



# Schadstoffe aus der Wasserdessinfektion

## Desinfektionsnebenprodukte in natürlichen Gewässern

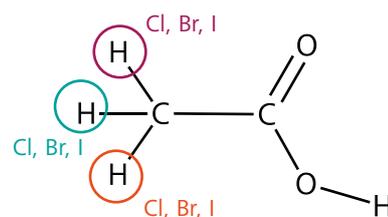
**Das Vorkommen von Desinfektionsnebenprodukten in natürlichen Gewässern stellt ein gesundheitliches Risiko für den Menschen und für Wasserorganismen dar. Das gilt nicht nur für die Nebenprodukte, die aktuell durch die Behörden reguliert sind. An der Universität von Arizona wurde in Zusammenarbeit mit Metrohm und Agilent eine Methode zur schnellen, gleichzeitigen Bestimmung von 15 regulierten und nicht regulierten Desinfektionsnebenprodukten entwickelt. Lernen Sie sie hier kennen.**

### Entstehung von Desinfektionsnebenprodukten

Bei der Wasseraufbereitung verwendete Desinfektionsmittel, darunter Chlor und Brom, können mit natürlich vorkommenden organischen Stoffen und anthropogenen Verunreinigungen im Wasser reagieren und Desinfektionsnebenprodukte (DNP) bilden. Dazu zählen unter anderem Halogenessigsäuren (siehe Abbildung 1) wie Dichloressigsäure, die von der amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA und der Internationalen Agentur für Krebsforschung (IARC) als möglicher Krebsreger eingestuft wurde.

DNP, darunter auch Halogenessigsäuren, lösen bereits seit einiger Zeit Bedenken aus. Grund dafür sind ihre schädlichen biologischen Auswirkungen – nicht nur auf den Menschen, sondern auch auf Wasserorganismen [1]. Coca Cola musste in Grossbritannien 500 000 Flaschen des Wassers der Marke Dasani zurückrufen, weil dieses mit Bromat – einem DNP – verunreinigt war [2]. Die Desinfektion von Trinkwasser wird zum Balanceakt, wenn die Bildung von Desinfektionsnebenproduk-

ten vermieden werden soll. Dessen Gelingen muss durch Bestimmung der DNP im behandelten Wasser überwacht werden. Eine neue Methode, in der die Ionenchromatographie an eine Tandem-Massenspektrometrie gekoppelt ist, ermöglicht die schnelle, gleichzeitige Analyse von 15 DNP in desinfiziertem Wasser.



**Abbildung 1.** In Halogenessigsäuren sind ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe der Essigsäure durch Halogene substituiert.

## DNP: Gesundheitliche Bedenken

Die EPA hat Grenzwerte für mehrere DNP festgelegt. Dazu zählen Bromat ( $\text{BrO}_3^-$ ) und Dalapon (2,2-Dichlorpropionat) sowie fünf Halogenessigsäuren (HAA), die als  $\text{HAA}_5$  bezeichnet werden: Monochloressigsäure (MCAA), Dichloressigsäure (DCAA), Trichloressigsäure (TCAA), Monobromessigsäure (MBAA) und Dibromessigsäure (DBAA). In den letzten zehn Jahren wurden zudem meist vier weitere HAA überwacht: Tribromessigsäure (TBAA), Bromchloressigsäure (BCAA), Bromdichloressigsäure (BDCAA) und Chlordibromessigsäure (CDBAA). Zusammen mit den  $\text{HAA}_5$  bilden sie die  $\text{HAA}_9$ . Die EPA-Methode 557 dient der Bestimmung dieser neun HAA sowie von Bromat und Dalapon in natürlichen Gewässern anhand eines Kombinationsverfahrens aus Ionenchromatographie und Elektrospray-Tandem-Massenspektrometrie (IC-ESI-MS/MS).

Die iodierten Gegenstücke der oben aufgeführten HAA erregten erst vor Kurzem Besorgnis, als wissenschaftliche Studien zeigten, dass ihre toxische Wirkung die der chlorierten und bromierten HAA übersteigt [3, 4]. Bei den fraglichen Stoffen handelt es sich um Monoiodessigsäure (MIAA), Chloriodessigsäure (CIAA), Bromiodessigsäure (BIAA) und Diiodessigsäure (DIAA). Bislang bestehen nur wenige quantitative Methoden, die eine gleichzeitige Analyse dieser vier iodierten HAA ermöglichen.

## Eine neue Methode: Bestimmung von 15 DNP

Ein kürzlich veröffentlichter Artikel von Wu et al. im Journal of Chromatography A [5] beschreibt eine Methode, die auf aus einem Kombinationsverfahren aus Ionenchromatographie und Tandem-Massenspektrometrie (IC-MS/MS) basiert. Diese Methode ermöglicht es, alle Analyten der EPA-Methode 557 und die vier oben aufgeführten iodierten HAA gleichzeitig zu messen. Die Nachweisgrenzen der Methode liegen für alle Analyten im Bereich von unter einem Mikrogramm pro Liter und damit deutlich unter den jeweiligen Grenzwerten. Unterdessen ist keine Probenvorbereitung erforderlich, und mit einer Messdauer von 27 Minuten dauert die Analyse nur knapp halb so lange wie die EPA-Methode 557.

## Instrumentierung

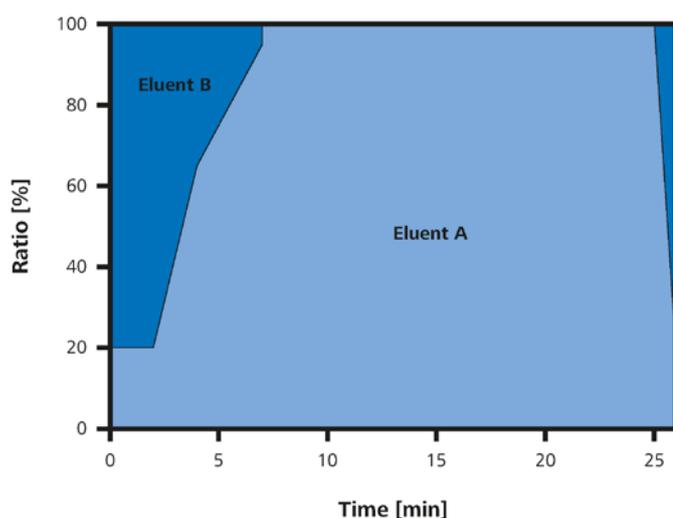
Die vorgestellte Methode beruht wie die EPA-Methode 557 auf IC-ESI-MS/MS. Das IC-System besteht aus einem Ionenchromatographen und einem Sample Processor für die Automation (beides Metrohm). Das System ist zudem mit Inline-Ultrafiltration ausgestattet, um die Trennsäule vor Schäden durch Schwebeteilchen zu schützen, die in Proben aus natürlichen Gewässern vorkommen. An den Ionenchromatographen ist ein Triple-Quadrupol-Massenspektrometer von Agilent gekoppelt, das mit einer dualen Jet-Stream-Elektrospray-Quelle und der iFunnel-Technologie ausgestattet ist.



Der 940 IC Professional Vario 858 Professional Sample Processor – ein ideales System für die Kopplung mit Massenspektrometrie

## Ionenchromatographische Trennung

Die Trennung erfolgt mittels Gradientenelution auf einer Säule des Typs Metrosep A Supp 7. Durch die Gradientenelution werden die schwach zurückgehaltenen Analyten –  $\text{BrO}_3^-$ , MCAA, MBAA und MIAA – optimal getrennt, während die Elution der stark zurückgehaltenen Analyten beschleunigt wird. Zu Beginn werden nur 20 % (Volumenanteil) von Eluent A verwendet, der aus 50 mmol/L KOH und 7 mmol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Wasser/Acetonitril (Volumenanteil 85/15) besteht. Die verbleibenden 80 % (Volumenanteil) des Eluenten bestehen aus Eluent B (Reinstwasser). Die Elution wird anschliessend beschleunigt, indem der Anteil an Eluent A erhöht wird. Das Profil des Gradienten ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Acetonitril, das in Eluent A enthalten ist, dient zur Abschwächung der hydrophoben Wechselwirkungen am Ionenaustauscher und beschleunigt die Elution dadurch weiter.



**Abbildung 2.** Verlauf des Gradienten, der für die ionenchromatographische Trennung verwendet wurde

## Nachweisgrenzen und Präzision

Die Nachweisgrenzen (NWG), die mit der neuen IC-MS/MS-Methode erreicht werden, liegen für sämtliche Analyten deutlich unter den EPA-Grenzwerten und in vielen Fällen sogar unter den Nachweisgrenzen der EPA-Methode 557. In Tabelle 1 sind die Nachweisgrenzen aller Analyten im Vergleich zu den Nachweisgrenzen der EPA-Methode 557 und den von der EPA festgelegten Grenzwerten aufgeführt. Für sämtliche Analyten wurden sowohl innerhalb eines Tages als auch über mehrere Tage hinweg hohe Wiederholpräzisionen erreicht: Die relativen Standardabweichungen betragen 0.9–4.4 % bzw. 3.2–7.3 %.

**Tabelle 1.** Desinfektionsnebenprodukte mit ihrem jeweiligen EPA-Grenzwert und den Nachweisgrenzen (NWG), die durch die EPA-Methode 557 bzw. die hier vorgestellte Methode erreicht werden.

DNP	LOD* der neuen Methode [ $\mu\text{g/L}$ ]	Grenzwert EPA [ $\mu\text{g/L}$ ]	LOD* EPA-Methode 557 [ $\mu\text{g/L}$ ]
$\text{BrO}_3^-$	0.0051	10	0.020
Dalapon	0.44	200	0.038
MCAA	0.041	60	0.020
DCAA	0.010	60	0.055
TCAA	0.030	60	0.090
MBAA	0.014	60	0.064
DBAA	0.060	60	0.015
MIAA	0.14	–	–
BCAA	0.037	–	0.11
CIAA	0.024	–	–
BIAA	0.013	–	–
DIAA	0.010	–	–
BDCAA	0.11	–	0.050
CDBAA	0.010	–	0.041
TBAA	0.010	–	0.067

\*Nachweisgrenze

## Wiederfindung

Für die Wiederfindung in Analysen von HAA und Dalapon hat die amerikanische Umweltschutzbehörde einen zulässigen Bereich von 70–130 % festgelegt [6]. Die Wiederfindungsraten, die für fertiges Trinkwasser im Bereich von 77–125 % und für Oberflächenwasser bei 81–112 % lagen, erfüllen die Anforderung der EPA. Aus Abbildung 3 sind die Wiederfindungsraten der neuen Methode für sämtliche Analyten in Leitungswasser und deionisiertem Wasser ersichtlich. Jede Probe wurde auf 10 µg/L des Zielanalyten aufgestockt. Es wurden vier Replikationen jeder Probe gemessen.

## Fazit

Die Ionenchromatographie kann gekoppelt mit der Tandem-Massenspektrometrie dazu verwendet werden, viele DNP gleichzeitig zu bestimmen, ohne dass eine Probenvorbereitung notwendig ist. Daher ist sie bereits jetzt die bevorzugte Methode zur Bestimmung von HAA sowie Dalapon und Bromat gemäss EPA-Methode 557. Durch die neue, von Wu et al. entwickelte Methode wird die DNP-Analyse sogar weiter verbessert: Es erfolgt nicht nur eine gleichzeitige Bestimmung sämtlicher Analyten der EPA-Methode 557 sowie von vier weiteren Stoffen – iodierter HAA, die im Verdacht stehen, genotoxisch und zellschädigend zu sein –, daneben wird auch die Analysendauer halbiert.

## Referenzen

[1] Pals, J.A.; Ang, J.K.; Wagner, E.D.; Plewa, M.J. Biological mechanism for the toxicity of haloacetic acid drinking water disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 5791–5797

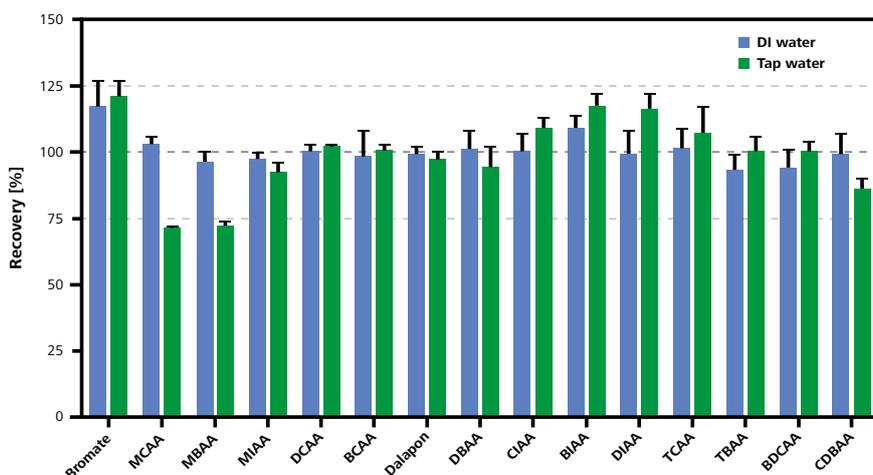
[2] Coke recalls controversial water. (19. März 2004). *BBC News*. Abgerufen auf <http://news.bbc.co.uk>

[3] Plewa, M.J.; Wagner, E.D.; Richardson, S.D.; Thruston, A.D.; Woo, Y.T.; McKague, A.B. Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacid drinking water disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4713–4722

[4] Richardson, S.D.; Fasano, F.; Ellington, J.J.; Crumley, F.G.; Buettner, K.M.; Evans, J.J.; Blount, B.C.; Silva, L.K.; Waite, T.J.; Luther, G.W.; McKague, A.B.; Miltner, R.J.; Wagner, E.D.; Plewa, M.J. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 8330–8338

[5] Wu, S.; Anumol, T.; Gandhi, J.; Snyder, S.A. Analysis of haloacetic acids, bromate, and dalapon in natural waters by ion chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2017, 1487, 100–107

[6] USEPA. Method 552.2: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid–liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detections, revision 1.0. In *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water, Supplement III*; Cincinnati, OH, 1995



**Abbildung 3.** Wiederfindungsrate in Leitungswasser. Jede Probe wurde auf 10 µg/L des Analyten aufgestockt. Für jeden Analyten wurden vier Parallelproben gemessen.