



Erfassung und Identifizierung
von trinkwassergängigen
Einzelsubstanzen
in Abwässern und im Rhein

- Auszug -
Inhaltsverzeichnis
Aufgabenstellung
Zusammenfassung

ARW/VCI-Forschungsvorhaben

**Erfassung und Identifizierung von
trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in
Abwässern und im Rhein**

Abschlußbericht

Klaus Lindner

Arbeitsgemeinschaft
Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW)
Postfach 10 15 43
50455 Köln

Thomas P. Knepper

ESWE-Institut für Wasserforschung und
Wassertechnologie GmbH
Söhnleinstraße 158
65201 Wiesbaden

Friedhelm Karrenbrock
Ocke Rörden

GEW-Werke Köln AG
Parkgürtel 24
50823 Köln

Heinz-Jürgen Brauch
Frank Thomas Lange
Frank Sacher

DVGW-Technologiezentrum Wasser
Karlsruher Straße 84
76139 Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

1 Aufgabenstellung	1
2 Strukturierung des Forschungsvorhabens	2
2.1 Organisation.....	2
2.1.1 <i>Am Forschungsvorhaben beteiligte Institute und Unternehmen</i>	2
2.1.2 <i>Probenahmetermine</i>	2
2.1.3 <i>Projektgruppe</i>	3
2.1.4 <i>Finanzierung, Laufzeit</i>	3
2.1.5 <i>Zeitplan</i>	3
2.2 Betrieb und Beprobung der Testfilter	4
2.3 Charakterisierung der Abwassermatrices	5
3 Vorarbeiten	8
3.1 Aufteilung der Arbeitsgebiete	8
3.2 Auswahl der Substanzen.....	9
3.3 Fragenbogenaktion	10
4 Entwicklung und Optimierung von Analysenverfahren	15
4.1 Aliphatische Alkohole und Ether.....	15
4.1.1 <i>Die chromatographische Bestimmung aliphatischer Alkohole und Ether...</i>	15
4.1.2 <i>Anreicherung aliphatischer Alkohole und Alkoholether</i>	15
4.1.3 <i>Derivatisierung aliphatischer Alkohole mit Dimethylsulfat</i>	16
4.1.4 <i>Derivatisierung aliphatischer Alkohole mit Phenylisocyanat</i>	18
4.1.5 <i>Derivatisierung aliphatischer Alkohole mit Benzolsulfonsäurechlorid</i>	19
4.1.6 <i>Umsetzung von 1,2-Ethandiol mit Chlorameisensäurehexylester</i>	22
4.2 Aliphatische Amine und Aminoalkohole.....	23
4.2.1 <i>Direkter Nachweis aliphatischer Amine mittels GC/MS</i>	23
4.2.2 <i>Anreicherung aliphatischer Stickstoffverbindungen aus Wasser</i>	23
4.2.3 <i>Umsetzung primärer aliphatischer Amine mit Pentafluorbenzaldehyd</i>	25
4.2.4 <i>Derivatisierung von Ethanolaminen mit Trifluoressigsäureanhydrid und Heptafluorbuttersäureanhydrid</i>	26
4.2.5 <i>GC/MS-Bestimmung von Aminoalkoholen und aliphatischen Aminen nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (Sangers Reagenz)</i>	28

4.2.6 HPLC-Bestimmung von Aminoalkoholen und aliphatischen Aminen nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (Sangers Reagenz).....	31
4.2.7 HPLC-Bestimmung von aliphatischen Aminen nach Derivatisierung mit Dansylchlorid.....	34
4.2.8 GC/MS-Bestimmung primärer und sekundärer aliphatischer Amine nach Derivatisierung mit Benzolsulfonsäurechlorid.....	37
4.2.9 Bestimmung von Urotropin (Hexamethylentetramin)	40
4.3 Aliphatische und aromatische Säuren.....	43
4.3.1 Probenvorbereitung	43
4.3.2 Derivatisierung	44
4.3.3	Mes
<i>sung</i>	46
4.3.4 Ergebnisse.....	48
4.3.5 Analytik von halogenierten aromatischen Carbonsäuren mittels GC/MS...	49
4.3.6 Analytik von Alkylmonocarbonsäuren mittels GC/MS.....	51
4.3.7 Analytik von Alkylmonocarbonsäuren mittels ES/MS.....	52
4.3.8 Analytik von organischen Amino-, Di- und Oligocarbonsäuren	53
4.4 Aromatische Sulfonsäuren	54
4.5 Organische Komplexbildner	58
4.5.1 Bestimmung des synthetischen Komplexbildners β -Alanindiacetat (ADA) mittels GC/NPD bzw. GC/MS.....	58
4.5.2 Versuche zur Bestimmung des synthetischen Komplexbildners Quadrol (N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin) mittels GC/MS.....	60
4.6 Phosphororganische Verbindungen.....	60
4.6.1 Tris(2-chlorethyl)phosphat und Tris(2-chlorpropyl)phosphat.....	60
4.6.2 2-Diethylphosphono-2-ethoxybutan.....	62
4.6.3 Triphenylphosphinoxid.....	63
4.7 Phenylsulfonamide.....	65
4.7.1 Identifizierung von Phenylsulfonamiden aus Industrieabwasser	65
4.7.2 Synthese von Phenylsulfonamiden	70
4.7.3 Anreicherung von verschiedenen Phenylsulfonamiden aus Wasser.....	71
5 Anwendung der Analysenverfahren auf Industrieabwässer	73
5.1 Aliphatische Alkohole und Ether.....	73
5.2 Aliphatische Amine und Aminoalkohole.....	74

5.3 Aliphatische und aromatische Säuren.....	82
5.3.1 Aliphatische Amino-, Mono- und Dicarbonsäuren	82
5.3.2 Halogenierte Alkancarbonsäuren	83
5.3.3 Halogenierte aromatische Carbonsäuren.....	83
5.3.4 Mehrfunktionelle Carbonsäuren.....	92
5.4 Aromatische Sulfonsäuren	94
5.5 Organische Komplexbildner	101
5.6 Phosphororganische Verbindungen.....	103
5.6.1 Tris(2-chlorethyl)phosphat und Tris(2-chlorpropyl)phosphat.....	103
5.6.2 Diethylphosphono-2-ethoxybutan.....	104
5.6.3 Triphenylphosphinoxid.....	105
5.7 Sulfonamide	106
5.8 GC/MS-Screening.....	111
5.9 Spezielle instrumentelle Techniken.....	112
6 Bewertung des Verhaltens von Einzelsubstanzen im Testfilter	119
7 Anwendung der Analysenverfahren auf Oberflächengewässer und Uferfiltrate und Bewertung der Ergebnisse.....	125
7.1 Probenahme und Probenvorbereitung.....	125
7.2 Bestimmung von aliphatischen Aminen in Main und Rhein.....	125
7.3 Bestimmung von aliphatischen und aromatischen Säuren in Rhein und Main	127
7.4 Bestimmung von aromatischen Sulfonaten im Rhein	128
7.5 Bestimmung von organischen Komplexbildnern im Rhein.....	130
7.6 Bestimmung von phosphororganischen Verbindungen in Rhein und Main....	131
7.6.1 TCEP	131
7.6.2 TCPP	133
7.6.3 Triphenylphosphinoxid (TPPO).....	135
7.7 Verbreitung von N-Methyl-N-alkancarbonsäurephenylsulfonamiden in Oberflächengewässern.....	135
7.8 Bestimmung von beim GC/MS-Screening auffälligen Substanzen in Rhein und Main.....	137

7.9 Vorkommen der untersuchten Substanzen im Uferfiltrat	139
7.10 Bewertung	141
8 Überprüfung der Trinkwasserrelevanz.....	143
9 Auswirkungen des Forschungsvorhabens	146
9.1 BASF AG	146
9.2 Bayer AG.....	146
9.3 Hoechst AG	146
9.4 ARW-Laboratorien	147
10 Zusammenfassung und Ausblick	148
10.1 Fruchtbare Zusammenarbeit	148
10.2 Fortschritte in der Analytik.....	148
10.3 Holzwege und Sackgassen.....	149
10.4 Die abwasserrelevanten Substanzen.....	149
...aus der Produktion.....	149
...aus der Vermischung von Teilabwasserströmen	149
...als Metaboliten.....	150
10.5 Nebenprodukte	150
10.6 Ausbluten der Testfilter.....	150
10.7 Trinkwasserrelevanz als Stoffeigenschaft.....	151
10.8 Bevorstehende Aufgaben.....	151
10.9 Ausblick.....	151
11 Anhang.....	155

1 Aufgabenstellung

Die mit Testfilteruntersuchungen möglich gewordene Unterscheidung zwischen wasserwerks- und trinkwasserrelevanten Verbindungen bezog sich auf entsprechende Fraktionen von Summen- und Gruppenparametern wie DOC und AOX. Als wasserwerksrelevant werden solche Stoffe bezeichnet, die im natürlichen Wasserkreislauf nicht hinreichend biologisch abgebaut werden und deshalb bis in die Brunnen der Wasserwerke vordringen können. Stoffe, die darüber hinaus auch nicht durch die Aktivkohlefilteranlagen der Wasserwerke aus dem Wasser entfernt werden und folglich bis in das Trinkwasser durchtreten können, sind trinkwasserrelevant.

Diese Charakterisierung von Abwassereinleitungen aus der Sicht der Trinkwasserversorgung war ein Ergebnis eines von 1981 bis 1985 vom Bundesminister für Forschung und Technologie geförderten Forschungsvorhabens, das auf Anregung der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V. (ARW) und in Abstimmung mit dem Verband der Chemischen Industrie (VCI) von der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe in Zusammenarbeit mit der BASF AG, Bayer AG, Ciba-Geigy AG, Dynamit Nobel AG, Hoechst AG und E. Merck durchgeführt worden war. Weitere Forschungsvorhaben beschäftigten sich in den nachfolgenden Jahren mit Testfilteruntersuchungen an Rheinwasser und Uferfiltrat.

Aus welchen Einzelsubstanzen setzt sich nun aber der trinkwasserrelevante Anteil eines Abwassers zusammen? Eine Antwort auf diese Frage interessiert Einleiter und Wasserversorger als Nutzer des Rheins gleichermaßen. ARW und VCI vereinbarten deshalb im Februar 1993, in Form eines Kooperationsmodells mit einem gemeinsamen neuen Forschungsvorhaben Schwerpunkte der Gewässerreinigung zu definieren und zu erkennen und hierbei insbesondere das Interesse auf trinkwassergängige Substanzen und deren analytische Erfassung zu richten.

Ziel des Forschungsvorhabens zur Erfassung und Identifizierung von trinkwassergängigen Einzelsubstanzen in Abwässern und im Rhein war es, mit Hilfe neu zu entwickelnder Methoden durch Untersuchung von Kläranlagen- und Testfilterabläufen Substanzen zu identifizieren, die möglicherweise als trinkwasserrelevant einzustufen sind. Hierzu mußten zunächst Anreicherungsverfahren für polare, wasserlösliche Spurenstoffe weiterentwickelt und optimiert und geeignete Derivatisierungsverfahren für GC und HPLC erprobt werden. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung sollten dann beispielsweise mit Hilfe von GC/MS- und HPLC-Techniken erfolgen. Die neuen Methoden waren sodann an den Testfilterzu- und -abläufen der beteiligten Industriebetriebe zu erproben und schließlich nach Optimierung und Verfeinerung für Untersuchungen an Rheinwasser und Uferfiltrat einzusetzen.

10 Zusammenfassung

10.1 Fruchtbare Zusammenarbeit

Die beteiligten Industriebetriebe stellten den Laboratorien alle für die Forschungsarbeiten erforderlichen Proben der Zu- und Abläufe der Testfilter zur Verfügung. Darüber hinaus fand ein reger Informationsaustausch zwischen Industrie und ARW-Laboratorien statt. Die erforderlichen Referenzsubstanzen wurden seitens der Industrie - soweit vorhanden - kurzfristig und unbürokratisch zur Verfügung gestellt. Die drei Forschungslaboratorien führten die analytischen Entwicklungsarbeiten fort und erprobten die Verfahren, soweit bisher möglich, an den zur Verfügung gestellten Abwasserproben.

10.2 Fortschritte in der Analytik

Einige dieser Verfahren konnten verbessert und so verändert werden, daß mit ihrer Hilfe nun weitere Substanzen erfaßt werden können. So konnte beispielsweise eine Reihe sehr polarer Carbonsäuren in das zur Bestimmung organischer Komplexbildner entwickelte Verfahren integriert werden. Die Analytik der organischen Komplexbildner wurde durch β -Alanindiacetat erweitert.

Für die Bestimmung aliphatischer Amine hat sich die Derivatisierung mit Benzolsulfonsäurechlorid oder 2,4-Dinitrofluorbenzol (Sangers-Reagenz) direkt in der Wasserphase bewährt. Neben der HPLC-Methode, die hinsichtlich der Erfassung von niedermolekularen und zyklischen Aminen verbessert werden konnte, stehen nunmehr auch zwei vielversprechende und empfindliche GC/MS-Methode zur Bestimmung aliphatischer Amine zur Verfügung. Einige Etheralkohole lassen sich inzwischen mit zufriedenstellenden Nachweisgrenzen durch Headspace-GC nach Derivatisierung nachweisen.

Gelegentlich konnte von den Forschungsinstituten auf spezielle instrumentelle Analyseverfahren zurückgegriffen werden, die bisher wenig verbreitet sind und für Routineuntersuchungen nicht verwendet werden. So wurden beispielsweise einige Abwasserproben mit der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) untersucht. Die erhaltenen Spektren sind allerdings bisher nur schwierig interpretierbar, eine Vortrennung über HPLC erscheint notwendig. Mit Hilfe eines Atomemissionsdetektors (AED) konnten Hinweise auf die Elementzusammensetzung abwasserrelevanter Verbindungen erhalten und damit die Interpretationen bisher unbekannter Massenspektren erleichtert werden.

10.3 Holzwege und Sackgassen

Allerdings zeigte sich auch, daß der polare Charakter der Zielmoleküle und die komplexe Zusammensetzung der Abwasserproben mit ihrer schwierigen Begleitmatrix der Analytik Grenzen setzen. Einige neu entwickelte Derivatisierungsverfahren, die mit Reinsubstanzen zunächst ermutigende Ergebnisse zeigten, ließen sich an Abwasserproben nicht verwirklichen. So erwies sich die Derivatisierung von Carbonsäuren mit Chlorameisensäuremethylester als wenig erfolgversprechend. Die Bestimmung von Aminoalkoholen durch Derivatisierung mit Trifluoracethanhydrid zeigte eine unzureichende Empfindlichkeit. Die Umsetzung von Alkoholen mit Phenylisocyanat verlief uneinheitlich. Eine Festphasenextraktion von Aminen aus wäßriger Lösung erscheint aufgrund der geringen Wiederfindung nicht möglich. Versuche zur Anreicherung von Aminen durch Eindampfen angesäuerter wäßriger Lösungen schlugen ebenfalls fehl.

10.4 Die abwasserrelevanten Substanzen...

Die Zahl der identifizierten Substanzen hat über die Laufzeit des Forschungsvorhabens deutlich zugenommen. Die Liste dieser abwasserrelevanten, zum Teil sehr polaren Substanzen, enthält inzwischen sehr unterschiedliche Stoffgruppen. Es finden sich dort unter anderem Amine und Aniline, Aminocarbonsäuren, Sulfonate, Sulfonamide, organische Phosphorverbindungen und halogenierte Carbonsäuren.

...aus der Produktion

Einige der neu identifizierten Verbindungen verdienen besondere Beachtung. So konnten im Abwasser eines Betriebes recht hohe Konzentrationen des Ammoniak/Formaldehyd-Kondensationsproduktes Hexamethylentetramin (Urotropin) nachgewiesen werden. Diese offenbar in recht großen Mengen produzierte Verbindung wird im Testfilter praktisch nicht abgebaut.

... als Metaboliten und Nebenprodukte

Außer den Produkten der chemischen Industrie können in den Kläranlagenabläufen auch Metaboliten und unerwartete Nebenprodukte chemischer Synthesen auftreten. So wurden in den Proben eines Betriebes in relativ hohen Konzentrationen die Sulfonamide N-Phenylsulfonylsarkosin und N-Methylbenzolsulfonamid gefunden. Beide Verbindungen werden jedoch industriell nicht hergestellt oder eingesetzt. Es gibt Hinweise, daß es sich bei diesen Verbindungen möglicherweise um Abbauprodukte handelt, die erst in der Kläranlage aus länger-kettigen Sulfonamiden

entstehen. Der im Abwasser eines anderen Betriebes in hohen Konzentrationen auftretende Phosphonatester 2-Diethylphosphono-2-ethoxybutan erwies sich dagegen als unerwünschtes Nebenprodukt einer chemischen Synthese. Durch Änderung der Produktionsbedingungen könnte der Anfall dieser Substanz in Zukunft vermieden werden.

10.5 Die Probleme der Nebenprodukte

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung solcher Metaboliten und Nebenprodukte ist besonders schwierig, da für diese Substanzen in der Regel kein Referenzmaterial verfügbar ist. So mußten die erwähnten Sulfonamide zunächst im Labor präparativ hergestellt werden. Während die Produkte der chemischen Industrie in der Regel hinsichtlich ihrer Toxizität, ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften und ihres Umweltverhaltens gut untersucht sind, fehlen entsprechende Angaben für Abbauprodukte und Nebenprodukte oft vollständig. Daher sollte dem Auftreten solcher Substanzen in den Abwässern verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Dabei wäre es hilfreich, wenn auch die Kläranlagenzuläufe fallweise in die Untersuchungen einbezogen werden könnten. Dies würde die Identifizierung von Abbauprodukten erleichtern.

10.6 Ausbluten der Testfilter

Einige der in Tabelle 10.1 aufgeführten abwasserrelevanten Substanzen werden offenbar von den Testfiltern nicht nur durch biologischen Abbau sondern auch durch Sorption entfernt. Bei sinkender Einlaufkonzentration werden diese Substanzen im Auslauf des Testfilters noch über längere Zeit gefunden. Durch Desorption kommt es zu einem langanhaltenden "Ausbluten" der Filtersäule. Besonders deutlich wird dieser Effekt am Beispiel des 1,5-Naphthalindisulfonats, das im Auslauf eines Testfilters in relativ hohen Konzentrationen noch nachweisbar ist, obwohl das Sulfonat bereits seit mehreren Jahren nicht mehr hergestellt und im Testfilterzulauf nicht mehr vorhanden war. Dieses „Leakage-Verhalten“ der Testfilter konnte mit den bislang zur Überprüfung der Entnahmewirksamkeit angewendeten summarischen Methoden, wie DOC und UV, naturgemäß nicht beobachtet werden. Es ist davon auszugehen, daß für manche Einzelsubstanzen neben dem biologischen Abbau die Sorption auf der Filtersäule eine entscheidende Rolle spielt und sich daher neue Fragen der Wasserwerksrelevanz dieser Substanzen ergeben.

10.7 Trinkwasserrelevanz als Stoffeigenschaft

Nach dem Sontheimerschen Konzept der Testfiltersäule wird die Trinkwasserrelevanz von Abwässern durch Adsorptionsanalyse der nach dem Testfilter verbleibenden nicht abbaubaren organischen Stoffen bestimmt. Die an den Testfilterabläufen aufgenommenen Adsorptionsisothermen wurden stets mit den Summenparametern UV, DOC und AOX bestimmt. Die so ermittelten K-Werte der Freundlich-Isothermen erlaubten es, den Anteil schlecht adsorbierbarer, also trinkwasserrelevanter Substanzen zu bestimmen. Diese summarischen K-Werte erscheinen jedoch zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens von Einzelsubstanzen als nicht geeignet.

Die Adsorptionseigenschaften ausgewählter abwasserrelevanter Substanzen aus Tabelle 10.1 (*ist im Textauszug nicht enthalten*) wurden bestimmt und durch Vergleich der erhaltenen Daten mit bekanntermaßen trinkwasserrelevanten Stoffen eine Klassifizierung vorgenommen. Als solche Standardsubstanzen für die Trinkwasserrelevanz bieten sich beispielsweise EDTA oder auch Diaceton-L-Sorbose an, zwei Verbindungen, die in relativ hohen Konzentrationen im Uferfiltrat und auch im Trinkwasser der Rheinwasserwerke anzutreffen sind. Durch diese Vorgehensweise soll es ermöglicht werden, für organische Einzelverbindungen die Trinkwasserrelevanz als Stoffeigenschaft neu zu definieren.

10.8 Bevorstehende Aufgaben

Zum Ende des Forschungsvorhabens wurde verstärkt der Verbleib der bislang identifizierten polaren Substanzen im Rhein und Uferfiltrat untersucht werden. Zusammen mit den Untersuchungsergebnissen zur Adsorbierbarkeit wird sich damit die Frage beantworten lassen, inwieweit die bisher aufgefundenen polaren Stoffe für die Trinkwasserversorgung von Bedeutung sind.

10.9 Ausblick

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens haben Fragen offen gelassen. So war es nicht möglich, für die Vielzahl der analysierbaren Stoffe abschließende Untersuchungen auf ihre Trinkwasserrelevanz durchzuführen. Die erstmalig in größerem Umfang angewendeten Einzelstoffuntersuchungen im Zu- und Ablauf von Testfiltern und das dabei festgestellte Leakage-Verhalten haben gezeigt, daß schon die Feststellung der Wasserwerksrelevanz differenzierter zu betrachten ist als dies bisher für Summenparameter der Fall war. Darüber hinaus stellen sich alle gängigen Fragen zur Stoffbeschaffenheit. Schließlich ist es die Besonderheit der jetzt erst

analytisch erfaßbaren Stoffe, daß diese völlig unbekannt und noch nirgends beschrieben sind. Hinzu kommen Stoffe, die trotz Anwendung gängiger spektroskopischer Techniken bisher noch nicht identifiziert werden konnten.

Angesichts der vielen offenen Fragen ist es verfrüht, darüber zu spekulieren, ob die zu erwartenden Erkenntnisse eine Gefährdung des Trinkwassers befürchten lassen. Um eben dieser Unsicherheit entgegenzutreten, sind weitere Forschungsarbeiten unabdingbar.