und die gefundenen Flächen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Nachweisgrenzen für beide Komponenten wurden anhand des Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) ermittelt, also des Verhältnisses der Peakhöhe zum Rauschen der Basislinie. An der Nachweisgrenze gilt $S/N = 3$; bei kleineren Werten ist ein gesicherter Nachweis nicht möglich. Die für AMPA gefundene Nachweisgrenze lag deutlich unter 1 µg/L, für Glyphosat lag sie bei ca. 1 µg/L. In Abbildung 4 ist das Chromatogramm des Trinkwassers dargestellt, das mit je 2 µg/L Glyphosat und AMPA dotiert wurde.

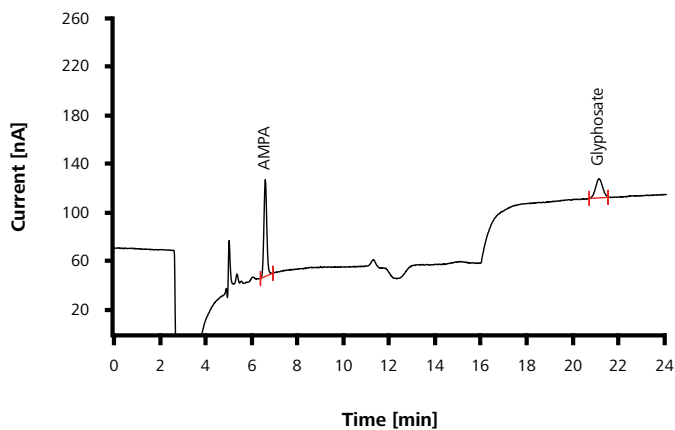


Abbildung 3. Trennung von AMPA und Glyphosat: Analysiert wurde eine Standardlösung mit je 10 µg/L beider Komponenten in Reinstwasser. Bedingungen siehe Tabelle 1.

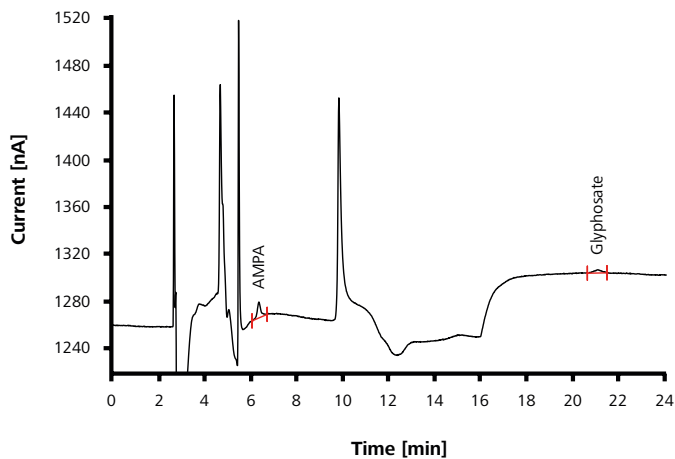


Abbildung 4. Bestimmung von AMPA und Glyphosat in Trinkwasser, das mit 2 µg/L beider Komponenten dotiert wurde. Bedingungen und Resultate siehe Tabellen 1 und 2.

Tabelle 2. Untersuchte Trinkwasserproben und gefundene Peakflächen

Probe	Peakfläche AMPA [nA · min]	Peakfläche Glyphosat [nA · min]
Trinkwasser	nicht detektierbar	nicht detektierbar
Trinkwasser dotiert mit 2 µg/L	2.47	1.13
Trinkwasser dotiert mit 5 µg/L	4.96	2.73
Trinkwasser dotiert mit 10 µg/L	8.97	5.20

Tabelle 1. Chromatographische Bedingungen

Chromatographie	
Säule	Metrosep Carb 2 - 150/4.0
Eluent	10 mmol/L Natriumhydroxid 300 mmol/L Natriumacetat
Fluss	0.4 mL/min (0–16 min) 0.8 mL/min (16–25 min)
Injektionsvolumen	250 µL
Chromatographiedauer	25 min
Säulentemperatur	30 °C

Amperometrische Detektion

Zelle	Wall-Jet-Zelle
Arbeits Elektrode	Gold
Referenzelektrode	Palladium
Spacer	50 µm
Temperatur	35 °C
Messmodus	flexIPAD
Messgrösse	Strom

Zusammenfassung

Erstmals wird hier die Bestimmung von Glyphosat und dessen primären Metaboliten AMPA in Trinkwasser mittels IC mit gepulster amperometrischer Detektion (flexIPAD) im tiefen µg/L-Bereich gezeigt. Damit steht eine zuverlässige und, verglichen mit der HPLC mit massenselektivem Detektor, sehr kostengünstige Methode zur Bestimmung der Gehalte an Glyphosat und AMPA in Wasser und Lebensmitteln zur Verfügung. Mit einer Nachweisgrenze von ungefähr 1 µg/L kann die Einhaltung der Grenzwerte für Glyphosat u. a. in den USA, Kanada und Australien überprüft werden.

Referenzen

- [1] IARC Monographs Volume 112 (2015). <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol112/mono112-09.pdf> (abgerufen am 27. Juni 2016)
- [2] EFSA press news, 151112 (2015). Retrieved from <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/factsheets/glyphosate151112> (abgerufen am 27. Juni 2016)
- [3] F. Sanchez-Bayo, R. V. Hyne, and K. L. Desselie (2010) Anal. Chim. Acta, 675 125–131.