

Analytik von Cyanobakterientoxinen mittels HPLC-MS/MS in Wasser

Kerstin Orbach¹, Ralf Grabher¹, Susanne Kaiser², Dr. Gerhard Thielert¹

¹ CVUA Sigmaringen, Fidelis-Grafstr. 1, 72488 Sigmaringen, Deutschland, kerstin.orbach@cvuasig.bwl.de

² LUA Sachsen, Jägerstraße 8/10, 01099 Dresden, Deutschland

Cyanobakterientoxine in den Badegewässern Baden-Württembergs

- seit 2021 Kooperationsprojekt von CVUA Sigmaringen und Landesgesundheitsamt in Baden-Württemberg
- Untersuchung von Cyanobakterientoxinen in EG-Badegewässern während der Badesaison
- 2022 deutlich höheres Probenaufkommen
- Überschreitung des Leitwertes für Microcystine von 30 µg/L in 2022 fast verdoppelt
- andere Cyanobakterientoxine nicht nachweisbar

Überblick Untersuchungen auf Cyanobakterientoxine in EG-Badeseen

	2021	2022
Anzahl untersuchter Badeseeproben	20	43
Anzahl der Badeseen	10	22
Anteil Proben mit Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze	50 %	65 %
Anteil Proben mit Überschreitung des Leitwertes für Microcystine	20 %	36 %
Max. Microcystin-Gehalt	181 µg/L	573 µg/L

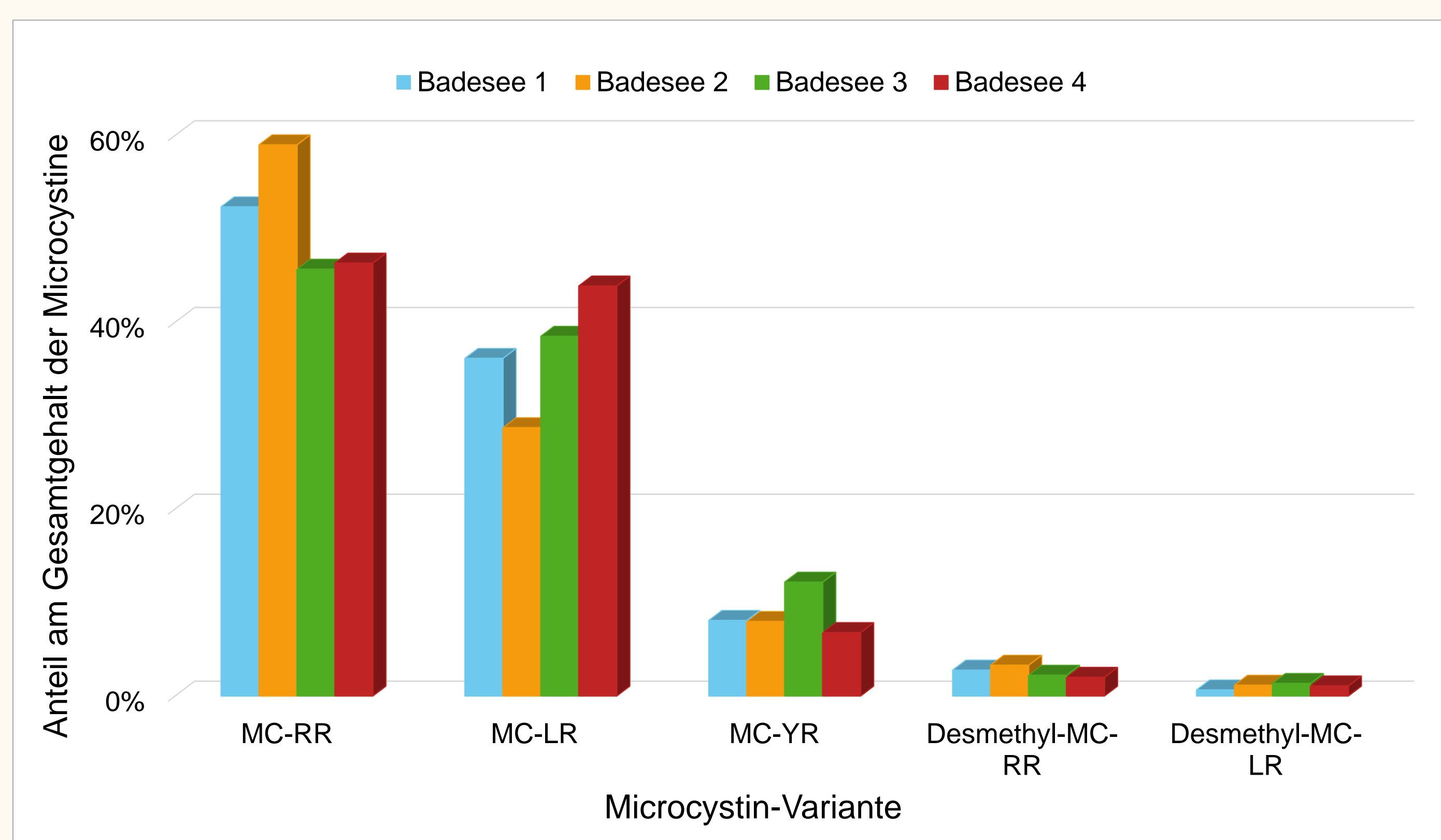


Abb. 1. Prozentuale Verteilung der Microcystin-Varianten bezogen auf den Gesamtgehalt der Microcystine in vier Badeseen mit Überschreitung des Leitwertes für Microcystine im Jahr 2022

- Dominante Toxine vorrangig Microcystin-RR und Microcystin-LR
- Desmethyl-Varianten treten häufig in Kombination auf

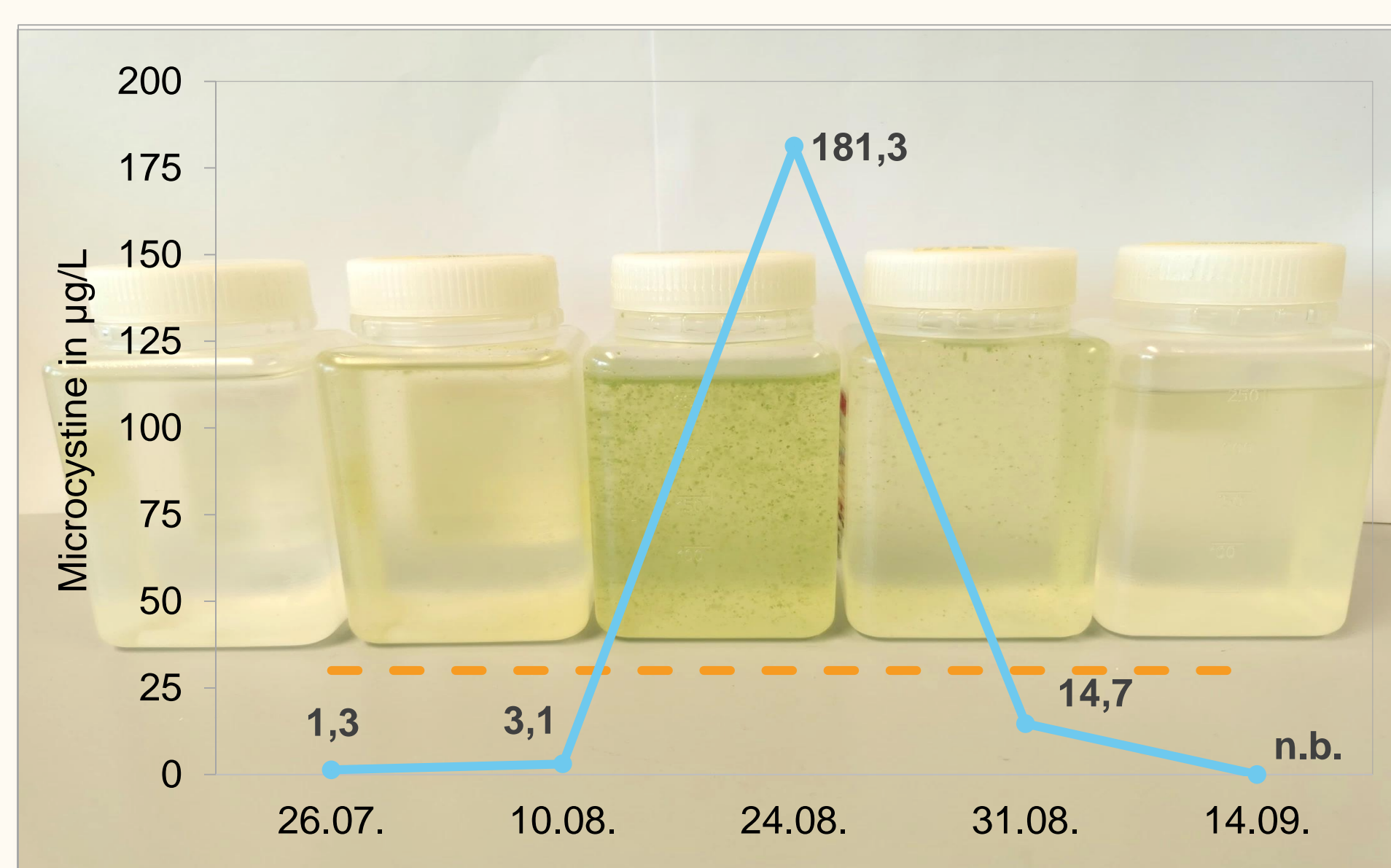


Abb. 2. Entwicklung des Microcystin-Gehaltes in einem Badensee über einen Zeitraum von ca. zwei Monaten

- Plötzliche Massenentwicklung der Cyanobakterien kann zu plötzlichem Anstieg der Toxingehalte führen
- Genauso schnell kann es zu einem Abbau der Toxine im See kommen

- im Hochsommer besonders hohe Toxingehalte bei geringen Niederschlägen
- für 2022 tendenziell Korrelation zwischen Niederschlag und Entwicklung der Toxingehalte zu erkennen

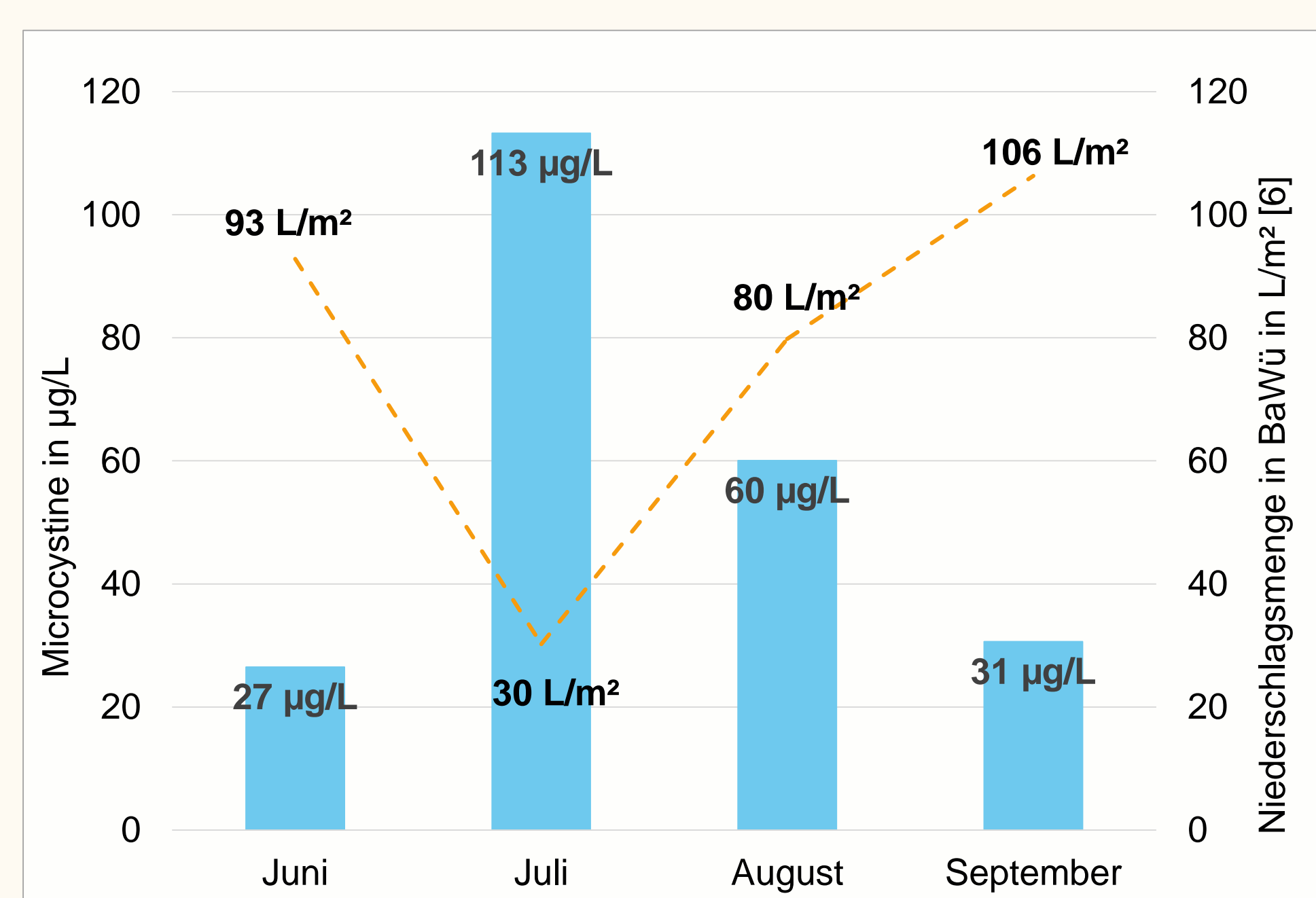


Abb. 3. Mittelwerte der Microcystin-Gehalte der EG-Badeseen in Baden-Württemberg während der Badesaison 2022 im Vergleich mit der Niederschlagsmenge

Motivation

- EG-Badegewässer im Sommer werden auf Cyanobakterien und –toxine untersucht
- Sperrung von Badeseen bei positiven Befunden zur Sicherheit von Mensch und Tier
- Todesfälle von Hunden [1] und Elefanten [2] bereits berichtet
- Klimawandel und anthropogene Einflüsse verstärken die Problematik [3]
- WHO-Leitwerte für Cyanobakterientoxine in Freizeit- und Trinkwasser [4]
- Trinkwasser-Verordnung 2023 (n. F.) Grenzwert von 1,0 µg/L für Microcystin-LR [5]

Material und Methoden

- HPLC-MS/MS Direktinjektion mit Waters ACQUITY UPLC HSS T3-Säule
- Trinkwasser und Oberflächenwasser
- Oberflächenwasser: Zellyse zur Freisetzung intrazellulärer Toxine
- Zellaufschluss durch 3 Gefrier-/Auftau-Zyklen (-20 °C) + Ultraschall
- 14 Toxine: Microcystine, Nodularin, Anatoxine, Cylindrospermopsin
- LOQ für Microcystine ca. 0,3 µg/L

Diskussion

- bei hoher Belastung treten Microcystin-RR und –LR häufig zusammen mit den Desmethyl-Varianten auf
 - Untersuchung auf Desmethyl-Microcystine ebenso sinnvoll
- Rapider Anstieg der Cyanobakterien und Cyanobakterientoxine in kurzer Zeit
 - regelmäßige Untersuchungen unerlässlich
 - keine Voraussage für die Seen im Voraus der Badesaison möglich
- Zusammenhang zwischen Niederschlagsmenge und Microcystin-Gehalten
 - Hinweise auf verstärktes Cyanobakterienwachstum in Trockenperioden
 - Beeinflussung der Ergebnisse durch Probennahme möglich

Das Rätsel

- massive Population von Lyngbya sp.
- Microcystin-Gehalte < 0,5 µg/L
- keine anderen bekannten Toxine
- bis dato andere Lyngbyatoxine kaum untersucht, keine Methoden



Abb. 4. Badensee mit Cyanobakterien aus dem Süden Baden-Württembergs in 2021

Ausblick

- Fortsetzung der Kooperation mit dem Landesgesundheitsamt
- Erweiterung der Analytik von Cyanobakterientoxinen
 - Toxine von Lyngbya sp. (z. B. Lyngbya wollei Toxin, u. a.)
- Beobachtungen der Seen über mehrere Jahre und Auswertung der Daten

Literatur

- [1] Roy-Lachapelle, A., et al., Analysis of multiclass cyanotoxins (microcystins, anabaenopeptins, cylindrospermopsin and anatoxins) in lake waters using on-line SPE liquid chromatography high-resolution Orbitrap mass spectrometry. Analytical Methods. 2019, 11, 5289-5300.
- [2] Fastner, J., et al., Fatal Neurotoxicosis in Dogs Associated with Tychoplanktic, Anatoxin-a Producing Tychonema sp. in Mesotrophic Lake Tegel, Berlin. Toxins. 2018, 10(2), 60.
- [3] BBC.COM Botswana: Mystery elephant deaths caused by cyanobacteria
- [4] Beschluss des Bundesrates zur Novellierung der Trinkwasserverordnung, Drucksache 68/23 vom 31.03.2023
- [5] Chorus, I., Welker M; eds. 2021. Toxic Cyanobacteria in Water, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton (FL), on behalf of the World Health Organization, Geneva, CH.
- [6] WETTERKONTOR.DE Gebietsmittel Monatswerte für Baden-Württemberg