

ENTWICKLUNG EINER DERIVATISIERUNGSFREIEN CE-MS-METHODE FÜR GLYPHOSAT UND IHR EINSATZ IN DER LEBENSMITTEL- UND UMWELTANALYTIK

B. Wimmer*¹, M. Pattky¹, L. Guluzada², S. Haderlein², C. Huhn¹

¹Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, Tübingen/D. ²Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Hölderlinstrasse 12, Tübingen/D. *benedikt.wimmer@uni-tuebingen.de

Glyphosat ist die weltweit am häufigsten verwendete und in Europa kritisch diskutierte Agrochemikalie. Es wird beim Anbau von beispielsweise Soja, Mais und Weizen als Herbizid eingesetzt, sowie zur Sikkation (Abreifebeschleunigung) im Getreideanbau[1]. Durch drei funktionelle Gruppen, hohe Polarität und hohe negative Ladung ($z = -2$ im umweltrelevanten pH-Bereich) hat es einen geringen Dampfdruck, bildet stabile Komplexe mit divalenten Kationen und adsorbiert auf oxidischen Mineralien[2]. Diese Eigenschaften sind in der landwirtschaftlichen Nutzung durchaus erwünscht, erschweren aber die Analytik: für chromatographische Techniken wie GC und LC muß standardmäßig derivatisiert werden.[3]

Wir stellen eine Methode mittels Kapillarelektrophorese-Massenspektrometrie (CE-MS) für eine zuverlässige, schnelle und derivatisierungsfreie Detektion von Glyphosat mit einer Nachweisgrenze im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich vor. Die Trennung findet bei pH 2,8 statt, bei dem Glyphosat dank der sauren Phosphonsäuregruppe als Anion vorliegt. Die dadurch erreichbare hohe Trennselektivität ist besonders bei Matrix-belasteten Umwelt- und Lebensmittelproben von Vorteil, da organische Säuren sowie Proteine bei diesem extremen pH-Wert i. d. R. neutral bzw. kationisch vorliegen.

Die vorgestellte Methode wird in dieser Studie in zwei Applikationen eingesetzt:

1) In der Lebensmittelanalytik wird ein direkter Glyphosatsnachweis in Bier erreicht, mit Ausgasen von Kohlendioxid und anschließender Filtration als einzige Probenvorbereitungsschritte. Mit geringem präparativen Aufwand und minimalen Kosten konnte binnen 30 min Glyphosat in einer Konzentration unterhalb $10 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen werden.

2) In der Umweltanalytik wird die Methode angewandt, um über Adsorptionsisothermen das Adsorptionsverhalten von Glyphosat auf Al_2O_3 -Nanopartikeln in Abhängigkeit von Ionenstärke, konkurrierendem Phosphat und zweiwertigen Metallionen, die von Glyphosat komplexiert werden, zu bestimmen.

[1] A. Samsel, S. Seneff, *Entropy* **2013**, **15**, 1416-1463.

[2] O. K. Borggaard, A. L. Gimsing, *Pest Manag. Sci.* **2008**, **64**, 441-456.

[3] C. D. Stalikas, C. N. Konidari, *J. Chromatogr. A.* **2001**, **907**, 1-9.