

Mining of LC-HRMS data for the assessment of water treatment processes

Tobias Bader

Die Emission von anthropogenen Spurenstoffen in die aquatische Umwelt stellt Wasserversorger fortwährend vor neue Herausforderungen. Mit organischen Spurenstoffen belastete Rohwässer erfordern komplexe Aufbereitungsverfahren zur Sicherung der Trinkwasserqualität. Sowohl die routinemäßige Überwachung dieser Rohwässer als auch das Verhalten organischer Spurenstoffe während verschiedener Aufbereitungsprozesse ist von großem Interesse, um etwaige Gefahren frühzeitig zu erkennen. Herkömmlich verwendete Analysetechniken - meist chromatographische Trenntechniken gekoppelt an Triple-Quadrupol-Massenspektrometer - erlauben die Überwachung bekannter polarer Substanzen im Spurenbereich, versagen jedoch meist beim Erkennen unbekannter Verbindungen. In Hinblick auf die Überwachung von Aufbereitungsprozessen stellt diese Schwachstelle eine große Einschränkung dar, da Transformationsprodukte oftmals nicht oder nur unzureichend charakterisiert bzw. bekannt sind und demnach nur sporadisch erfasst werden können. Mit sogenannten „non-target screening“-Methoden lassen sich tausende Verbindungen in einer Analyse erfassen. Durch die Kopplung von Flüssigkeitschromatographie mit hochauflösender Massenspektrometrie (LC-HRMS) können neben bekannten auch unbekannte Spurenstoffe detektiert werden. In Hinblick auf die Überwachung von Roh- und Prozesswässern bei der Wasseraufbereitung stellt dies einen entscheidenden Vorteil gegenüber etablierten analytischen Techniken dar. Während die LC-HRMS-Analytik in den letzten Jahren stark weiterentwickelt wurde, zeigen die Auswertelgorithmen jedoch noch deutliche Schwachstellen.

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich daher mit Strategien zur verlässlichen Auswertung von LC-HRMS-Daten. Im ersten Schritt wurde die Problematik von falsch-positiv- und falsch-negativ-Befunden beleuchtet. Basierend auf Wiederholmessungen wurden verschiedene Strategien der Datenauswertung hinsichtlich der Ergebnismessbarkeit bewertet. Durch das Dotieren isotopenmarkierter Standards wurde sichergestellt, dass echte Signale durch die Datenfilterung nicht entfernt werden. Die Daten zeigen, dass Probenreplikate hinreichend gute Ergebnisse liefern und die Berücksichtigung der Signalschwankungen über Replikatmessungen eine sehr effiziente Filtermethode darstellt. Durch die entwickelten Vorgehensweisen konnte die Anzahl von falsch-positiv- und falsch-negativ-Befunden bei der Datenauswertung signifikant reduziert und die Validität der Daten gesteigert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Auswertestrategien speziell zur Bewertung von Wasseraufbereitungsprozessen entwickelt. Die detektierten Signale wurden während des Behandlungsprozesses verfolgt und einer Signalklassifikation unterzogen. Durch die Implementierung eines rekursiven Ansatzes unter Verwendung spezieller Integrationsalgorithmen konnte eine deutlich verlässlichere Signalklassifikation vorgenommen werden, auch wenn zu vergleichende Signale unterhalb des festgelegten Intensitätsschwellenwertes lagen. Zur Bewertung der Wiederholbarkeit wurden verschiedene Kombinationen von Replikaten aus Prozesszu- und -abläufen ausgewertet. Sowohl die Ergebnisse der Plausibilitätskontrollen als auch die des realen Prozesses einer Ozonung von vorgereinigtem Flusswasser zeigten eine gute Wiederholbarkeit und lassen demnach auf eine hohe Reliabilität schließen. Diese Arbeit ermöglicht es, die Bewertung von Aufbereitungsprozessen basierend auf der Veränderung aller detektierbarer Signale vorzunehmen und dadurch ein deutlich umfangreicheres Bild der Prozesseffizienz zu erhalten. Besonders in Hinblick auf Transformationsprodukte können durch diese Herangehensweise bestehende Wissenslücken reduziert werden, wenngleich auch hierdurch die Vielfalt der chemischen Stoffe nicht vollständig abgedeckt werden kann.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Anwendbarkeit der entwickelten Strategien in der Realität verdeutlicht. Neben der Priorisierung von Ergebnissen wurde ein Hauptaugenmerk auf die Identifikation erfasster Komponenten gelegt.

Die in dieser Arbeit erarbeiteten Strategien tragen deutlich zur Steigerung der Datenvalidität bei. Die Kombination der LC-HRMS-Analytik mit verlässlichen Auswertestrategien eröffnet eine Vielzahl an Möglichkeiten zur umfassenderen Überwachung von Wasserressourcen und zur Beschreibung von Aufbereitungsprozessen. Die entwickelten Strategien und Validierungskonzepte lassen sich auf andere Forschungsgebiete übertragen.