

Die Bestimmung von Atrazin und seiner Hauptmetaboliten in Trinkwasser mit HPLC und immunchemischer Methode = Determination of atrazine and its main metabolites in drinking water with HPLC and immunoassay

Autor(en): **Meier, W. / Strebel, K / Fröhlich, D.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **84 (1993)**

Heft 6

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982153>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Bestimmung von Atrazin und seiner Hauptmetaboliten in Trinkwasser mit HPLC und immunchemischer Methode

Determination of Atrazine and its Main Metabolites in Drinking Water with HPLC and Immunoassay

W. Meier, K. Strebel und D. Fröhlich
Kantonales Laboratorium Zürich, Zürich

Einleitung

Atrazin ist ein Vor- und Nachlaufherbizid für selektive und allgemeine Anwendung (Boden- und Blattherbizid). Als selektives Herbizid wird es gegen Unkräuter und Quecken in Mais- und Spargelkulturen, im Rebberg und als Totalherbizid von den Eisenbahnen auf den Schienentrassees eingesetzt. Im Boden tritt als eines der Abbauprodukte das Hydroxyatrazin auf, welches mikrobiologisch unter Aufspaltung des heterocyclischen Ringes zerlegt wird. In Wasserproben werden aber vor allem das Desethyl- und Desisopropylatrazin gefunden, während das nicht abgebaute Hydroxyatrazin im Boden offenbar länger zurückgehalten wird. Die Halbwertszeit im Boden beträgt für Atrazin 3 bis 6 Monate. In der Schweiz betragen die Toleranzwerte 0,1 mg/kg für Mais, 0,05 mg/kg für Spargeln und Trauben und 0,0001 mg/kg für Trinkwasser. Das Atrazin ist nicht bienengefährlich und die LD₅₀-Werte betragen für Ratten 3 g/kg, für Mäuse 1,7 g/kg und für Kaninchen 0,75 g/kg, die LC₅₀-Werte für Fische schwanken zwischen 4 und 76 mg/l (1). Obwohl kleinere Überschreitungen des Toleranzwertes im Trinkwasser nach dem heutigen Wissensstand toxikologisch unbedenklich sind, soll es den gesetzlichen Vorschriften entsprechen und deshalb regelmässig auf Atrazinrückstände untersucht werden. Nachdem vor einigen Jahren in einer Wasserprobe ca. 20 µg/l Atrazin gemessen wurden, mussten die Kontrollen intensiviert werden. In Abbildung 1 sind die Atrazinrückstände der 170 Trinkwasserfassungen des Kantons Zürich im Jahre 1992 dargestellt.

Die empfohlene Anwendung des Atrazins im Maisanbau wurde 1987 (2) von 7 kg/ha auf 1- bis 1,5 kg/ha reduziert sowie auch zeitlich limitiert und die Anwendungen im Weinbau und im Anbau von Spargeln wurden gestrichen. Ebenfalls für 1987 wurde für die Eisenbahnen eine Halbierung der bisherigen Aufwandmengen auf 4,5 kg/ha angeordnet und die Anwendung in den Grundwasserschutzzonen

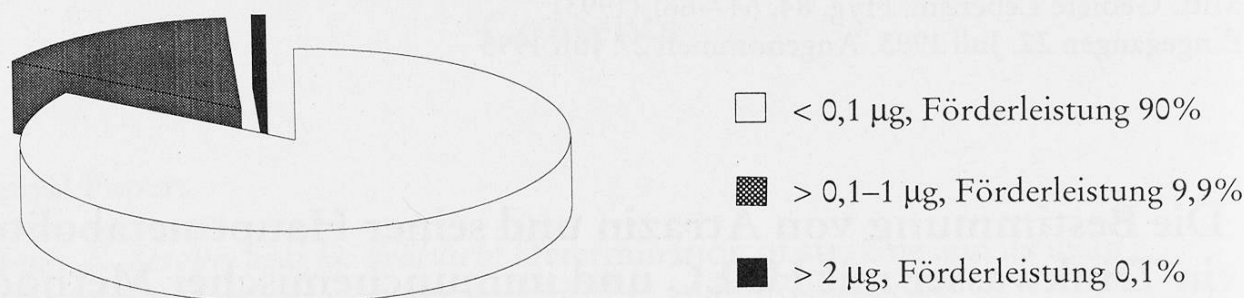


Abb. 1. Atrazinrückstände in den Trinkwasserfassungen des Kantons Zürich

S 1, S 2 und S 3 verboten. Ab 1988 durften dann neben Atrazin auch Diuron, Bromacil, Prometryn und Chlortoluron eingesetzt werden und ab 1993 sind nur noch Blattherbizide mit den Wirkstoffen Glyphosate und Sulfosate zugelassen (3). Die Folgen des reduzierten Einsatzes von Atrazin zeigen sich in einer steten, aber langsamen Abnahme der höheren Atrazingehalte in Wasser.

Um die grosse Zahl von jährlichen Atrazinuntersuchungen zu bewältigen, wird eine schnelle, möglichst sichere und rationelle Analysenmethode benötigt. Wurde früher das Atrazin mit Methylenchlorid extrahiert und anschliessend mittels HPLC-UV-Detektion (4) oder mittels Kapillargaschromatographie und AFID-Detektor (5) nachgewiesen, wird heute das zu untersuchende Wasser durch eine Kartusche gepumpt oder gesaugt, wobei das Atrazin zurückgehalten, anschliessend eluiert und, meist im off-line Verfahren, wie oben beschrieben, detektiert wird (6). Kürzlich beschrieben wir eine neue isokratische HPLC-Methode zur Bestimmung einiger Triazine in Wasser unter Ausnutzung der Säulenanreicherung. Dabei werden Wasserproben von 2–10 ml direkt auf eine RP-18-Säule injiziert (7). In dieser Arbeit haben wir die beiden Teilschritte – Anreicherung und Trennung – kombiniert und bestimmen derart Atrazin, seine beiden Hauptmetaboliten und weitere Herbizide automatisch.

Ebenfalls in unserm Laboratorium wurde eine immunchemische Analysenmethode für den Nachweis von Atrazin und zwei seiner Metaboliten eingeführt und angepasst. An mehreren hundert Proben wurden vergleichende Untersuchungen mit beiden Methoden durchgeführt; die Resultate stimmen derart gut überein, so dass heute mit der sehr viel schnelleren immunchemischen Methode ein Screening durchgeführt wird und nur die Werte über 0,1 µg/l mittels HPLC bestätigt werden. Im folgenden sollen beide Methoden beschrieben und die Resultate dargestellt werden.

Flüssigkeitschromatographiemethode

Prinzip

Die Wasserprobe wird durch eine Anreicherungssäule gepumpt, wobei die Herbizide zurückgehalten werden. Anschliessend werden diese on-line mit automatisierter HPLC aufgetrennt und quantifiziert.

Anwendungsgebiet

Die Methode wurde für folgende Herbizide getestet, und in Klammern sind deren ungefähre Retentionszeiten in Minuten angegeben:

<i>Methode 1</i>	<i>Methode 2</i>	<i>Methode 3</i>
Atrazin (6,0)	Desisopropylatrazin (DIPA) (4,3)	Simazin (5,4)
Diuron (8,5)	Metamitron (5,6)	Bromacil (6,0)
Propazin (10,0)	Desethylatrazin (DEA) (7,9)	Atrazin (10,2)
Terbutylazin (11,9)	Metribuzin (15,2)	Diuron (16,5)
Prometryn (18,5)	Simazin (16,6)	Propazin (20,5)
Terbutryn (22,3)	Bromacil (17,7)	

Die Methode ist anwendbar für Trink- und Grundwässer, die aber farblos sein müssen.

Erfassungsgrenze

Die Erfassungsgrenze liegt für alle erwähnten Herbizide bei 0,02 µg/kg oder tiefer.

Rückgewinnung

Für die Bestimmung der Rückgewinnung wurden je 100 µl der Standardlösungen der unten angegebenen Herbizide zu jeweils 100 ml Wasser gegeben. Nachstehend sind die Arbeitsbedingungen (Anreicherungsvolumina und Flüsse) angegeben. Die Peakflächen wurden mit den direkt injizierten Standardlösungen verglichen, wobei 1000mal weniger injiziert als angereichert wurde. Es wurden 6 Wiederholungen durchgeführt, Angabe in %.

Methode 1 (Anreicherungsvolumen 40 ml, Fluss 4 ml/min):

Atrazin	94 ± 1,7
Diuron	97 ± 1,9
Propazin	94 ± 0,8

Terbutylazin	99 ± 1,3
Prometryn	96 ± 1,8

Methode 2 (Anreicherungsvolumen 10 ml, Fluss 2 ml/min):

DIPA	108 ± 2,8
DEA	94 ± 4,3
Simazin	85 ± 3,9

Methode 3 (Anreicherungsvolumen 40 ml, Fluss 4 ml/min):

Simazin	102 ± 1,1
Bromacil	94 ± 2,0
Atrazin	94 ± 2,5
Diuron	92 ± 1,5
Propazin	91 ± 1,8

Reagenzien

Standardsubstanzen: Dr. Ehrenstorfer, D-86199 Augsburg
 Eluent A1: 38% (v/v) Ethanol/deion. Wasser plus 0,1% NaCl
 Eluent A2: 18% (v/v) Ethanol/deion. Wasser plus 0,1% NaCl
 Eluent A3: 30% (v/v) Ethanol/deion. Wasser plus 0,1% NaCl
 Eluent B: 80% (v/v) Ethanol/deion. Wasser

Standardlösungen

Stammlösung 1 (für Methoden 1 und 3)

Je 10 mg Atrazin, Diuron, Propazin, Terbutylazin, Prometryn, Terbutryn, Simazin und Bromacil in 100 ml Ethanol lösen.

Stammlösung 2 (für Methode 2)

Je 10 mg DIPA, DEA, Metamitron, Metribuzin, Simazin und Bromacil in 100 ml Ethanol lösen

Standardlösung 1

1 ml Stammlösung 1 mit Ethanol auf 100 ml verdünnen

Standardlösung 2

1 ml Stammlösung 2 mit Ethanol auf 100 ml verdünnen

Geräte

HPLC-Ausrüstung mit UV-Detektor

Zusätzliche HPLC-Pumpe

2 10-Weg-Umschaltventile mit 2 Positionen und elektrischer Steuerung, Vici, Schmidlin, 6345 Neuheim

Anreicherungssäule (AS), Hypersil 5 μm ODS, 20 x 4,6 mm i.D. STAGROMA, 8304 Wallisellen
 Trennsäule (TS), Hypersil 5 μm ODS, 125 x 4,6 mm i.D., STAGROMA, 8304 Wallisellen
 2 Vorsäulen, 20 x 4,6 mm i.D., STAGROMA, 8304 Wallisellen

Ausführung

Anreicherung der Herbizide (Abb. 2)

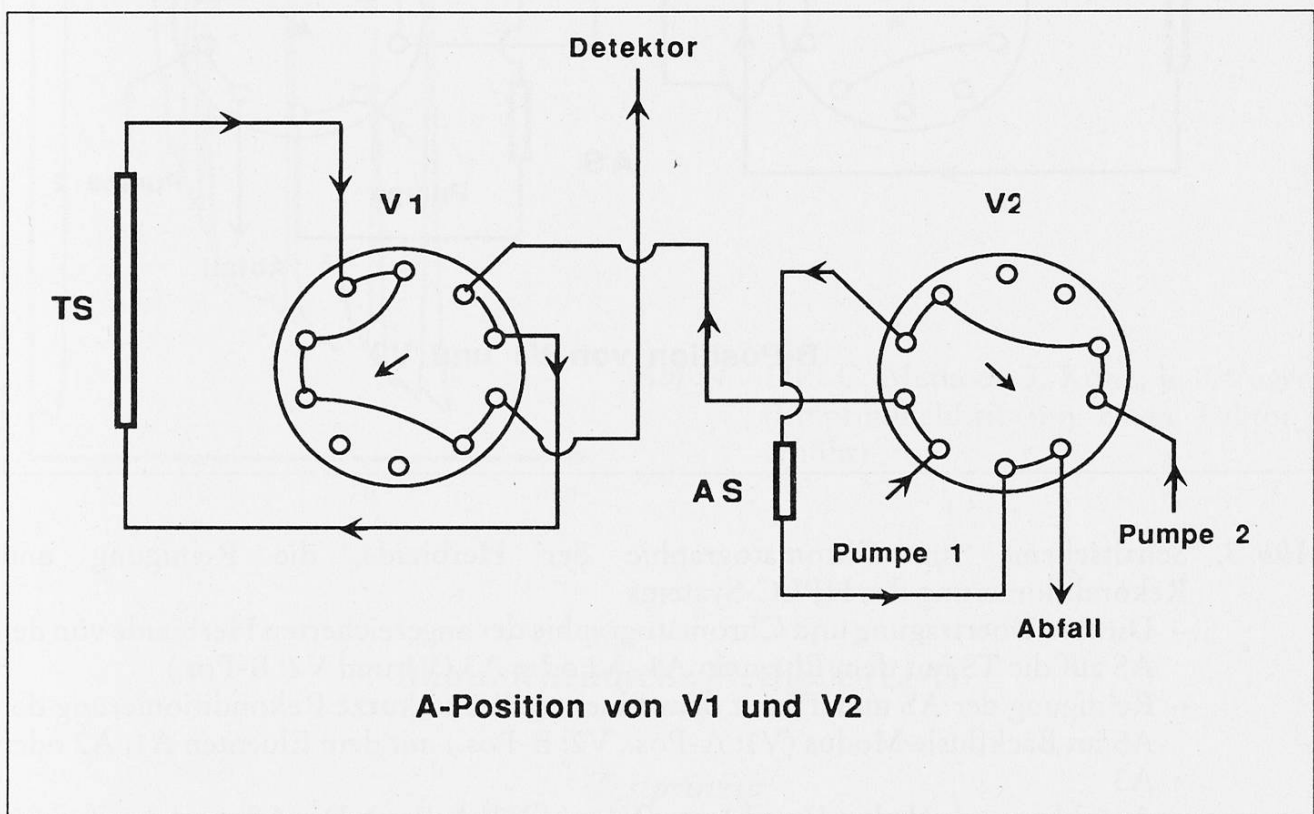


Abb. 2. Schaltschema für die Anreicherung der Herbizide

- Purge-Ventil der Pumpe 2 öffnen
- Pumpe 2 starten und Probe bzw. Standard ansaugen (V2: B-Pos.) bis Ansaugsystem gut durchgespült ist
- Purge-Ventil der Pumpe 2 schliessen und im Gradientenprogramm der Pumpe 1 unter Anreicherung weiterfahren (V1 und V2: A-Pos.). Synchron zur Anreicherung wird die TS mit dem Eluenten A1, A2 oder A3 im Backflush-Modus, gegen Ende im Normalflush-Modus rekonditioniert (V2: A-Pos.; V1: B-Pos.). Am Ende der Anreicherung Pumpe 2 stoppen.

Chromatographie der Herbizide, Reinigung und Rekonditionierung des HPLC-Systems (Abb. 3)

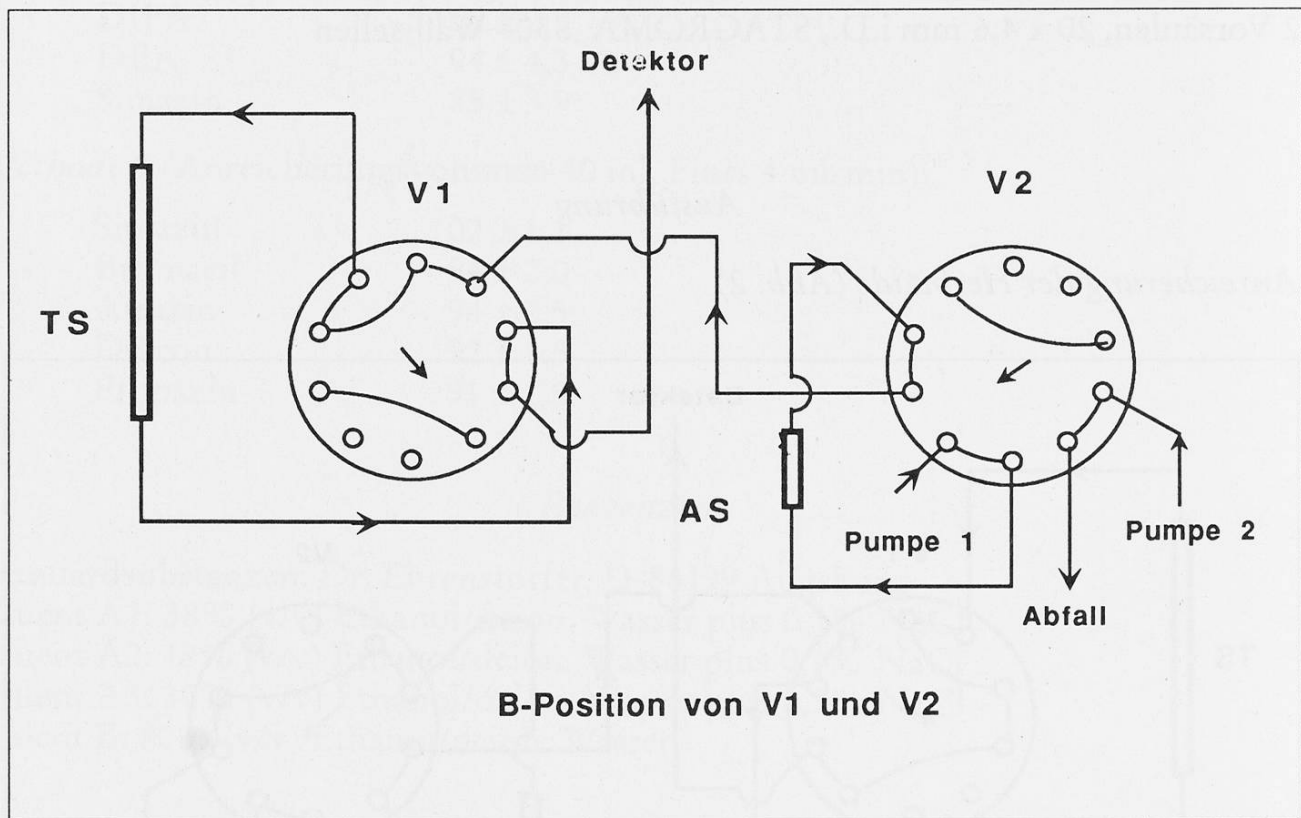


Abb. 3. Schaltschema für Chromatographie der Herbizide, die Reinigung und Rekonditionierung des HPLC-Systems

- Direkte Übertragung und Chromatographie der angereicherten Herbizide von der AS auf die TS mit dem Eluenten A1, A2 oder A3 (V1 und V2: B-Pos.)
- Reinigung der AS und TS mit dem Eluenten B und kurze Rekonditionierung der AS im Backflush-Modus (V1: A-Pos., V2: B-Pos.) mit dem Eluenten A1, A2 oder A3
- Anschliessend schaltet Ventil 1 um (V1 und V2: A-Pos.). Die AS wird nun frei für die nächste Probe (Pumpe 2), während die TS weiter rekonditioniert wird.

In Abbildung 4 ist ein HPLC-Chromatogramm abgebildet.

Je nach Aufgabenstellung müssen eine oder mehrere Methoden angewandt werden.

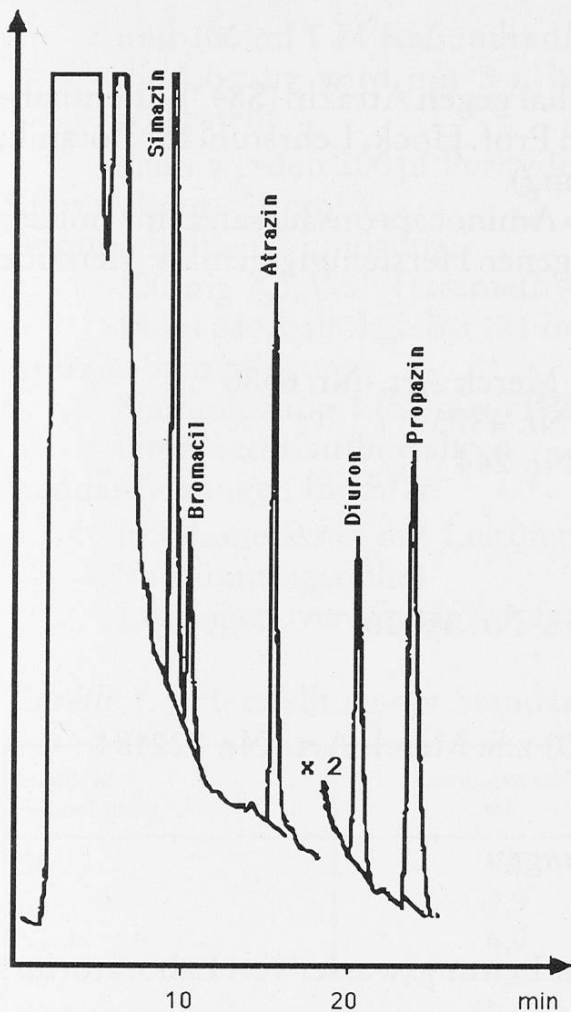


Abb. 4. HPLC, Methode 3, Konz. je 0,4 ng/ml (Empfindlichkeit um einen Faktor 2 erhöht)

Immunchemische Methode (EIA)

Testprinzip

Trinkwasser wird in Polystyrolröhrchen inkubiert, die mit polyklonalen Antikörpern (pAK) gegen Atrazin beschichtet sind. Das inkubierte Wasser wird zusätzlich mit enzymmarkiertem Atrazin versetzt. Vorhandenes Atrazin muss mit dem zugefügten markierten Atrazin um eine begrenzte Anzahl Bindungsstellen konkurrieren. Nach einer Inkubationszeit von einer Stunde werden die Röhrchen mit Waschlösung gespült, um die ungebundenen, überschüssigen Reagenzien zu entfernen. Die katalytische Aktivität des Atrazin-Enzym-Konjugats wird spektrofotometrisch gemessen. Der Atrazingehalt in der Wasserprobe ist umgekehrt proportional zur Menge des gebundenen markierten Atrazins. Mit Hilfe einer Standardkurve wird der Atrazingehalt der Wasserprobe vergleichend bestimmt.

Reagenzien

Atrazin-AIgG: polyklonale Antikörper von Schaf gegen Atrazin (S84, Blutentnahme Woche 10, 1990; gratis überlassen von Prof. Hock, Lehrstuhl für Botanik, Technische Universität München-Freising)

Atrazin-Peroxidase-Konjugat: Kopplung von «Aminocaprinsäureatrazin» mit der aktiven Estermethode an Peroxidase eigener Herstellung gemäss Methode Wittmann und Hock, 1989 (8)

Natriumchlorid z.A. Merck Art.-Nr. 6404

di-Natriumhydrogenphosphat wasserfrei z.A. Merck Art.-Nr. 6586

Kaliumdihydrogenphosphat z.A. Merck Art.-Nr. 4873

Citronensäure-Monohydrat z.A. Merck Art.-Nr. 244

Kaliumhydroxidlösung

Perhydrol z.A. Merck Art.-Nr. 7209

Schwefelsäure (1 mol/l)

3,5,3',5'-Tetramethylbenzidin (TMB) Serva Art.-Nr. 35926

Azeton p.a.

Methanol p.a.

Polyoxyethylensorbitanmonolaurat (Tween 20) z.S. Merck Art.-Nr. 822184

Puffer und Lösungen

Atrazin-SL: Standardlösungen, siehe HPLC

Standards für Eichkurve: Atrazin-SL mit Leitungswasser von Laboratorium

PBS-01: Phosphatpuffer (0,01 M):

3,51 g Natriumchlorid

0,65 g di-Natriumhydrogenphosphat

0,20 g Kaliumdihydrogenphosphat

in 500 ml sterilem, deionisiertem Wasser lösen,

pH von Puffer kontrollieren evtl. auf 7,2 einstellen

PBS-04: Phosphatpuffer (0,04 M):

3,51 g Natriumchlorid

1,84 g di-Natriumhydrogenphosphat

0,54 g Kaliumdihydrogenphosphat

in 500 ml sterilem, deionisiertem Wasser lösen,

pH von Puffer kontrollieren evtl. auf 7,2 einstellen

Coat-Puffer: ~5 µg Atrazin-AIgG/ml PBS-01

Mikrotiterplatten: MicroWell Module, Maxisorp F16, Nunc Art.-Nr. 4-69914

Waschlösung:

35 g Natriumchlorid und 2,5 ml Tween 20 werden in 5 l demineralisiertem Wasser gelöst.

Citrat-Puffer:

22,06 g Citronensäuremonohydrat (0,21 mol/l) werden in 400 ml sterilem, deionisiertem Wasser gelöst

und 100 ml 1 M Kaliumhydroxidlösung dazugegeben
die Lösung wird mit 5 n Natriumhydroxidlösung auf einen pH von 3,9
eingestellt

dann werden 200 µl Perhydrol (3,15 mmol/l) hinzugefügt.

Schwefelsäure (1 mol/l)

Tetramethylbenzidinlösung:

100 mg 3,5,3',5'-Tetramethylbenzidin (TMB) werden in 2 ml Azeton und
18 ml Methanol gelöst (21 mmol/l).

Atrazin-Stammlösung:

Stammlösung 1 (S₈) für HPLC (10 mg in 100 ml Ethanol lösen) bei Raum-
temperatur aufbewahren

Standardlösungen für EIA:

in Glasgefäßen mit Leitungswasser (Atrazingehalt < 0,02 µg/l, dekadische
Verdünnungsreihe)

Lösungen werden täglich frisch angesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Herstellung der Standardlösungen für die Eichkurve

Standard- Bezeichnung	Leitungswasser ml	Standard µl	Gehalt µg/l
S6	9,9	100 S8	1000
S4	9,9	100 S6	10
S3.5	6,0	2775 S4	3,16
S3	9,0	1000 S4	1,00
S2.5	10,0	327 S4	0,32
S2	10,0	101 S4	0,10
S1.5	10,0	32 S4	0,03
S1	10,0	10 S4	0,01

Substratlösung: 20 Volumenteile Citratpuffer und 1 Volumenteil TMB-Lösung
werden unmittelbar vor Anwendung gemischt.

Geräte

Einkanal-Pipetten, 50 und 100 µl, Einwegspitzen

Mehrkanal-Pipetten: 50 und 100 µl, Einwegspitzen

Glaswaren oder abgesättigte Kunststoffbehälter zum Pipettieren

Horizontalschüttler für Mikrotiterplatten

Vortex-Schüttler

Taumler mit dunkler Kammer für Inkubation

Vertikalfotometer (Lesegerät) für Mikrotiterplatten: Wellenlängen 450 und 630 nm

Durchführung

Testvorbereitung

Alle Reagenzien wurden vor dem Einsatz auf Raumtemperatur gebracht.

Beschichten der Mikrotiterplatten (MTP)

Röhrchen der Mikrotiterplatten werden mit je 150 µl Coat-Pufferlösung gefüllt und über Nacht bei Raumtemperatur beschichtet. Die Platten werden danach zweimal mit Waschlösung gewaschen und auf einer saugfähigen Unterlage tüchtig ausgeschlagen. Für die Lagerung bei weniger als -20 °C werden die Platten in Folienbeutel eingeschweisst.

Bereiten der Testreagenzien

Atrazinperoxidasekonjugat wird kurz vor dem Testansatz in PBS-04 1:10000 in Glasgefäßen verdünnt.

Probenvorbereitung

Trinkwasserproben und Standards werden so bereitgestellt, dass die Mikrotiterplatte möglichst rasch beschickt werden kann.

Testdurchführung

In jedes Röhrchen der Mikrotiterplatte (MTP) werden 100 µl Trinkwasserprobe oder Standard pipettiert. Für den Nullwert werden 8, für die Standards je 3 und für die Trinkwasserproben je 4 Röhrchen verwendet (siehe Abb. 5).

Mit der Mehrkanalpipette werden danach 50 µl der verdünnten Atrazinperoxidasekonjugat-Lösung hinzupipettiert. Die MTP wird 60 min bei Raumtemperatur und lichtgeschützt auf dem Taumler inkubiert.

Nach der Inkubation wird die Platte ausgeleert und auf einem Schwammtuch ausgeschlagen und danach dreimal hintereinander mit Waschlösung gefüllt, geleert und ausgeschlagen.

In jedes Röhrchen der MTP werden 100 µl Substratlösung mit Mehrkanalpipette gegeben und 10–15 min unter leichter Bewegung inkubiert.

Nach ausreichender Farbentwicklung (deutliche Blaugrünfärbung der Nullwerte) wird die Enzymsubstrat-Reaktion durch Zugabe von je 100 µl Schwefelsäure pro Röhrchen gestoppt. Die pH-Änderung bewirkt einen Farbumschlag nach gelb.

Die Extinktionen werden mit dem MTP-Lesegerät bei 450 nm gemessen und die relative Hemmung der Standards und der Proben gegenüber dem gemittelten Nullwert bestimmt.

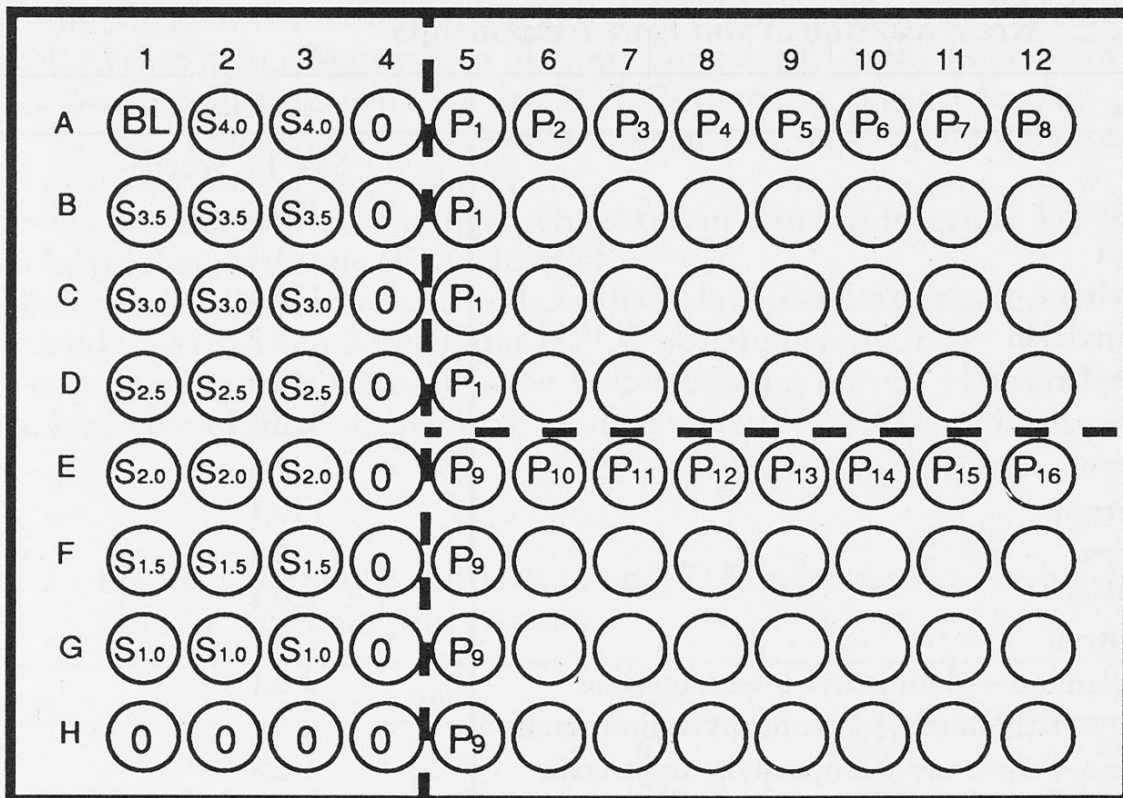


Abb. 5. Lokalisation und Anordnung der Proben (P) und Standards (S) auf MTP

Testauswertung

Die relativen Messwerte (% der durchschnittlichen Extinktion der Nullwerte) werden gegen die dekadischen Verdünnungskonzentrationen aufgetragen. Mit Regressionsgeraden durch die Messpunkte der Standards in der Eichkurve werden die Konzentrationen der Trinkwasserproben bestimmt.

Spezifität

Der verwendete pAK ist nicht nur gegen Atrazin spezifisch, sondern auch gegen andere verwandte Triazine. Die Kreuzreaktivitäten der wichtigsten verwandten Triazine mit dem AK sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Empfindlichkeit

Die mittlere untere Nachweisgrenze (statisch signifikanter Unterschied zum Nullwert bei einer 95% Wahrscheinlichkeit, t-Test) des Enzymimmunoassays für Atrazin liegt bei 10–20 pg Atrazin/ml Trinkwasser. Die mittleren relativen Extinktionswerte der nach Abbildung 5 angeordneten Standards aus einem Testansatz mit 16 Trinkwasserproben sind in Abbildung 6 ersichtlich.

Tabelle 2. Kreuzreaktionen von Anti-Atrazin-IgG

Substanz	Kreuzreaktivität in %
	S84, 10. Woche
Atrazin	100,0
Simazin	1,1
Propazin	115,5
Terbuthylazin	1,2
Desethylatrazin	12,9
Hydroxyatrazin	< 0,1
Ametryn	1,8
Prometryn	10,1
Simetryn	0,4
Terbutryn	< 0,1
Aziprotryn	3,7
2-Ethylamino-4-thiomethyl-6-aminotriazin	< 0,1
2-Amino-4-thiomethyl-6-isopropylaminotriazin	< 0,1
2-Amino-4-methoxy-6-isopropylaminotriazin	0,8

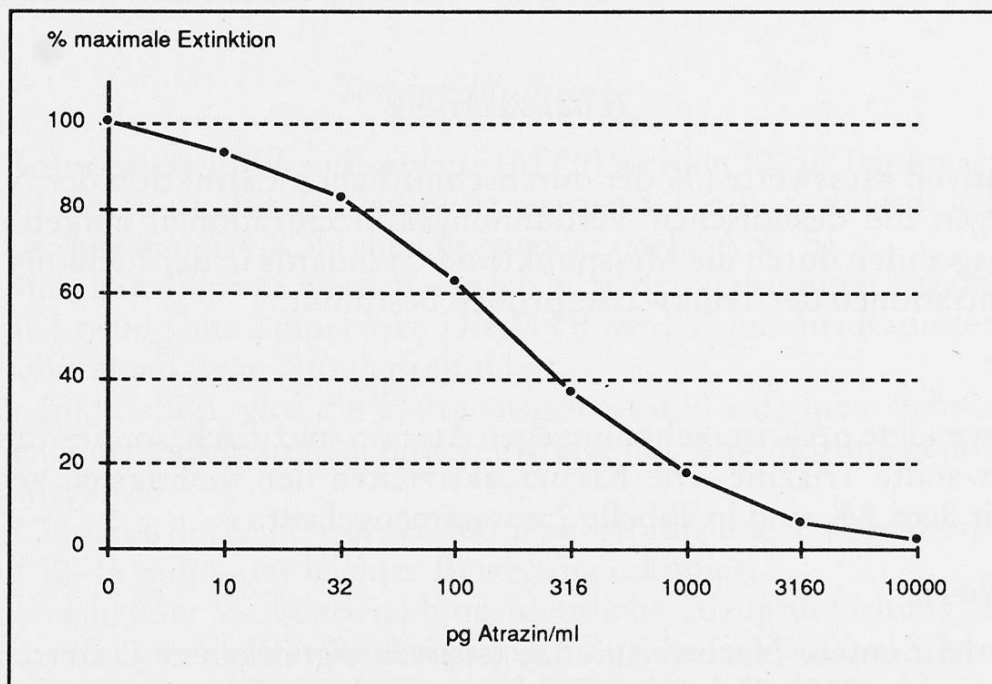


Abb. 6. Standardkurve eines normalen Atrazin-EIA

Resultate

258 Trinkwasserproben wurden parallel zu HPLC mit der beschriebenen immunchemischen Methode untersucht. Die beiden Methoden zeigten bei 258 Mes-

sungen mit wenigen Ausnahmen eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. In der Tabelle 3 sind einige Masszahlen über die Güte der EIA-Methode beim Screenen von Wasserproben gegenüber der HPLC-Methode angegeben. Aus Abbildung 7 ist die Abweichung aus Bestimmungen mit den beiden Methoden im Bereich des Toleranzwertes ersichtlich.

Aus den parallelen Bestimmungen von Atrazin wurden folgende Vorteile der immunchemischen Methode (EIA) deutlich:

Proben mit Gehalten unterhalb und oberhalb des Toleranzwertes können schnell erkannt und im kritischen Bereich mit HPLC bestätigt werden.

Bei negativen Proben kann auf eine Untersuchung mittels HPLC verzichtet werden. Unsichere HPLC-Ergebnisse können mit EIA verifiziert werden.

Tabelle 3. Übereinstimmung von HPLC und EIA in kritischen Nachweisbereichen für Screening auf Atrazin

ppb Atrazin	< 0,01	< 0,02	< 0,1	> 0,1
HPLC	38	63	168	88
EIA	37	59	164	83
% Übereinstimmung	97	94	98	94

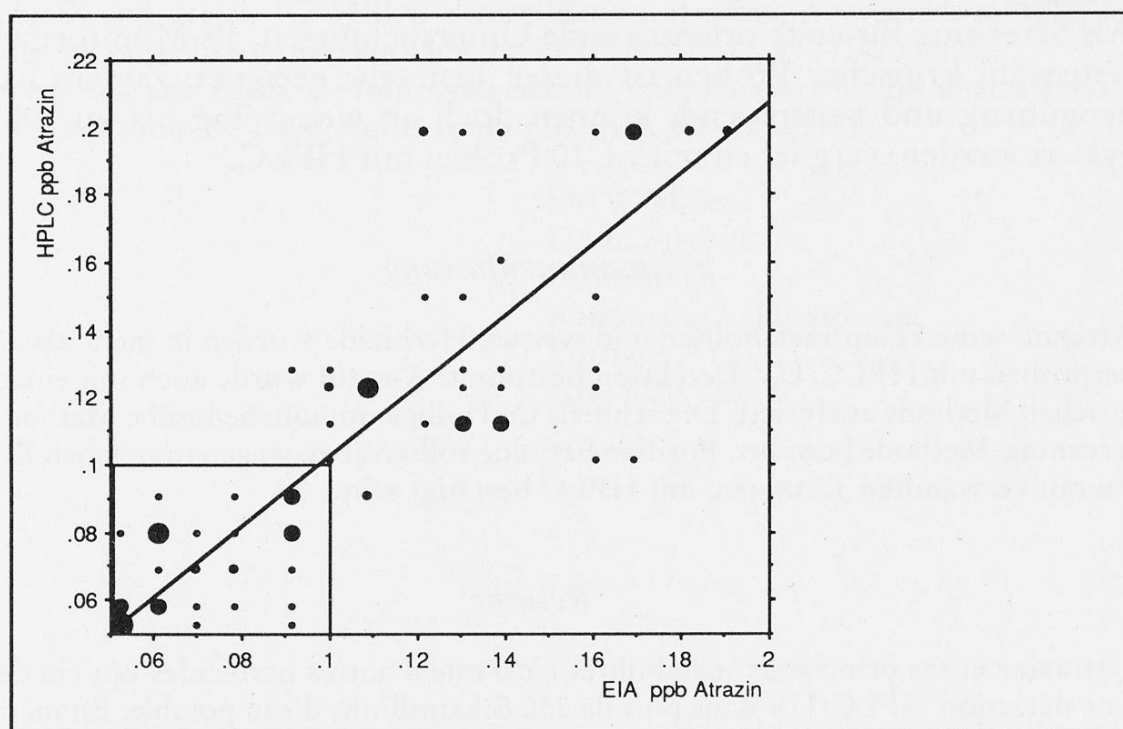


Abb. 7. Atrazinbestimmung in Grundwasser mit EIA und HPLC, vergleichende Darstellung von 84 Messwerten im Bereich des Toleranzwertes (0,1 ppb). Grosse Punkte bedeuten mehrere Bestimmungen mit gleichen Ergebnissen

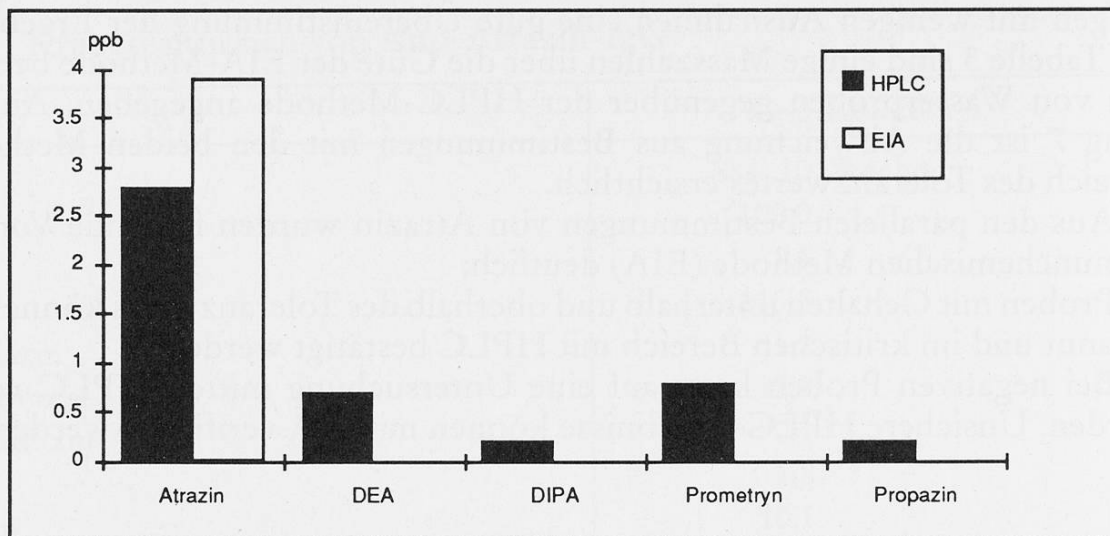


Abb. 8. Messwerte einer Wasserprobe mit erhöhtem Triazingehalt. Höherer EIA-Wert infolge Kreuzreaktion mit weiteren Triazinen

Nicht übereinstimmende Ergebnisse können Kontaminationen mit kreuzreagierenden Triazinen (verwandten Verbindungen) anzeigen und Hinweise für weitere abklärende Untersuchungen liefern (Abb. 8).

Einschränkend ist, dass bei positivem Befund wegen der Kreuzreaktion mit verwandten Verbindungen nicht eindeutig auf Atrazin geschlossen werden kann; eine Bestätigung mittels einer bewährten chromatographischen Methode ist somit notwendig.

Als Screening für erste orientierende Untersuchungen, als Monitoring und für die Auswahl kritischer Proben ist dieser Test sehr geeignet. Zudem ist er sehr kostengünstig und zeitsparend, können doch an einem Tag bis zu 100 Proben analysiert werden, verglichen mit ca. 10 Proben mit HPLC.

Zusammenfassung

Atrazin, seine Hauptmetaboliten und weitere Herbizide wurden in mehr als 250 Trinkwasserproben mit HPLC/UV-Detektion bestimmt. Atrazin wurde auch mit einer immunchemischen Methode analysiert. Die schnelle und billige immunchemische Methode hat sich als Screening-Methode bewährt. Positive Befunde sollten aber, wegen möglichen Kreuzreaktionen mit verwandten Triazinen, mit HPLC bestätigt sein.

Résumé

L'atrazine et ses principaux métabolites ainsi que d'autres herbicides ont été déterminés par une détection HPLC/UV dans plus de 250 échantillons d'eau potable. En même temps, l'atrazine a été analysée par une méthode immuno-chimique. Cette méthode rapide et bon marché est une méthode de screening éprouvée. Mais les résultats positifs, dûs aux réactions de croisement avec d'autres triazines apparentées, doivent être vérifiés avec HPLC.

Summary

Atrazine, its main metabolites, and further herbicides were determined in more than 250 drinking waters using HPLC/UV detection; atrazine was also analyzed by an immunoassay-method. Rapid and cheap immunoassay is well suited as a screening method, but positive results should be confirmed by HPLC, since immunoassay showed some cross reactions with related triazines.

Literatur

1. *Perkow, W.*: Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg 1983/1988.
2. Weisung des Bundesamtes für Umweltschutz und der Eidg. Forschungsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau, Wädenswil, vom 26. Mai 1987.
3. BAV, Weisung betreffend chemische Vegetationskontrolle im Gleisbereich der Eisenbahn in den Jahren 1993–1994 vom 1. März 1993.
4. *Deutsche Forschungsgemeinschaft*: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methodensammlung der Arbeitsgruppe «Analytik», Methode W-2. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989.
5. *Meier, W., Konrad-Glatt, V. und Fröhlich, D.*: Unveröffentlichte Versuche.
6. *Deutsche Forschungsgemeinschaft*: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Methodensammlung der Arbeitsgruppe «Analytik», Methode W-8. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989.
7. *Fröhlich, D. and Meier, W.*: HPLC determination of triazines in water samples in the ppt-range by on-column trace enrichment. *HRC & CC* **12**, 340–342 (1989).
8. *Wittmann, Chr. and Hock, B.*: Improved enzyme immunoassay for the analysis of s-triazines in water samples. *Food Agric. Immunology* **1**, 211–224 (1989).

Dr. W. Meier
Dr. K. Strebel
D. Fröhlich
Kantonales Laboratorium
Postfach
CH-8030 Zürich