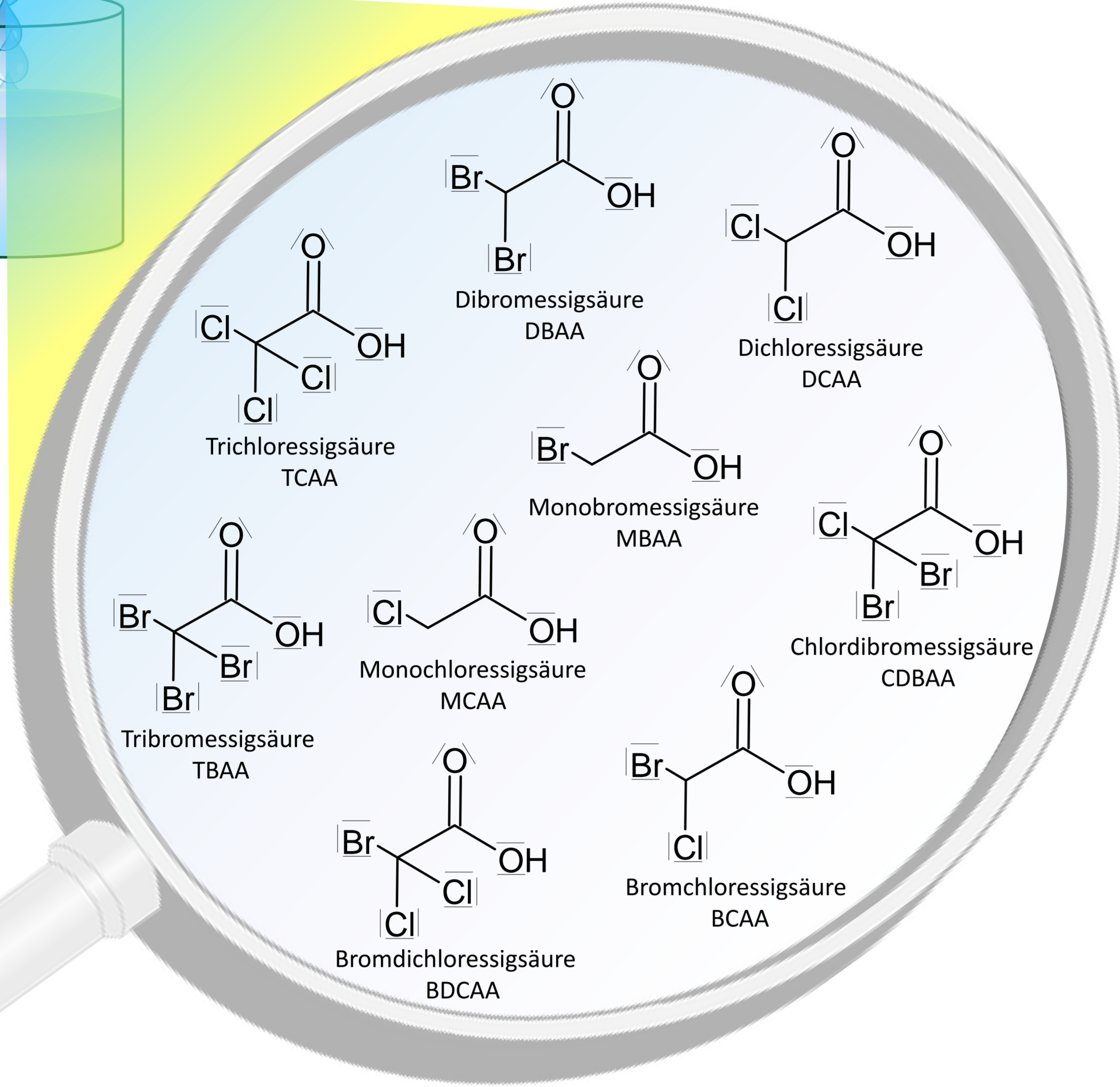
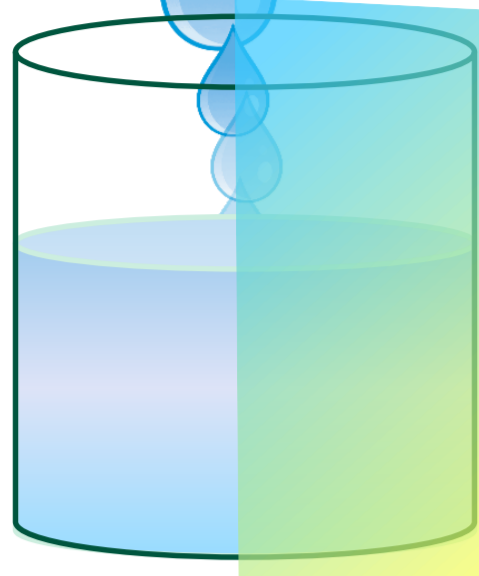
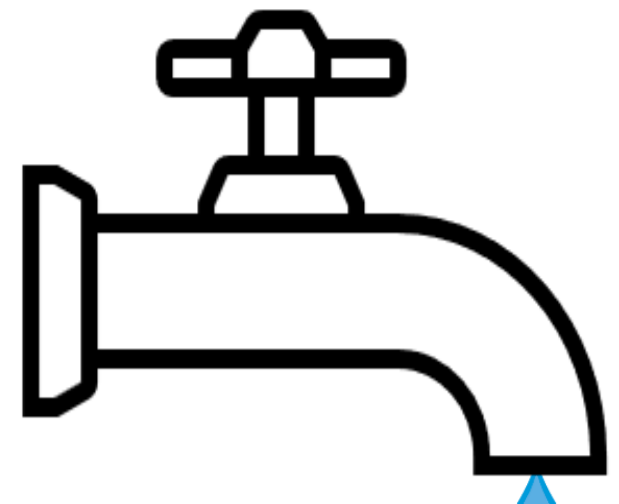


Halogenessigsäuren in Trinkwasser – unerwünschte Nebenprodukte der Wasserdesinfektion

L. Buchstab, C. Breitling-Utzmann, T. Nietner, N. Bauer, P. Müller

Email: Luzia.Buchstab@cvuas.bwl.de

Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt Stuttgart



Entstehung von Halogenessigsäuren (HAA)¹

natürlich/anthropogen im Rohwasser enthalten:
Organische Moleküle und andere Halogene
z.B. Huminsäure, Fulvinsäure, Carbonsäuren, Bromid, Iodid

Desinfektionsmittel
z.B. Chlor, Chloramin, Chlordioxid
Chlordesinfektion – Reaktionen
 $Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HOCl + HCl$
 $HOCl + Br^- \leftrightarrow HOBr + Cl^-$

halogenierte intermediäre Moleküle
 $NOM + HOCl \leftrightarrow Cl-DNPs$
 $NOM + HOBr \leftrightarrow Br-DNPs$



NOM = Natürliches organisches Material
DNP = Desinfektionsnebenprodukte

Toxikologie

- möglicherweise krebserregend für den Menschen (IARC, Gruppe 2B):
2013: DBAA, BCAA
2014: DCAA, TCAA
- in Tierexperimenten führten langfristige Expositionen zur Bildung von Lebertumoren^{1,2}

Grenzwert

Anlage 2 Teil II TrinkwV:

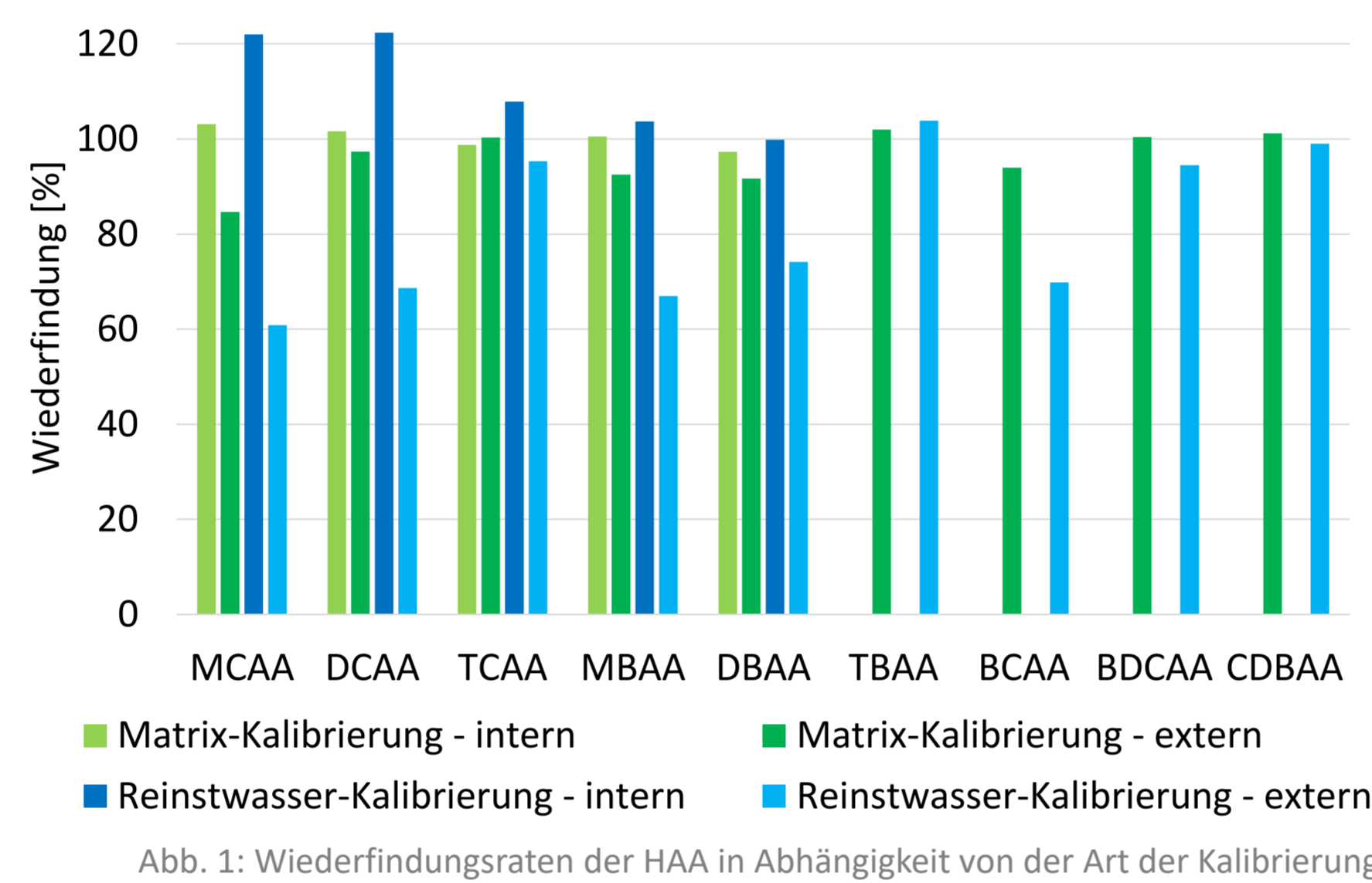
HAA-5: 0,060 mg/L

Summe aus: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA

Grenzwert gültig ab 12. Januar 2026

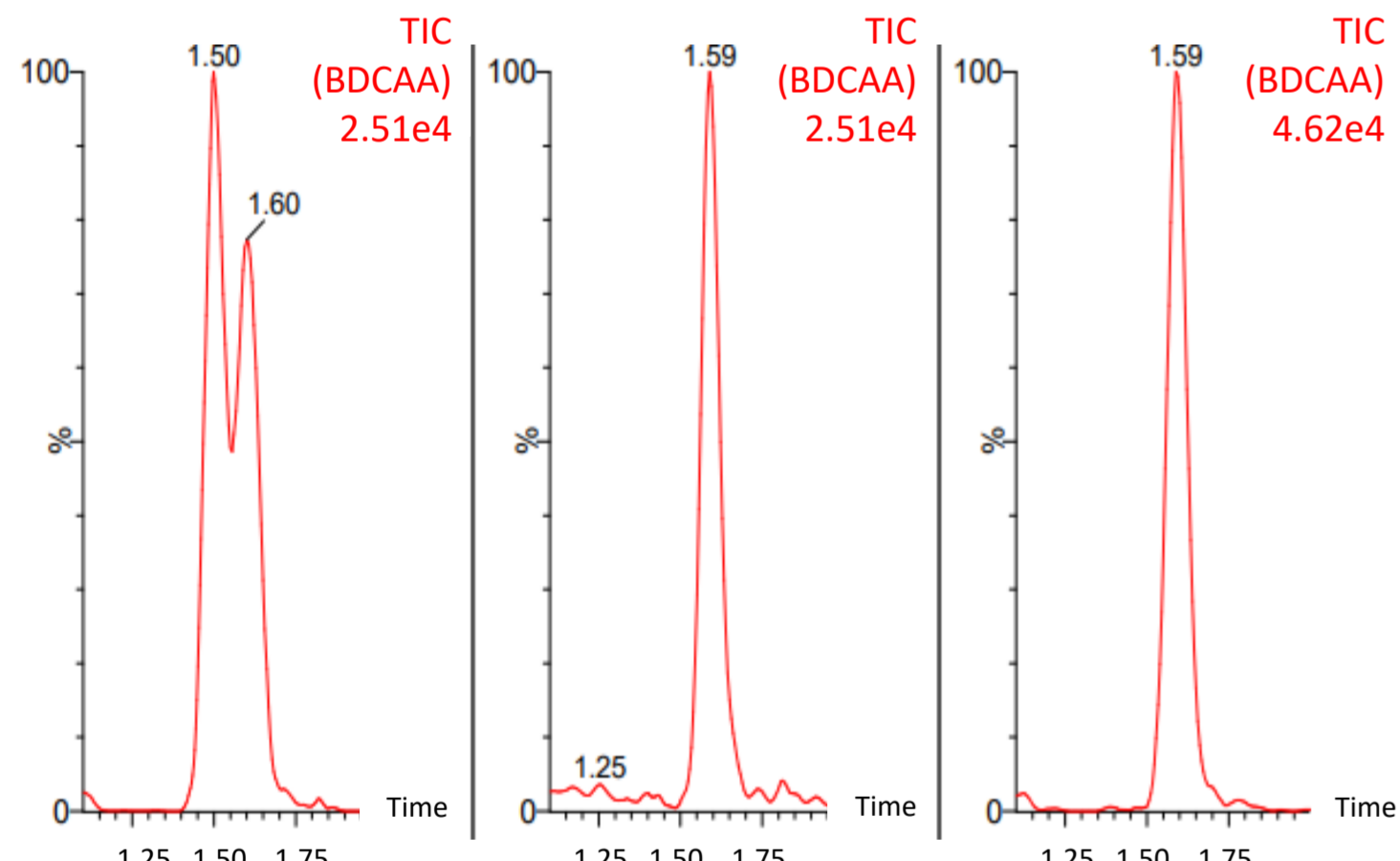
Matrixeffekte

- Analyse der HAA wird von der Matrix der Trinkwasserproben beeinflusst
- Beeinflussung durch Matrix ist je nach Analyt unterschiedlich stark
- Kompensation der Matrixeffekte:
 - Quantifizierung über ¹³C-markierte interne Standards (HAA-5)
 - Herstellung der Kalibrierstandards in Matrix

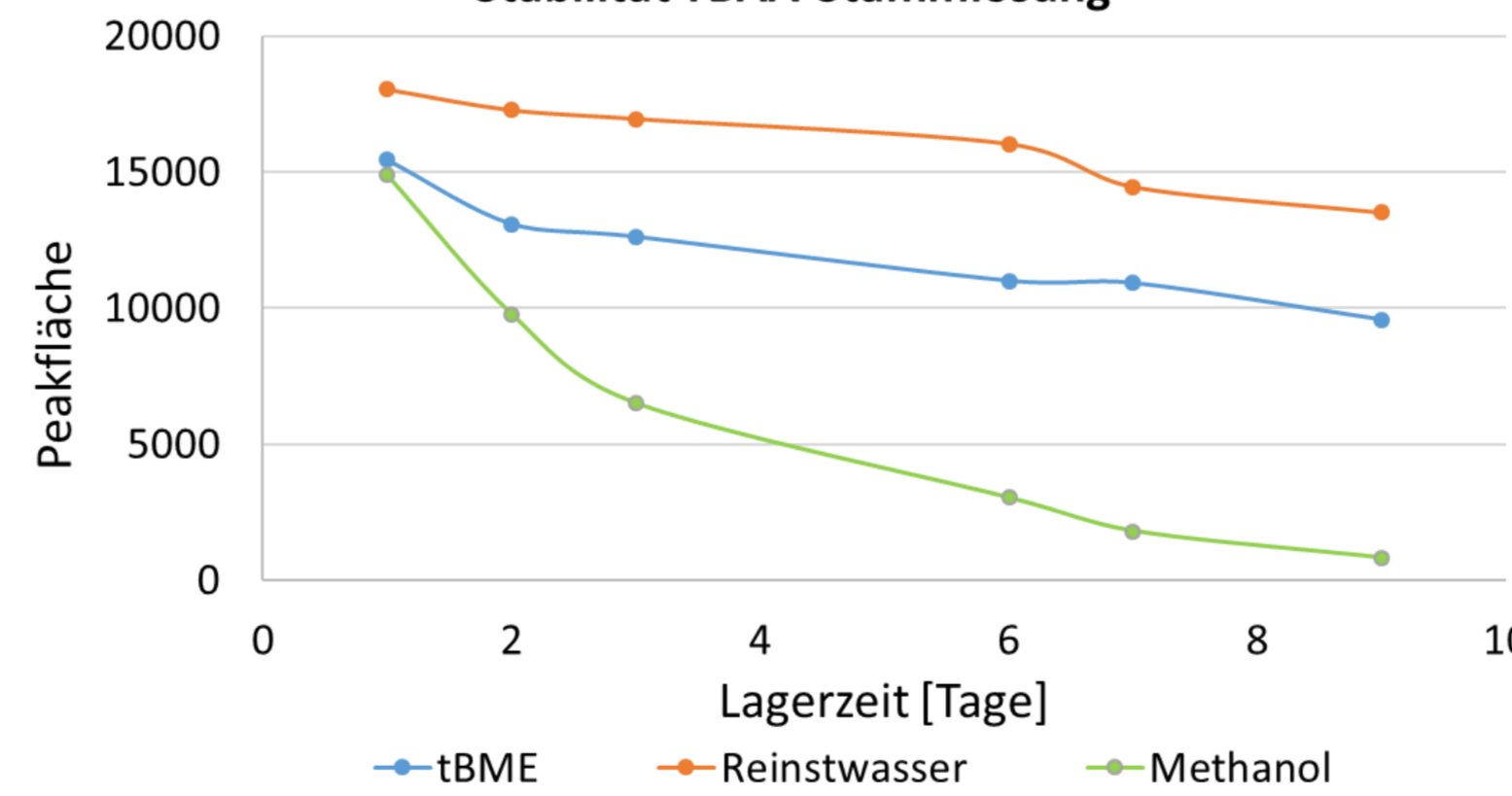


Steigerung der Signalintensität

- Dotierung einer Trinkwasserprobe vor der Analyse mit unterschiedlichen Säuren (Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure) und unterschiedlichen Säurekonzentrationen (0,025 %; 0,05 %; 0,1 %; 0,2 %)
- Zugabe von 0,05 % Phosphorsäure oder 0,05 % Ameisensäure führte zu einer deutlichen Verbesserung der Signalintensität und Peakform
→ Ameisensäure besser für LC-MS/MS geeignet



Stabilität TBAA-Stammlösung



Abbau Tribromessigsäure

- nach wenigen Tagen konnte in Stammlösungen aus Methanol ein deutlicher Abbau der Tribromessigsäure beobachtet werden
- in Stammlösungen aus tert-Butylmethylether (tBME) oder Reinstwasser findet der Abbau deutlich langsamer statt
- mit zunehmendem Abbau der Tribromessigsäure nimmt die Konzentration an Bromoform in der Stammlösung zu

Zusammenfassung

- schnelle und einfache LC-MS/MS Methode ohne aufwendige Probenaufarbeitung zur simultanen Bestimmung von neun Halogenessigsäuren
- Matrixeffekte werden durch die Verwendung stabilisotopenmarkierter interner Standards und Matrix-Kalibrierung kompensiert
- Methode wurde erfolgreich validiert
 - lineare Kalibrierkurven: $r^2 \geq 0,99$
 - Messpräzision: Variationskoeffizienten $< 5 \%$
 - Bestimmungsgrenzen: 0,2 – 0,8 µg/L

Analytik – LC-MS/MS³

Probenaufarbeitung

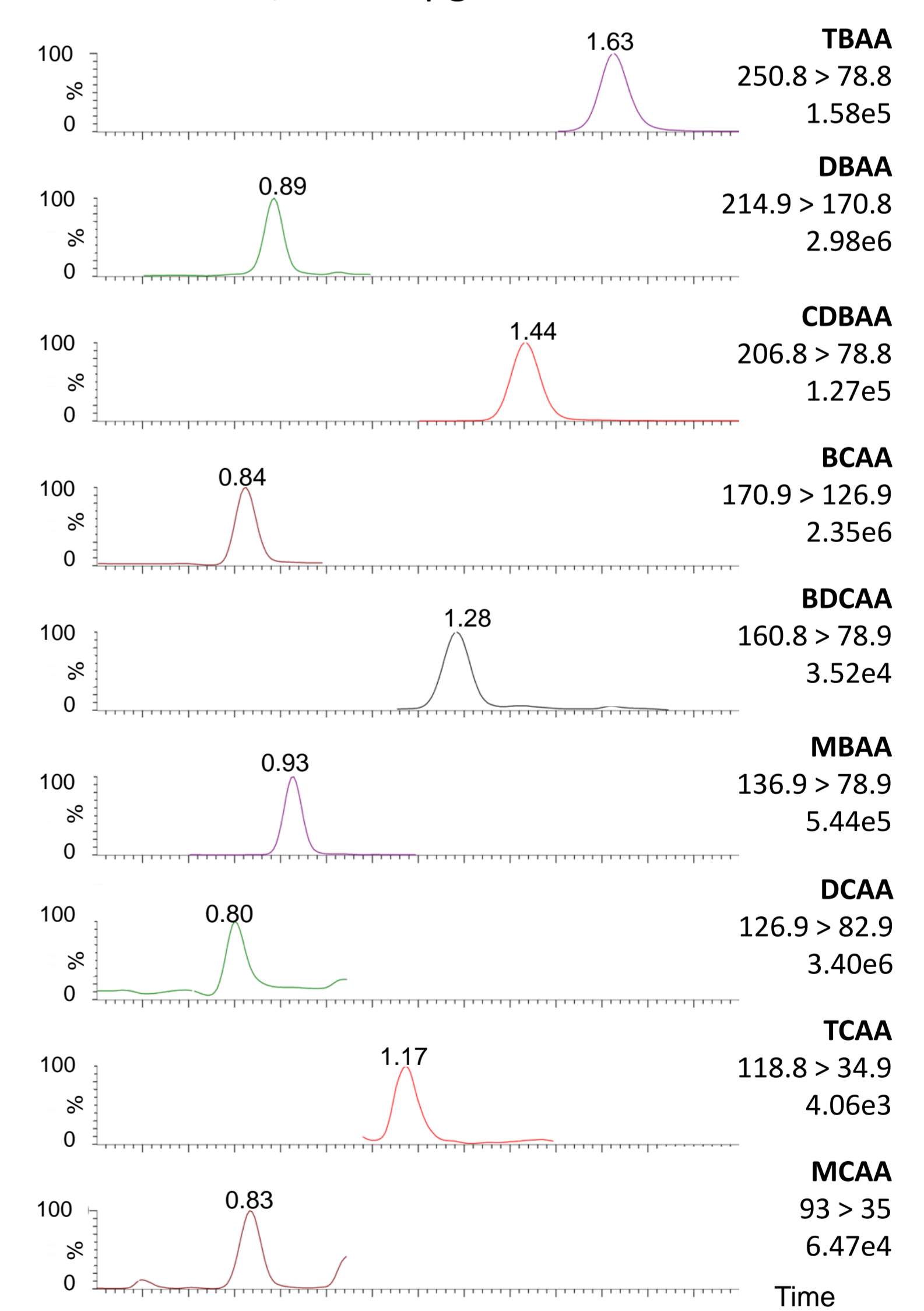
- Ansäuerung mit Ameisensäure auf 0,05 %
- Direktinjektion

LC-MS/MS Bedingungen

- Acquity UPLC H-Class Plus-System gekoppelt mit einem Xevo TQ-XS Triple-Quadrupol (Waters, Milford, USA)
- Säule: Acquity UPLC HSS C18 SB (Waters, Milford, USA)
- Injektionsvolumen: 14 µL + 1 µL interner Standard

Zeit [min]	Fluss [mL/min]	0,05 % Essigsäure in Reinstwasser	0,05 % Essigsäure in Methanol
0.0		99.0	1.0
3.0		95.0	5.0
3.5	0,4	10.0	90.0
5.0		99.0	1.0
7.0		99.0	1.0

- ESI negativ Modus
- Kalibrierbereich: 0,75 – 20 µg/L



Ausblick

- Untersuchung von Trinkwasserproben aus unterschiedlichen Versorgungsgebieten
- Zusammenhang zwischen HAA-Konzentrationen und der angewendeten Desinfektionsmittel betrachten



References

- National Toxicology Program, Department of Health and Human Services: Haloacetic Acids Found as Water Disinfection By-products (Selected). 15th Report on Carcinogens. 12/2021
- World Health Organisation (WHO): Trichloroacetic Acid in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2004
- Methode in Anlehnung an: J. Alwis, S. Adams, L. Schlittenbauer, H. Willmer: Determination of Haloacetic Acids and Acrylamide in Drinking Water by Direct Injection Using Liquid Chromatography-Tandem Quadrupole Mass Spectrometry. Application Note, 11/2020

Die Arbeit wurde im Rahmen des vom Ministerium für Ernährung, Ländlichen Raum und Verbraucherschutz finanzierten Projektes HALO durchgeführt.

