

ANFORDERUNGEN AN DIE ANALYTIK VON PRIORITÄREN STOFFEN IM KOMMUNALEN ABWASSER

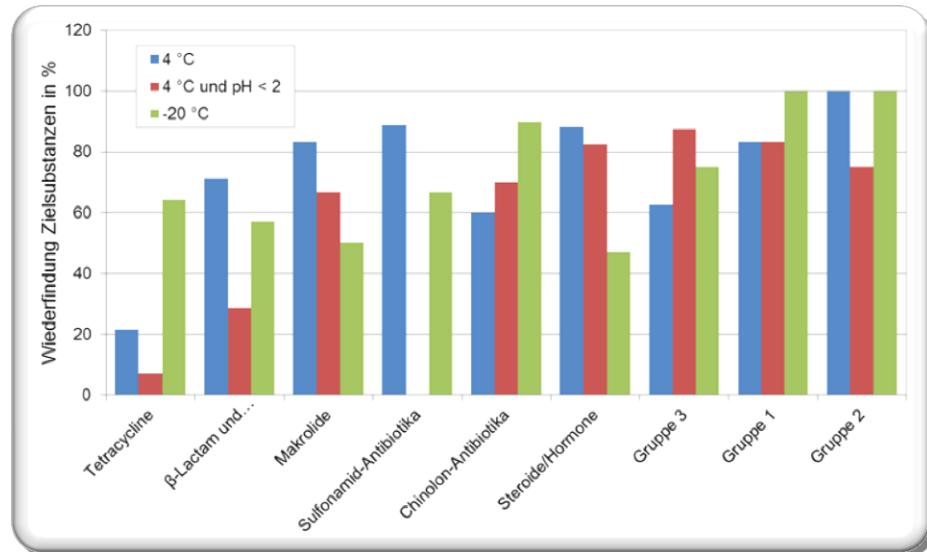
DBU, 24. März 2015

Frank Sacher und Astrid Thoma



ANFORDERUNGEN (1)

- **Biologisch aktive Proben**
→ Stabilisierung?



- **Inhomogene Proben**
→ Repräsentativität?
→ Untersuchungsziel?

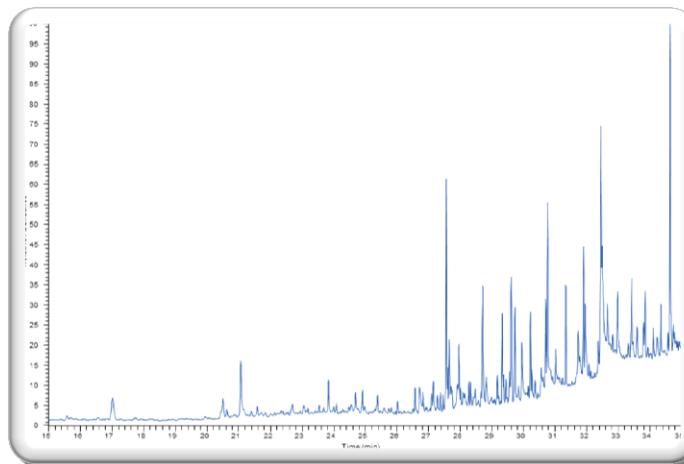


ANFORDERUNGEN (2)

- **Hohe Matrixbelastung**

→ Störungen bei

- Anreicherung
- Chromatographie
- Detektion



- **Niedrige Umweltqualitätsnormen**

Umweltqualitätsnormen

→ niedrige Bestimmungsgrenzen

Parameter	UQN ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{soll} ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Cadmium	0,08	0,024
Quecksilber	0,05	0,015
PBDE	0,0005	0,00015
Endosulfan	0,005	0,0015
Benzo[g,h,i]perlylen	0,002	0,0006
Tributylzinn	0,0002	0,00006
Heptachlor(epoxid)	0,0000002	0,00000006
PFOS	0,00065	0,0002

STOFFKONZENTRATIONEN

Symbol	Name	Wert		
d	Dezi	10^{-1}	0,1	Zehntel
c	Zenti	10^{-2}	0,01	Hundertstel
m	Milli	10^{-3}	0,001	Tausendstel
μ	Mikro	10^{-6}	0,000.001	Millionstel
n	Nano	10^{-9}	0,000.000.001	Milliardstel
p	Piko	10^{-12}	0,000.000.000.001	Billionstel
f	Femto	10^{-15}	0,000.000.000.000.001	Billiardstel
a	Atto	10^{-18}	0,000.000.000.000.000.001	Trillionstel
z	Zepto	10^{-21}	0,000.000.000.000.000.000.001	Trilliardstel
y	Yokto	10^{-24}	0,000.000.000.000.000.000.000.001	Quadrillionstel

BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR ZIELVERBINDUNGEN

Parameter	UQN ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{WRRL} ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{Projekt} ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Cadmium	0,08	0,024	0,002
Quecksilber	0,07	0,021	0,001
Nickel	4	1,2	1
Blei	1,2	0,36	0,10
DEHP	1,3	0,39	0,10
PBDE	0,14	0,042	0,0001
Diuron	0,2	0,06	0,010
Isoproturon	0,3	0,09	0,010
Atrazin	0,6	0,18	0,010
tert.-Oktylphenol	0,1	0,03	0,025
4-iso-Nonylphenol	0,3	0,09	0,050
Pentachlorphenol	0,4	0,12	0,10
Trichlormethan	2,5	0,75	0,1
Tributylzinn	0,0002	0,00006	0,00005

Parameter	UQN ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{WRRL} ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{Projekt} ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Endosulfan Summe	0,005	0,0015	0,001
Hexachlorbutadien	0,6	0,18	0,005
Hexachlorbenzol	0,05	0,015	0,002
α -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
β -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
γ -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
δ -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
Anthracen	0,1	0,03	0,001
Fluoranthen	0,0063	0,0019	0,001
Benzo[b]fluoranthen	0,017	0,0051	0,001
Benzo[k]fluoranthen	0,017	0,0051	0,001
Benzo[a]pyren	0,00017	0,00004	0,0005
Indeno[1,2,3-cd]pyren	-	-	0,0005
Benzo[g,h,i]perlylen	0,0082	0,0025	0,0005

BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR ZIELVERBINDUNGEN

Parameter	UQN ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{WRRL} ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{Projekt} ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Cadmium	0,08	0,024	0,002
Quecksilber	0,07	0,021	0,001
Nickel	4	1,2	1
Blei	1,2	0,36	0,10
DEHP	1,3	0,39	0,10
PBDE	0,14	0,042	0,0001
Diuron	0,2	0,06	0,010
Isoproturon	0,3	0,09	0,010
Atrazin	0,6	0,18	0,010
tert.-Oktylphenol	0,1	0,03	0,025
4-iso-Nonylphenol	0,3	0,09	0,050
Pentachlorphenol	0,4	0,12	0,10
Trichlormethan	2,5	0,75	0,1
Tributylzinn	0,0002	0,00006	0,00005

Parameter	UQN ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{WRRL} ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BG _{Projekt} ($\mu\text{g}/\text{L}$)
Endosulfan Summe	0,005	0,0015	0,001
Hexachlorbutadien	0,6	0,18	0,005
Hexachlorbenzol	0,05	0,015	0,002
α -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
β -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
γ -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
δ -Hexachlorcyclohexan	0,02	0,006	0,002
Anthracen	0,1	0,03	0,001
Fluoranthen	0,0063	0,0019	0,001
Benzo[b]fluoranthen	0,017	0,0051	0,001
Benzo[k]fluoranthen	0,017	0,0051	0,001
Benzo[a]pyren	0,00017	0,00004	0,0005
Indeno[1,2,3-cd]pyren	-	-	0,0005
Benzo[g,h,i]perlen	0,0082	0,0025	0,0005

LÖSUNGSANSÄTZE – STABILISIERUNG

- Zusatz von chemischen Stabilisierungsreagenzien
 - Quecksilber
 - Salzsäure/Schwefelsäure
 - Natriumazid
- Kühlen
- Einfrieren
- sofortige Analyse

PROBENSTABILISIERUNG (1)

- Braunglasflaschen
- 28-35 Tage Lagerzeit
- Oberflächenwasser
- vollständiger Abbau der Hormone bei 4°C und 25 °C, teilweiser Abbau bei -20 °C
- pH-Abhängigkeit für Sulfamethoxazol, Iopromid, Diclofenac
- Meprobamat, TCEP, Sulfamethoxazol und Carbamazepin mit Wiederfindungen < 85% bei -20 °C
- **4 °C und Natriumazid als optimale Kombination**

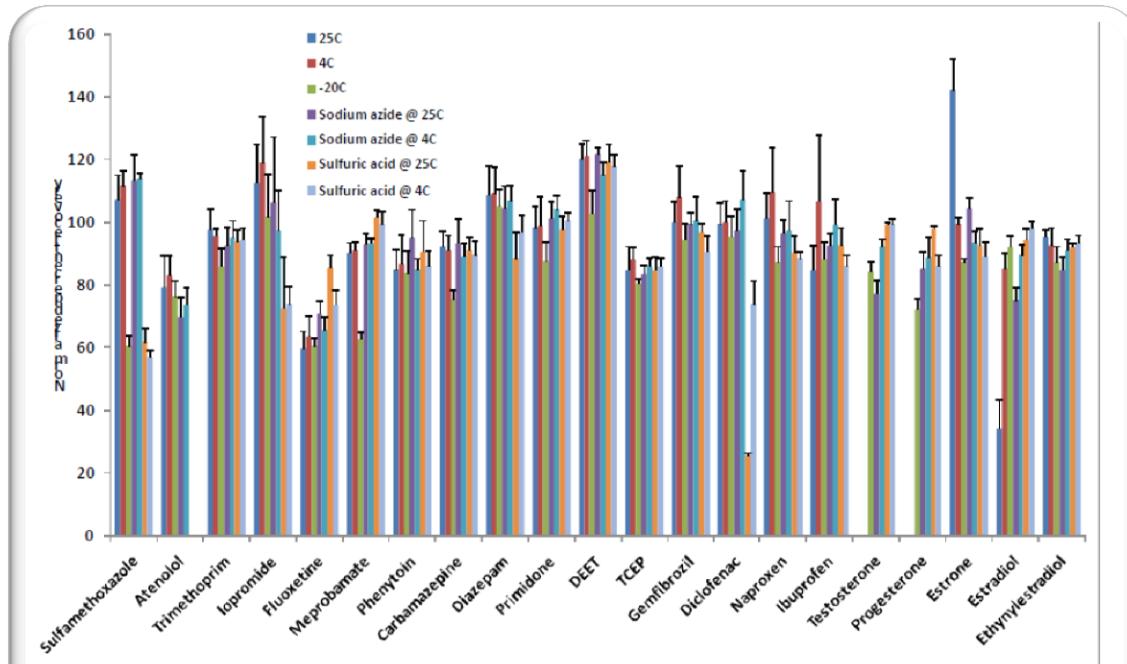


Figure S3 Effect of preservation techniques on normalized recovery of target analytes (Dark blue (first bar) – 25°C, Red (second bar) – 4°C, Green (third bar) – -20°C, Purple (fourth bar) – Sodium azide @ 25°C, Light blue (fifth bar) – Sodium azide @ 4°C, Orange (sixth bar) – pH <2 @ 25°C, Grav (seventh bar) – pH <2 @ 4°C). Error bars indicate one standard deviation.

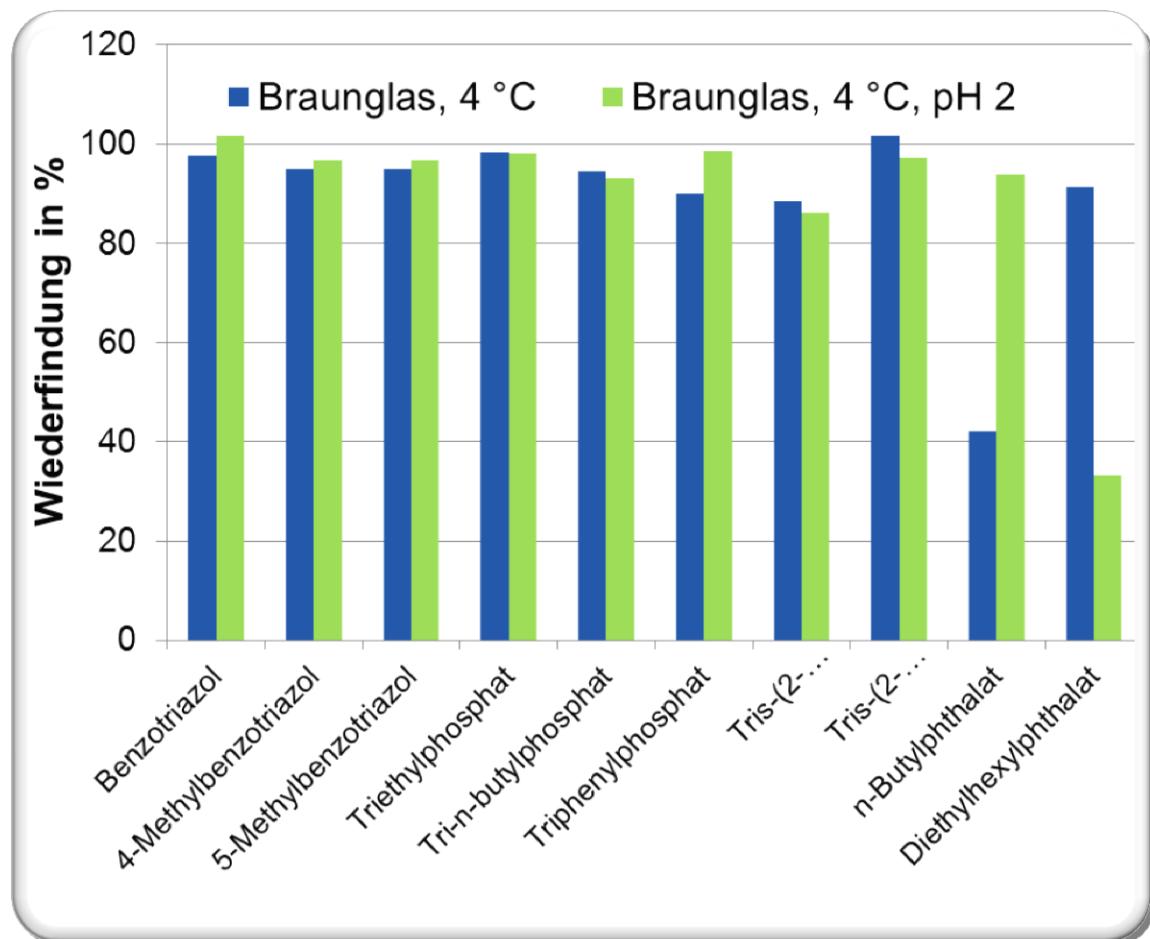
Table 2 Preservation techniques not recommended for use with listed compounds

25 °C	4 °C	-20 °C	Sodium azide(25 °C)	Sodium azide(4 °C)	Sulfuric acid (pH <2 (25 °C))	Sulfuric acid (pH <2 (4 °C))
Atenolol	Atenolol	Atenolol	Atenolol	Atenolol	Atenolol	Atenolol
DEET	DEET	Carbamazepine	DEET	DEET	DEET	DEET
Estrone*	Fluoxetine	Fluoxetine	Estradiol	Fluoxetine	Diclofenac	Diclofenac
Estradiol	Progesterone	Meprobamate	Fluoxetine		Iopromide	Fluoxetine
Fluoxetine	Testosterone	Progesterone	Testosterone		Sulfamethoxazole	Iopromide
Progesterone		Sulfamethoxazole				Sulfamethoxazole
Testosterone		TCEP		Testosterone		

* Only if estradiol is expected to be present at a high enough concentration

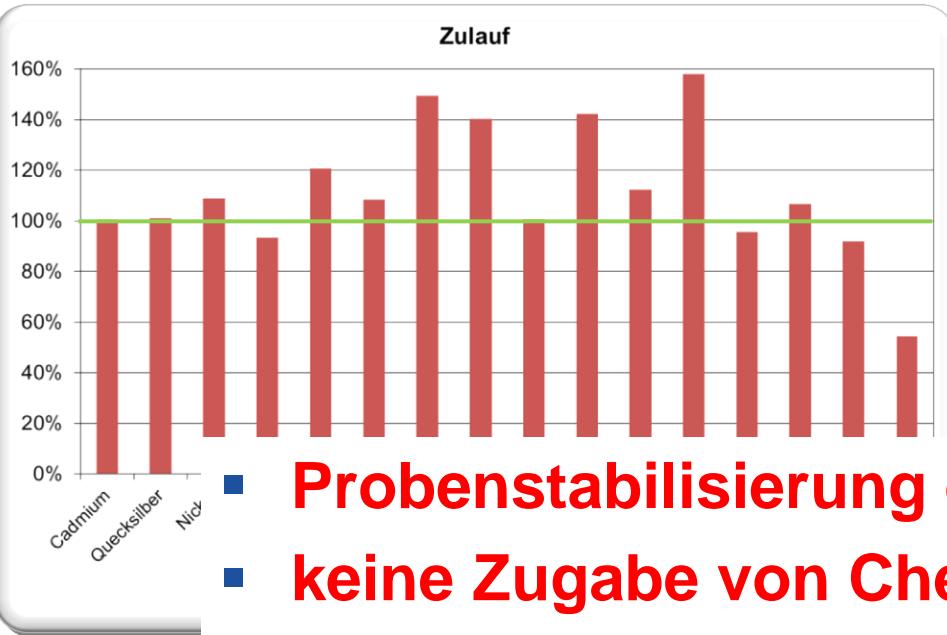
PROBENSTABILISIERUNG (2)

- Kläranlagenablauf
- Braunglas
- Original-pH und pH 2 (Salzsäure)
- 14 Tage Lagerzeit
- Temperatur 4 °C



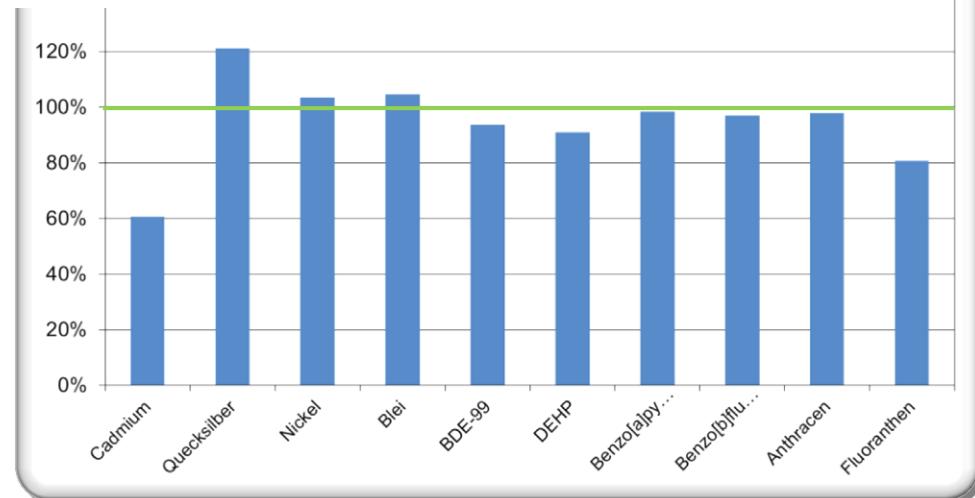
- **kein großer Einfluss des pH-Wertes**
- **Minderbefunde bei pH 2 für DEHP**
- **Minderbefunde bei Original-pH für n-Butylphthalat**

VERGLEICH GEKÜHLT – GEFROREN



Kläranlage M

- Probenstabilisierung durch Einfrieren
 - keine Zugabe von Chemikalien



LÖSUNGSANSÄTZE – PROBENHOMOGENITÄT

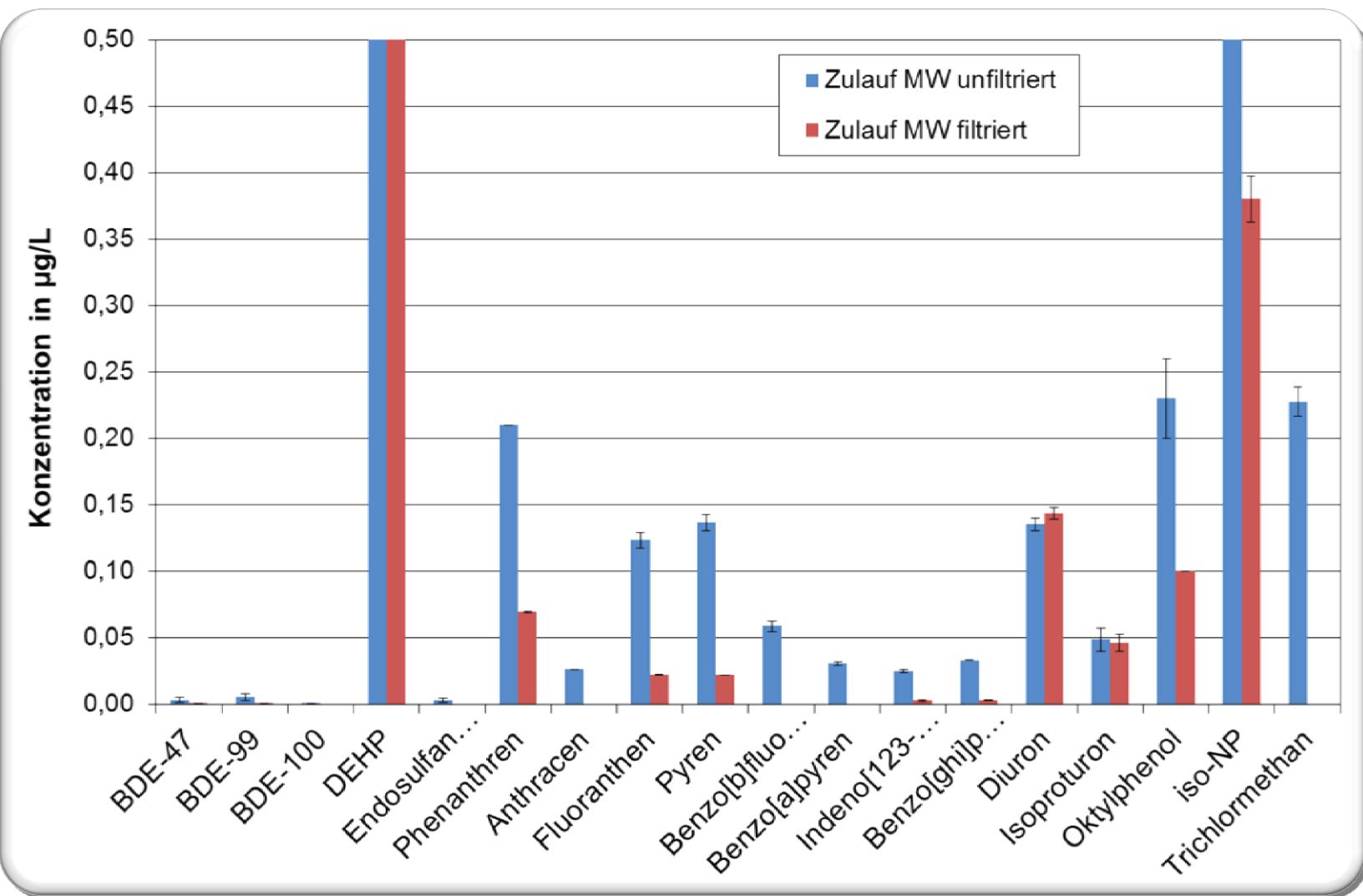
- separate Analyse von Flüssigphase und Feststoff
- Untersuchung der Gesamtwasserprobe
 - Flüssig/flüssig-Extraktion
 - Extraktionsdisks



<http://solutions.3m.com>

- Verwendung großer Probenvolumina
 - manuelle Homogenisierung
 - Elution der Feststoffe

FILTRIERTE – UNFILTRIERTE PROBE

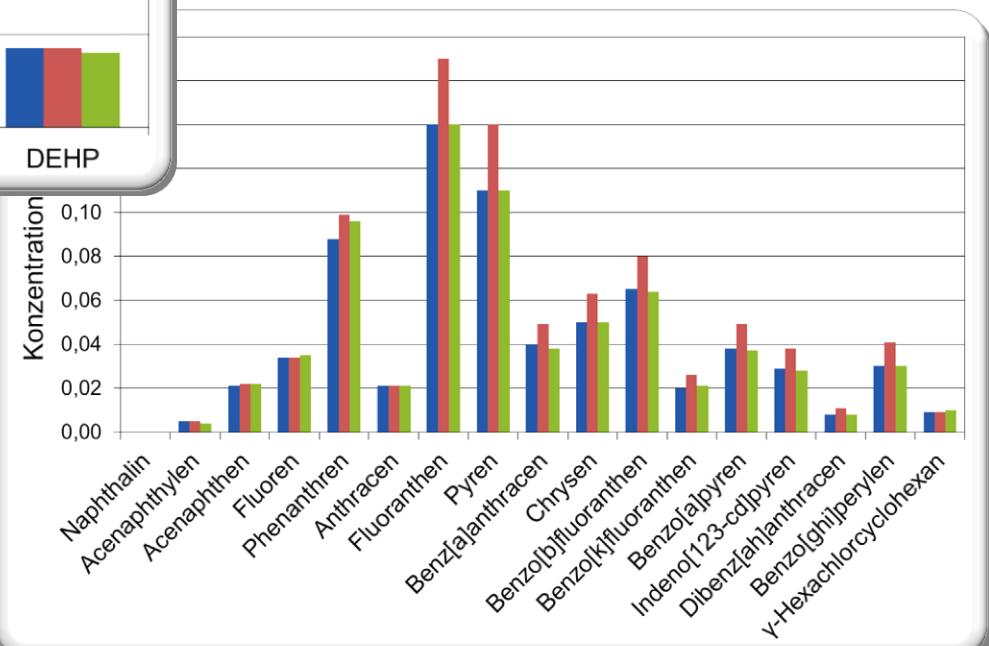
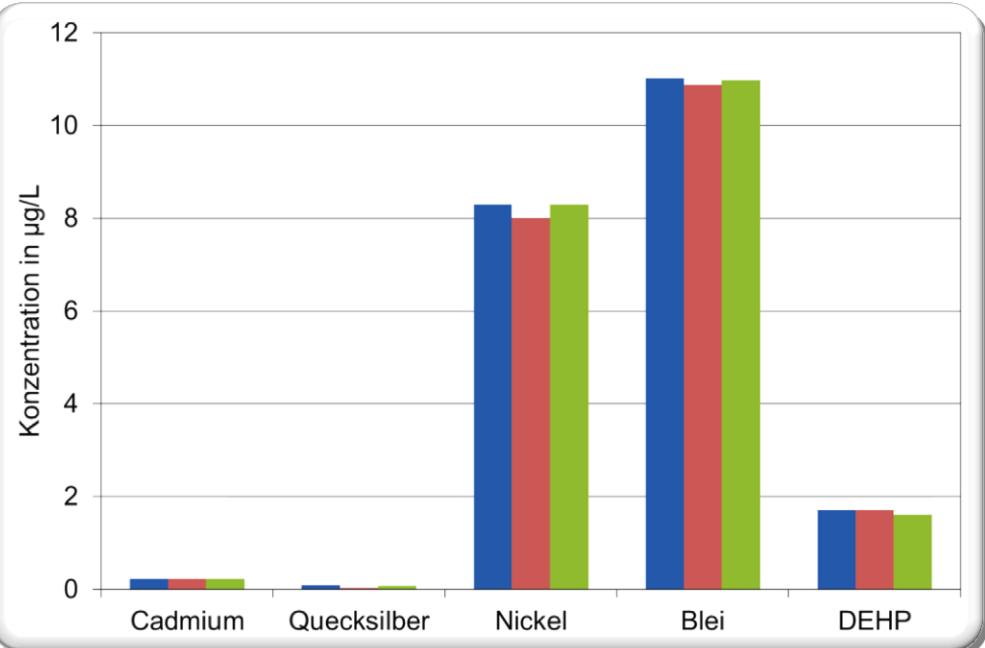


VERTEILUNG FEST – FLÜSSIG



Zulauf Kläranlage M
mittlerer Feststoffgehalt 6 g/L

PROBENHOMOGENITÄT



Zulauf Kläranlage M
mittlerer Feststoffgehalt 6 g/L

LÖSUNGSANSÄTZE – MATRIXEFFEKTE

- Verwendung kleiner Probenvolumina
- Verdünnung der Proben
- Einführung eines clean-up-Schrittes
- Verwendung von isotopen-markierten internen Standards
- Verwendung von spezifischen Detektionsmethoden
 - CI
 - SIM
 - MRM
 - MS-MS

LÖSUNGSANSÄTZE – EMPFINDLICHKEIT

- Verwendung großer Probenvolumina
- Anreicherung
- Einsatz modernster Analysensysteme
- Verwendung großer Injektionsvolumina
- Einsatz empfindlicher Detektionssysteme
 - SIM
 - MS-MS
- Verlängerung der Messzeit
- Reduzierung der Blindwerte

BEISPIEL: ANALYTIK VON PBDE

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf 1:5 Kläranlagenablauf 1:2
Interner Standard:	Fluor-BDE-69
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

Clean-up:	2 g C18 Hydra (Macherey-Nagel)
Probe:	0,1 mL Extrakt (flüssig-flüssig-Extraktion)
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	3 x 2 mL
Endvolumen:	0,1 mL

GC/MS-System:	6890/5975 (Agilent Technologies)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	85 °C (0,03 min), 12 °C/s auf 320 °C (12 min)
Injectivolumen:	60 µL
Trennsäule:	RTX1614, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	85 °C (1 min) 50 °C/min auf 190 °C (6 min) 50 °C/min auf 320 °C (8 min)
Transfer-Line:	280 °C
Detektortemperatur:	150 °C
Detektionsmodus:	Chemische Ionisation (CI)
CI-Gas:	Methan (40%)
Scan-Modus:	NCI-SIM
Quantifizierungsmassen:	<u>79, 81, 159, 161, 163</u>

BEISPIEL: ANALYTIK VON PBDE

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf 1:5 Kläranlagenablauf 1:2
Interner Standard:	Fluor-BDE-69
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

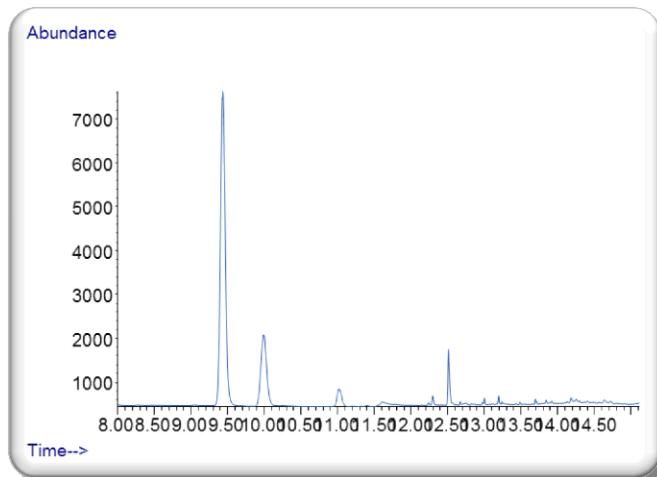
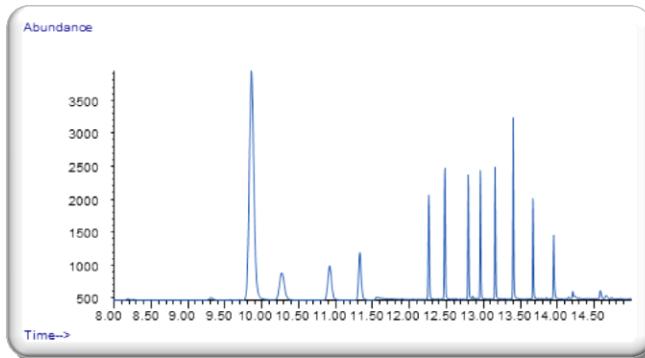
Clean-up:	2 g C18 Hydra (Macherey-Nagel)
Probe:	0,1 mL Extrakt (flüssig-flüssig-Extraktion)
Elutionsmittel:	n-Hexan
Elutionsvolumen:	3 x 2 mL
Endvolumen:	0,1 mL

GC/MS-System:	6890/5975 (Agilent Technologies)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 4 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	85 °C (0,03 min), 12 °C/s auf 320 °C (12 min)
Injectivolumen:	60 µL
Trennsäule:	RTX1614, 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	85 °C (1 min) 50 °C/min auf 190 °C (6 min) 50 °C/min auf 320 °C (8 min)
Transfer-Line:	280 °C
Detektortemperatur:	150 °C
Dektionsmodus:	Chemische Ionisation (CI)
CI-Gas:	Methan (40%)
Scan-Modus:	NCI-SIM
Quantifizierungsmassen:	79, 81, 159, 161, 163

BEISPIEL: ANALYTIK VON PBDE

Verbindung	r	V _{x0} in %	NG in ng/L	BG in ng/L
BDE-47	0,9997	2,0	0,0027	0,010
BDE-99	0,9994	2,6	0,0036	0,013
BDE-100	0,9999	0,91	0,0015	0,0055
BDE-153	0,9998	2,1	0,0033	0,012

0,1 ng/L in Trinkwasser



Kläranlagenzulauf M

BEISPIEL: ANALYTIK VON PAK

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf 1:5 Kläranlagenablauf 1:2
Interne Standards:	Phenanthren-d10, Anthracen-d10, Fluoranthren-d10, Pyren-d10, Benzo[b]fluoranthen-d12, Benzo[k]fluoranthen-d12, Benzo[a]pyren-d12, Indeno[1,2,3-cd]pyren-d12, Benzo[g,h,i]perylene-d12
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

GC/MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltaufgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	70 °C (0,02 min), 12 °C/s auf 290 °C (4 min)
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	50 °C (3 min) 5 °C/min auf 90 °C (5 min) 2 °C/min auf 95 °C 10 °C/min auf 300 °C (10 min)
Analysenzeit:	49 min
Temperatur Transfer-Line:	300 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Scan-Modus:	SRM

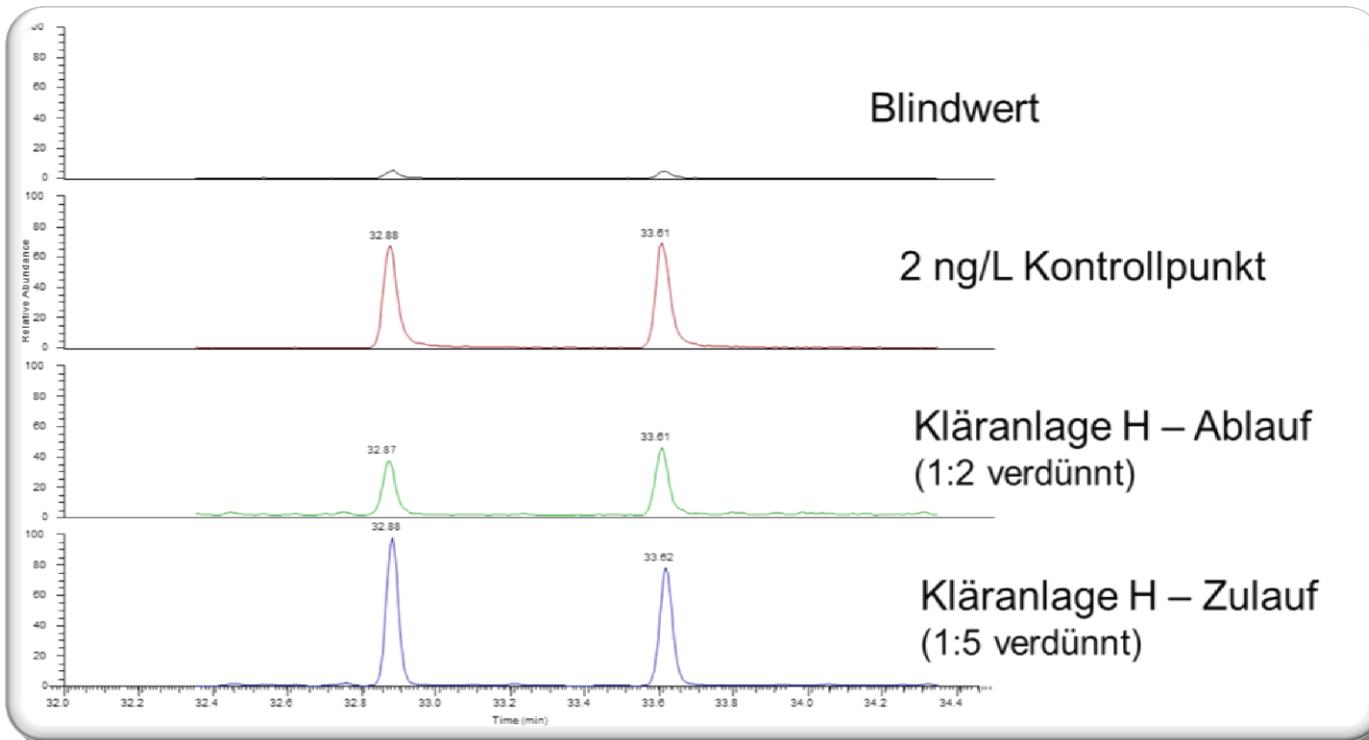
BEISPIEL: ANALYTIK VON PAK

Wasservolumen:	1000 mL
pH-Wert:	original
Verdünnung:	Kläranlagenzulauf 1:5 Kläranlagenablauf 1:2
Interne Standards:	Phenanthren-d10, Anthracen-d10, Fluoranthen-d10, Pyren-d10, Benzo[b]fluoranthen-d12, Benzo[k]fluoranthen-d12, Benzo[a]pyren-d12, Indeno[1,2,3-cd]pyren-d12, Benzo[g,h,i]perylene-d12
Extraktionsmittel:	Cyclohexan
Extraktionsvolumen:	25 mL
Endvolumen:	0,1 mL

GC/MS-MS-System:	TraceGC ultra/TSQ QuantumXLS ultra (Thermo)
Injektor:	Kaltauftgabesystem KAS 6 (Gerstel)
Injektortemperaturprogramm:	70 °C (0,02 min), 12 °C/s auf 290 °C (4 min)
Injektionsvolumen:	1 µL
Trennsäule:	Rxi-5Sil MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Restek)
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	50 °C (3 min) 5 °C/min auf 90 °C (5 min) 2 °C/min auf 95 °C 10 °C/min auf 300 °C (10 min)
Analysenzeit:	49 min
Temperatur Transfer-Line:	300 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Scan-Modus:	SRM

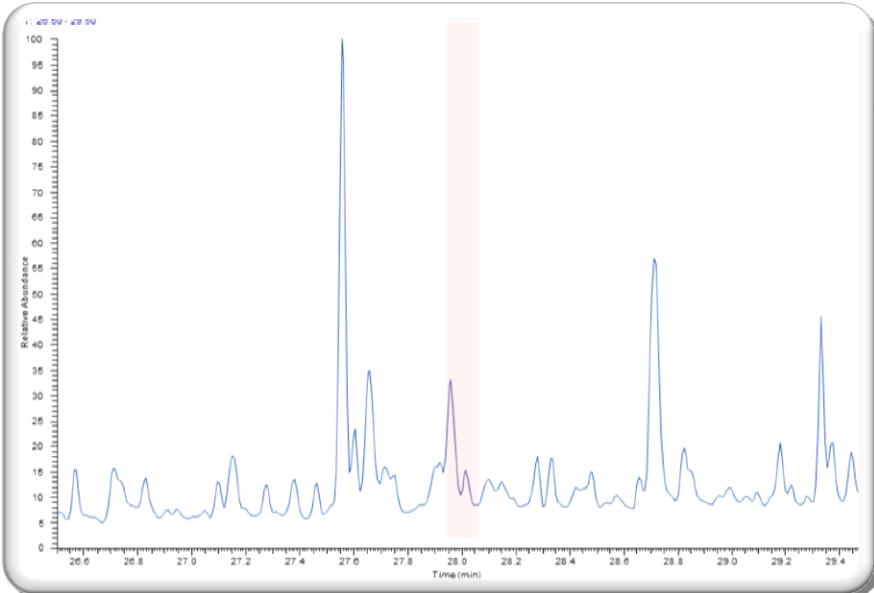
BEISPIEL: ANALYTIK VON PAK

Substanz	BG in ng/L	VSA _{rel} in %
Hexachlorbenzol	0,19	1,2
γ -HCH	0,71	3,7
Fluoranthen	0,35	2,3
Benz[a]pyren	0,39	2,6

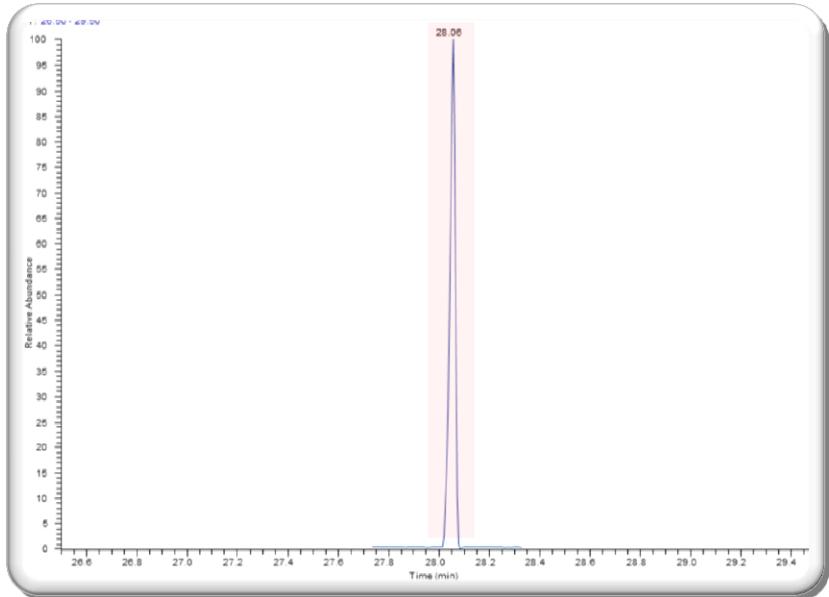


Fluoranthen und Pyren
(Übergang 202,08 → 200,06)

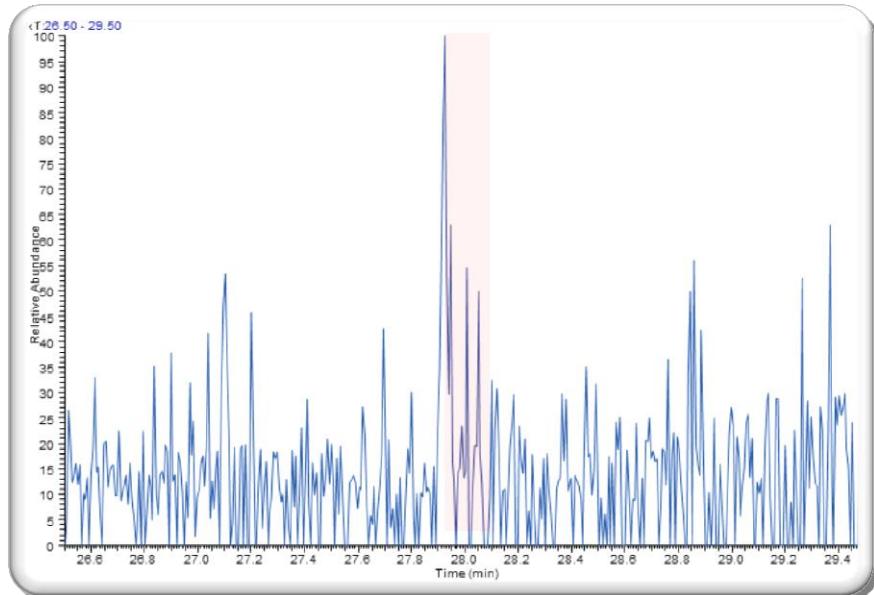
BEISPIEL: ANALYTIK VON HCB



Full-scan



SRM-Messung
(Übergang 283,81 → 248,84)
0,4 ng/L HCB



Ionenchromatogramm
(m/z = 283,8)

BLINDWERTE

Parameter	Blindwert ($\mu\text{g/L}$)
Cadmium	< 0,002
Quecksilber	< 0,001
Nickel	< 1
Blei	< 0,1
DEHP	0,42
PBDE	< 0,0001
Diuron	< 0,010
Isoproturon	< 0,010
Atrazin	< 0,010
tert.-Oktylphenol	< 0,025
4-iso-Nonylphenol	< 0,050
Pentachlorphenol	< 0,10
Endosulfan Summe	< 0,001

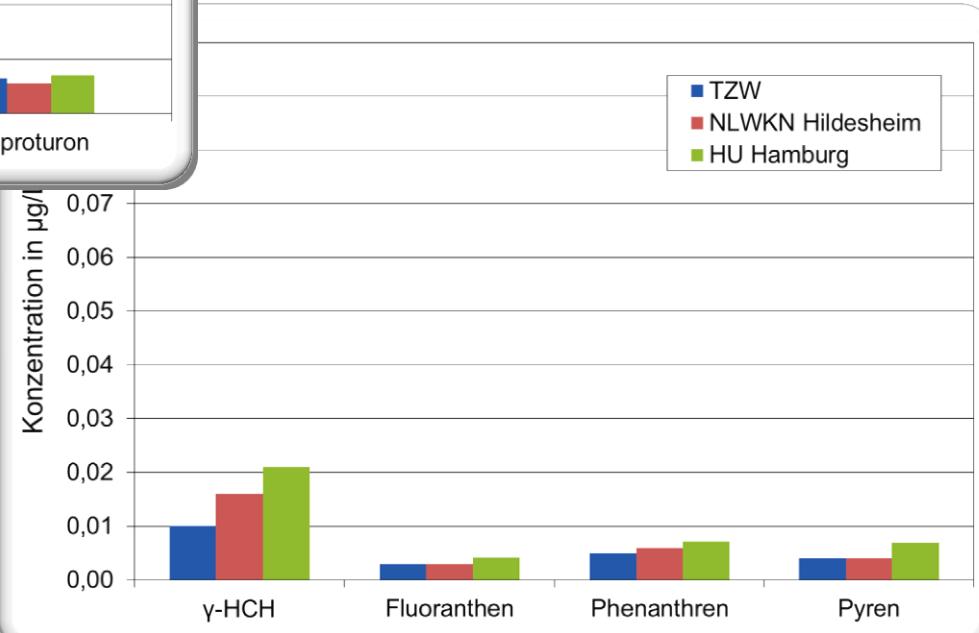
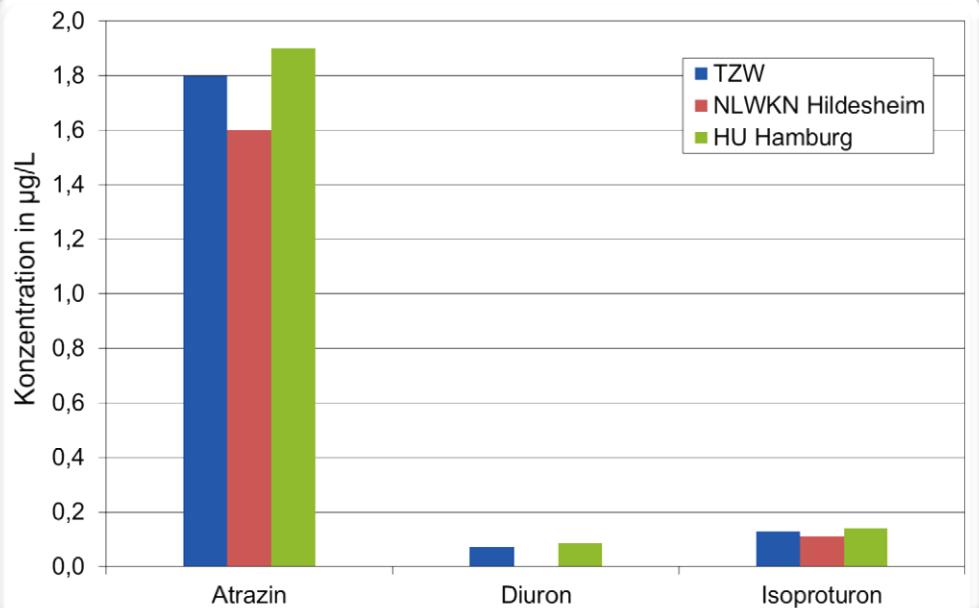
Parameter	Blindwert ($\mu\text{g/L}$)
Hexachlorbutadien	< 0,005
Hexachlorbenzol	< 0,002
α -Hexachlorcyclohexan	< 0,002
β -Hexachlorcyclohexan	< 0,002
γ -Hexachlorcyclohexan	< 0,002
δ -Hexachlorcyclohexan	< 0,002
Anthracen	(0,0004)
Fluoranthen	0,005
Benzo[b]fluoranthen	< 0,001
Benzo[k]fluoranthen	< 0,001
Benzo[a]pyren	< 0,001
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 0,0005
Benzo[g,h,i]perylene	< 0,0005

METHODEN UND BESTIMMUNGSGRENZEN

Parameter	Methode	BG (μ g/L)
Cadmium	ICP-MS	0,002
Quecksilber	AFS	0,001
Nickel	ICP-MS	1
Blei	ICP-MS	0,10
DEHP	GC/MS	0,1
PBDE	GC/NCI-MS	0,0001
Diuron	HPLC/MS-MS	0,010
Isoproturon	HPLC/MS-MS	0,010
Atrazin	HPLC/MS-MS	0,010
tert.-Oktylphenol	GC/MS n.D.	0,025
4-iso-Nonylphenol	GC/MS n.D.	0,050
Pentachlorphenol	GC/MS n.D.	0,10
Trichlormethan	HS trap-GC/MS	0,1
Endosulfan Summe	GC/MS-MS	0,001

Parameter	Methode	BG (μ g/L)
Hexachlorbutadien	GC/MS-MS	0,005
Hexachlorbenzol	GC/MS-MS	0,002
α -Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,002
β -Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,002
γ -Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,002
δ -Hexachlorcyclohexan	GC/MS-MS	0,002
Anthracen	GC/MS-MS	0,001
Fluoranthen	GC/MS-MS	0,001
Benzo[b]fluoranthen	GC/MS-MS	0,001
Benzo[k]fluoranthen	GC/MS-MS	0,001
Benzo[a]pyren	GC/MS-MS	0,001
Indeno[1,2,3-cd]pyren	GC/MS-MS	0,0005
Benzo[g,h,i]perylen	GC/MS-MS	0,0005

VERGLEICHSMESSUNGEN



1. Vergleichsuntersuchung,
Ablauf Kläranlage M

ZUSAMMENFASSUNG

- Mit den angewendeten Analyseverfahren in Kombination mit modernsten Analysengeräten lassen sich für die betrachteten Stoffe im Kläranlagenablauf die nach WRRL erforderlichen Bestimmungsgrenzen sicher erreichen.
- Oft lässt sich die Nachweisempfindlichkeit soweit erhöhen, dass in Kläranlagenabläufen positive Befunde erhalten werden.
- Messunsicherheiten liegen i. d. R. bei 20 bis 30%.
- Die gewählte Vorgehensweise für die Entnahme und Lagerung von 7-Tages-Mischproben – tägliche Entnahme von Teilproben, die sofort eingefroren werden – hat sich bewährt.
- Eine Zugabe von Chemikalien zur Probenstabilisierung ist nicht erforderlich.
- Es sollte immer die Gesamtwasserprobe analysiert werden, da die Mehrzahl der betrachteten Stoffe zur Sorption an Partikel neigt.
- Für die Bestimmung von Hg, Cd und einigen leichtflüchtigen organischen Verbindungen ist die Untersuchung von Mischproben nur eingeschränkt geeignet.

DANKE...

- der Deutschen Bundesstiftung Umwelt,
- den Ländern,
- dem Umweltbundesamt,
- allen Projektpartnern,

... für Ihre Aufmerksamkeit!

