

Indikatorparameter für die 4. Reinigungsstufe

ANALYTIK

Dr. rer.nat. Bertram Kuch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Arbeitsbereich Hydrobiologie und Organische Spurenanalytik
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 65443 / Fax: 0711 685 55444
E-Mail: bertram.kuch@iswa.uni-stuttgart.de

SPURENSTOFFLISTE A – VERGLEICHSKONTROLLEN VORKOMMEN IN KOMMUNALEM ABWASSER

Pharmaka	Ibuprofen	■	Korrosions- schutz	1H-Benzotriazol	■	
	Diclofenac	■		Σ Tolytriazole	■	
	Metoprolol	■		Komplexbildner	EDTA	■
	Carbamazepin	■			NTA	■
	DHH	■			DPTA	■
Sulfamethoxazol	■	Kunstharz etc.	Melamin	■?		
RKM	Amidotrizoesäure		■	PFT	PFBA	■
	Iohexol	■	PFOA		■	
	Iopamidol	■	PFBS		■	
	Iopromid	■	PFOS		■	
Estrogene	17α-Ethinylestradiol	■	Synth. Duftstoffe	AHTN	■	
	17β-Estradiol	■		HHCB	■	
	Estron	■	P-FSM	TCEP	■	
Pestizide	Carbendazim	■		TCPP	■	
	Mecoprop	■	Synth. Süßstoff	Acesulfam	■	
	DEET	■				
	Terbutryn	■				

■ konstant ■ episodisch, periodisch

RKM (Röntgenkontrastmittel): Auftreten kann von Einwohnerwerten abhängen !

Universität Stuttgart

ELIMINATION IM KONVENTIONELLEN KLÄRPROZESS

Pharmaka	Ibuprofen		Korrosions- schutz	1H-Benzotriazol	
	Diclofenac			∑ Tolyltriazole	
	Metoprolol		Komplexbildner	EDTA	
	Carbamazepin			NTA	
	DHH			DPTA	
RKM	Amidotrizoensäure		Kunsthaz etc.	Melamin	
	Iohexol				
	Iopamidol		PFT	PFBA	
	Iopromid			PFOA	
Estrogene	17α-Ethinylestradiol		Synth. Duftstoffe	AHTN	
	17β-Estradiol			HHCB	
	Estron				
Pestizide	Carbendazim		P-FSM	TCEP	
	Mecoprop			T CPP	
	DEET		Synth. Süßstoff	Acesulfam	
	Terbutryn				

gute Elimination
 geringe Elimination
 Mittlere Elimination

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015

2

Universität Stuttgart

ELIMINATION IM KONVENTIONELLEN KLÄRPROZESS

MECHANISMUS

Pharmaka	Ibuprofen	←	→
Estrogene	17α-Ethinylestradiol	←	→
	17β-Estradiol Estron	←	→
Pestizide	Terbutryn	←	→
Synth. Duftstoffe	AHTN	←	→
	HHCB	←	→

BIOL. ABBAU

SORPTION

Sorptions-tendenz pH-abhängig

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015



3

Universität Stuttgart

LAGERUNGSSTABILITÄT

Pharmaka	Ibuprofen	stabil	Korrosions- schutz	1H-Benzotriazol	stabil
	Diclofenac	stabil		Σ Tolyltriazole	stabil
	Metoprolol	stabil	Komplexbildner	EDTA	stabil
	Carbamazepin	stabil		NTA	stabil
	DHH	mögl. Verluste		DPTA	stabil
	Sulfamethoxazol	stabil			
RKM	Amidotrizoensäure	stabil	Kunstharz etc.	Melamin	mögl. Verluste
	Iohexol	stabil	PFT	PFBA	stabil
	Iopamidol	stabil		PFOA	stabil
	Iopromid	stabil		PFBS	stabil
	Iopremol	stabil		PFOS	stabil
Estrogene	17a-Ethinylestradiol	mögl. Verluste	Synth. Duftstoffe	AHTN	problematisch
	17β-Estradiol	problematisch		HHCB	problematisch
	Estron	problematisch	P-FSM	TCEP	stabil
Pestizide	Carbendazim	mögl. Verluste		TCPP	stabil
	Mecoprop	stabil	Synth. Süßstoff	Acesulfam	stabil
	DEET	stabil			
	Terbutryn	stabil			

stabil
 problematisch
 mögl. Verluste

 Baden-Württemberg

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015

4



Universität Stuttgart

LAGERUNGSSTABILITÄT

Estrogene	17a-Ethinylestradiol	← BIOL. ABBAU
	17β-Estradiol	
	Estron	
Synth. Duftstoffe	AHTN	← BIOL. ABBAU
	HHCB	

Bei Lagerung von Proben mit Partikelgehalt ebenfalls sorptive Prozesse

Vermeiden von Stabilisierung (z.B. Ansäuern etc.)

 Baden-Württemberg

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015

5

MÖGLICHE BEEINFLUSSUNG DURCH FILTRATION

Pharmaka	Ibuprofen	Kein Einfluss	Korrosions-schutz	1H-Benzotriazol	Kein Einfluss	
	Diclofenac	Kein Einfluss		Σ Tolytriazole	Kein Einfluss	
	Metoprolol	Kein Einfluss		Komplexbildner	EDTA	Kein Einfluss
	Carbamazepin	Kein Einfluss			NTA	Kein Einfluss
	DHH	Kein Einfluss			DPTA	Kein Einfluss
Sulfamethoxazol	Kein Einfluss					
RKM	Amidotrizoensäure	Kein Einfluss	Kunstharz etc.	Melamin	?	
	Iohexol	Kein Einfluss	PFT	PFBA	Geringer Einfluss	
	Iopamidol	Kein Einfluss		PFOA	Geringer Einfluss	
	Iopromid	Kein Einfluss		PFBS	Geringer Einfluss	
	Iopremol	Kein Einfluss		PFOS	Geringer Einfluss	
Estrogene	17a-Ethinylestradiol	Geringer Einfluss	Synth. Duftstoffe	AHTN	Verluste	
	17β-Estradiol	Geringer Einfluss		HHCB	Verluste	
	Estron	Geringer Einfluss				
Pestizide	Carbendazim	Kein Einfluss	P-FSM	TCEP	Geringer Einfluss	
	Mecoprop	Kein Einfluss		T CPP	Geringer Einfluss	
	DEET	Geringer Einfluss				
	Terbutryn	Kein Einfluss	Synth. Süßstoff	Acesulfam	Kein Einfluss	

Kein Einfluss Geringer Einfluss Verluste



6

B. Kuch, Indikatorensubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015

ANALYSENMETHODEN

		LC/MS/MS	GC/MS			LC/MS/MS	GC/MS	
Pharmaka	Ibuprofen	geeignet	geeignet	Korrosions-schutz	1H-Benzotriazol	geeignet	ungeeignet	
	Diclofenac	geeignet	ungeeignet		Σ Tolytriazole	geeignet	ungeeignet	
	Metoprolol	geeignet	ungeeignet		Komplexbildner	EDTA	geeignet	ungeeignet
	Carbamazepin	geeignet	ungeeignet			NTA	geeignet	ungeeignet
	DHH	geeignet	ungeeignet			DPTA	geeignet	ungeeignet
Sulfamethoxazol	geeignet	ungeeignet						
RKM	Amidotrizoensäure	geeignet	ungeeignet	Kunstharz etc.	Melamin	geeignet	ungeeignet	
	Iohexol	geeignet	ungeeignet	PFT	PFBA	geeignet	ungeeignet	
	Iopamidol	geeignet	ungeeignet		PFOA	geeignet	ungeeignet	
	Iopromid	geeignet	ungeeignet		PFBS	geeignet	ungeeignet	
	Iopremol	geeignet	ungeeignet		PFOS	geeignet	ungeeignet	
Estrogene	17a-Ethinylestradiol	geeignet	geeignet	Synth. Duftstoffe	AHTN	ungeeignet	geeignet	
	17β-Estradiol	geeignet	geeignet		HHCB	ungeeignet	geeignet	
	Estron	geeignet	geeignet					
Pestizide	Carbendazim	geeignet	ungeeignet	P-FSM	TCEP	ungeeignet	geeignet	
	Mecoprop	geeignet	ungeeignet		T CPP	ungeeignet	geeignet	
	DEET	geeignet	geeignet					
	Terbutryn	geeignet	geeignet	Synth. Süßstoff	Acesulfam	geeignet	ungeeignet	

geeignet ungeeignet

GC: Anreicherung und ggfs. Derivatisierung
 LC: Anreicherung empfehlenswert (BG und Matrixeffekte)



7

B. Kuch, Indikatorensubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015



MÖGLICHE BEEINFLUSSUNG DURCH LABORHINTERGRUNDWERTE/KONTAMINATIONEN

Pharmaka	Ibuprofen	keine	Korrosions-schutz	1H-Benzotriazol	keine	
	Diclofenac	keine		∑ Tolytriazole	keine	
	Metoprolol	keine		Komplexbildner	EDTA	gering
	Carbamazepin	keine			NTA	gering
	DHH	keine			DPTA	gering
Sulfamethoxazol	keine	Kunstharz etc.	Melamin	?		
RKM	Amidotrizoensäure		keine	PFT	PFBA	hoch
	Iohexol	keine	PFOA		hoch	
	Iopamidol	keine	PFBS		hoch	
	Iopromid	keine	PFOS		hoch	
Estrogene	17α-Ethinylestradiol	keine	Synth. Duftstoffe	AHTN	hoch	
	17β-Estradiol	keine		HHCB	hoch	
	Estron	keine	P-FSM	TCEP	hoch	
Pestizide	Carbendazim	keine		T CPP	hoch	
	Mecoprop	keine	Synth. Süßstoff	Acesulfam	keine	
	DEET	gering				
Terbutryn	keine					

Blindwertproblematik keine gering hoch

8

B. Kuch, Indikatormaterialien – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015



BESTIMMUNGSGRENZEN – SPURENSTOFFLISTE A

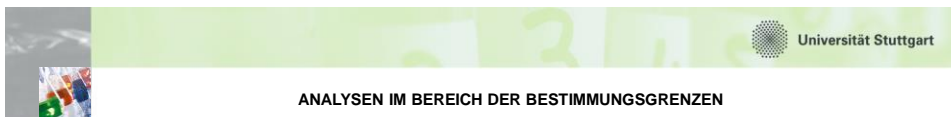
WERTE GELTEN FÜR KA-ABLAUF

		BG in ng/L			BG in ng/L	
Pharmaka	Ibuprofen	25	Korrosions-schutz	1H-Benzotriazol	50	
	Diclofenac	25		∑ Tolytriazole	50	
	Metoprolol	25		Komplexbildner	EDTA	1000
	Carbamazepin	25			NTA	1000
	DHH	25			DPTA	1000
Sulfamethoxazol	25	Kunstharz etc.	Melamin	100		
RKM	Amidotrizoensäure		50	PFT	PFBA	5
	Iohexol	50	PFOA		5	
	Iopamidol	50	PFBS		5	
	Iopromid	50	PFOS		5	
Estrogene	17α-Ethinylestradiol	0,1	Synth. Duftstoffe	AHTN	25	
	17β-Estradiol	0,1		HHCB	25	
	Estron	0,1	P-FSM	TCEP	50	
Pestizide	Carbendazim	25		T CPP	50	
	Mecoprop	25	Synth. Süßstoff	Acesulfam	100	
	DEET	25				
Terbutryn	25					

9

B. Kuch, Indikatormaterialien – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015



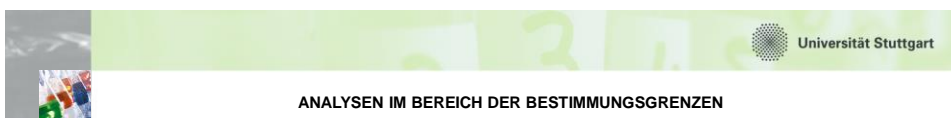


		KA-Zulauf	KA-Ablauf			KA-Zulauf	KA-Ablauf
Pharmaka	Ibuprofen			Kunstharz etc.	Melamin	?	?
	Diclofenac						
	Metoprolol			PFT	PFBA		
	Carbamazepin				PFOA		
	DHH				PFBS		
	Sulfamethoxazol				PFOS		
Estrogene	17 α -Ethinylestradiol			Synth. Duftstoffe	AHTN		
	17 β -Estradiol				HHCB		
	Estron						
Korrosions- schutz	1H-Benzotriazol			P-FSM	TCEP		
	Σ Tolytriazole				TCPP		
Komplexbildner	EDTA			Synth. Süßstoff	Acesulfam		
	NTA						
	DPTA						

>>> BG Bereich BG

10

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015



RKM (Röntgenkontrastmittel): Konzentrationsschwankungen, „Stoßbelastungen“

RKM	Amidotrizoesäure
	Iohexol
	Iopamidol
	Iopromid
	Iopremol

Pestizide: Periodische und episodische Schwankungen

Pestizide	Carbendazim
	Mecoprop
	DEET
	Terbutryn

Auftreten von Konzentrationen im Bereich und unterhalb der Bestimmungsgrenze zu erwarten

11

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015





SPURENSTOFFLISTE B – „BEWERTUNG VON AKTIVKOHLE“

Pharmaka	Ibuprofen	unproblematisch
	Diclofenac	teilw. problematisch
	Metoprolol	unproblematisch
	Carbamazepin	unproblematisch
	Sulfamethoxazol	unproblematisch
RKM	Amidotrizoesäure	teilw. problematisch
	Iohexol	teilw. problematisch
	Iopamidol	teilw. problematisch
	Iopromid	teilw. problematisch
	Iopremol	teilw. problematisch
Korrosionsschutz	1H-Benzotriazol	unproblematisch

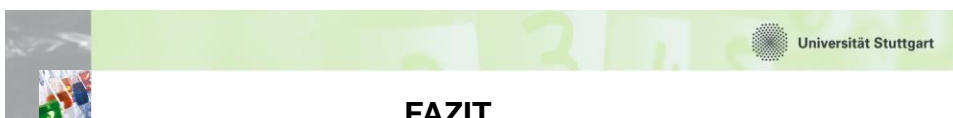
unproblematisch
 teilw. problematisch

ANALYTIK: LC/MSMS

Unproblematische Parameter im Konzentrationsbereich 0,2 - > 10 µg/L

12

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015



FAZIT

Hohe Anforderungen bei der Spurenstoffliste A (Vergleichskontrollen)

- Teilweise niedrige Bestimmungsgrenzen gefordert
- Komplexe Matrices (z.B. Kläranlagenzulauf)
- Mehrere Analysenverfahren für die analytische Abarbeitung der Liste A

Liste B (Bewertung von Aktivkohle)

- LC-Parameter in gut messbaren Konzentrationsbereichen

Allgemeine Anwendung der Listen A und B zur Bewertung von Verfahren**Bewertung beruht auf prozentualen Entnahmeleistungen**

Dies bedeutet für die Analytik:

Hohe Anforderungen an die Präzision der Messungen

13

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015





Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit !

B. Kuch, Indikatorsubstanzen – Analytik; AQS-Jahrestagung 2014/2015