

Wirkungsbezogene Analytik als neuer Ansatz zur orientierenden Bewertung organischer Spurenstoffe in Rohwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung und bei Aufbereitungsprozessen

Abschlussbericht

Dr. Wolfgang Schulz

Zweckverband Landeswasserversorgung (LW), Langenau

Dr. Oliver Happel

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Lena Stütz

Zweckverband Landeswasserversorgung (LW), Langenau

Beat Schmutz

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.

Technisch-wissenschaftlicher Verein

Josef-Wirmer-Straße 1–3

53123 Bonn

T +49 228 91885

F +49 228 9188990

info@dvwg.de

www.dvgw.de

Wirkungsbezogene Analytik als neuer Ansatz zur orientierenden Bewertung organischer Spurenstoffe in Rohwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung und bei Aufbereitungsprozessen

Abschlussbericht

September 2019

DVGW-Förderkennzeichen W 201518

Zusammenfassung

Im Forschungsprojekt WBA-BeReit wurde ein neuer Ansatz zur Bewertung organischer Spurenstoffe bei der Trinkwassergewinnung entwickelt. Konkret wurde die Wirkungsbezogene Analytik (WBA) angewandt, eine Kombination aus Fraktionierung, Bioassay (biologisches Testverfahren) und chemischer Analytik. Durch den Einsatz der Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC) als Trenntechnik (WBA/HPTLC), konnten Bioassays zum Nachweis östrogenen, antibiotischer, basis- und neurotoxischer Effekte direkt auf der Dünnschichtplatte durchgeführt werden. Wesentliches Projektziel war, die Leistungsfähigkeit und Aussagekraft der WBA zu demonstrieren und eine orientierende Einschätzung von Spurenstoffwirkungen vorzunehmen. Auch sollten Veränderungen der Wirkung ausgewählter Spurenstoffe bei Aufbereitungsprozessen reproduzierbar nachvollzogen werden. Dabei gelang es, Transformationsprodukte hinsichtlich ihrer Wirkungen zu priorisieren und zu identifizieren. Mithilfe einer Laboranlage zur kontinuierlichen Ozonung mit anschließender Langsamfiltration (KOLa-Anlage) wurden Aufbereitungsprozesse nachgestellt, sodass Veränderungen von Spurenstoffwirkungen während der Trinkwassergewinnung abgeschätzt werden können.

Durch die Anwendung komplementärer Anreicherungsverfahren für die WBA wurde es möglich, das erfassbare Substanzspektrum zu erweitern. Während mit der Festphasenextraktion die Bandbreite der mittel-polaren bis unpolaren organischen Spurenstoffe abgedeckt wurde, erweiterte eine Vakuumkonzentration das Spektrum um ionische und stark polare Substanzen. Störungen durch die Salzfracht vakuumangereicherter Proben befanden sich im akzeptablen Bereich. Ein Ansatz zur verbesserten Trennung ionischer Verbindungen stellt die WBA in Verbindung mit der Ionenchromatographie dar. Bisherige Untersuchungen zeigten jedoch eine geringere Empfindlichkeit, verglichen mit der WBA/HPTLC. Erste Versuche zum direkten Einsatz humaner Zelllinien (ER α -CALUX[®]-Assay, Nachweis östrogenen Effekte) bei der WBA/HPTLC waren nicht erfolgreich, jedoch gelang die Untersuchung von HPTLC-Plattenextrakten.

Im Projektverlauf wurden die Vorschriften zur Durchführung und Auswertung wirkungsbezogener Analysen standardisiert und es wurde damit ein reproduzierbares Verfahren etabliert. So konnte die WBA/HPTLC für ein Monitoring von Roh- und Trinkwässern verschiedener Wasserversorger aus Deutschland routinemäßig angewandt, ausgewertet und verglichen werden. Die an den verschiedenen Standorten erhaltenen Ergebnisse belegen den Informationsgewinn durch die Beschreibung und Bewertung der Wirkungsveränderungen (in der Regel Entfernung) bei der Behandlung vom Roh- zum Trinkwasser. Die Veränderung der Wirkung über den Aufbereitungsprozess konnte mit den Ergebnissen der Non-Target-Analytik korreliert werden. Bei der Untersuchung der Wasserproben stellte sich die WBA als geeignetes Werkzeug für eine Früherkennung auffälliger Wirkungen und damit für das Risikomanagement dar. Dies zeigte beispielhaft die Detektion östrogenen Effekte in Rohwässern und die nachfolgende Identifizierung der wirkungsauslösenden Substanzen.

Um die WBA als zuverlässiges „Frühwarnsystem“ nachhaltig zu etablieren, sind zukünftig noch einige im Projekt aufgekommene Aspekte anzugehen. Dazu gehört die Schaffung eines Bezugssystems für jeden Bioassay, um eine absolute anstatt der bisherigen relativen Bewertung zu erhalten. Die Integration von Bioassays auf Basis humaner Zelllinien in das WBA-Konzept bzw. ganz allgemein eine Erweiterung des Testsystemspektrums könnte die Aussagekraft der Methodik noch weiter erhöhen. Und nicht zuletzt würde eine explorative Datenerhebung sowie eine systematische Untersuchung ausgewählter Aufbereitungsschritte die Grundlage zur Bewertung von Wirkungen nochmals verbessern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Literaturrecherche (AP1)	3
3	Stoffspezifische Untersuchungen unter definierten Bedingungen (AP2)	6
3.1	Behandlung des Spurenstoffs Metformin.....	6
3.1.1	Ozonung von Metformin	7
3.1.2	Chlorung von Metformin	7
3.2	Behandlung des Spurenstoffs Acesulfam	11
3.2.1	Ozonung von Acesulfam	11
3.2.2	Chlorung von Acesulfam	12
3.2.3	UV-Bestrahlung von Acesulfam.....	16
3.3	Zusammenfassung AP2	18
4	Optimierung der Probenvorbereitung für die WBA (AP3).....	20
4.1	Überblick über die Anreicherungsverfahren.....	20
4.2	Die im Projekt getesteten vier Anreicherungsverfahren	21
4.2.1	Festphasenextraktion (SPE).....	22
4.2.2	Vakuumkonzentration.....	23
4.2.3	Gefriertrocknung	23
4.2.4	Flüssig-Flüssig-Extraktion	23
4.3	Analytisch-chemische Wiederfindungen	26
4.3.1	Wiederfindung organischer Substanzen	26
4.3.2	Wiederfindung anorganischer Ionen.....	28
4.3.3	Wiederfindung von Carbonsäuren	31
4.4	Kompatibilität der Anreicherungsverfahren mit der WBA/HPTLC	35
4.5	Anreicherung über die HPTLC-Platte	38
4.6	Zusammenfassung AP3	41
5	Methodenanpassung und Optimierung der WBA (AP4).....	42
5.1	Versuche zur Erweiterung der WBA für ionische und stark polare Substanzen	42
5.1.1	Aufbau der FIA-AF-Kopplung und der WBA/IC.....	42
5.1.2	Ergebnisse der WBA/FIA Versuche.....	43
5.1.3	Ergebnisse der WBA/IC-Versuche	45
5.2	Machbarkeitsstudie zum ER α -CALUX [®] -Assay auf der HPTLC-Platte.....	47
5.3	Zusammenfassung AP4	50
6	Simulierte Aufbereitung und Untersuchung von Rohwässern (AP5)	51
6.1	Aufbau der KOLa-Anlage	51
6.2	Untersuchung von WBA-Positivsubstanzen in Trinkwasser.....	52
6.3	Untersuchung von Desphenylchloridazon in Trinkwasser.....	54
6.4	Zusammenfassung AP5	55
7	Standardisierung der Auswertung (AP6)	56
7.1	Standardisierung der Bildauswertung der WBA.....	56
7.2	Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie.....	57
7.3	Zusammenfassung AP6	59
8	Untersuchung von Proben (AP7).....	61

8.1	Überblick über die Proben	61
8.2	Ergebnisse der wirkungsbezogenen Untersuchung	61
8.2.1	Anreicherung und Chromatographie	61
8.2.2	Umu-Assay	63
8.2.3	YES	63
8.2.4	AChE-Hemmtest	66
8.2.5	BS-Hemmtest	67
8.2.6	AF-Hemmtest	69
8.3	Zusammenfassung AP7	70
9	Bewertung der Ergebnisse (AP8)	72
9.1	Prozessbeschreibung von Wirkungen	72
9.2	Vergleich der WBA mit chemischen Parametern	77
9.3	Zusammenfassung AP8	82
10	Schlussfolgerungen und Ausblick	83
	Literaturverzeichnis	85
	Abkürzungsverzeichnis	93
	Abbildungsverzeichnis	97
	Tabellenverzeichnis	102
	Anhang	104
A1	Metainformationen der Proben	104
A2	Standardisierte Arbeitsvorschriften	106
A2.1	Vakuumkonzentration	107
A2.2	Festphasenextraktion	109
A2.3	Hochleistungsdünnschichtchromatographie	111
A2.4	<i>Aliivibrio fischeri</i> -Hemmtest	115
A2.5	<i>Bacillus subtilis</i> -Hemmtest	118
A2.6	Acetylcholinesterase-Hemmtest	121
A2.7	Yeast Estrogen Screen	124
A2.8	umu-Assay	128
A2.9	Auswertung der Bioassays	129
A3	Kostenschätzung	133
A4	Weitere Ergebnisse	136
A4.1	Anreicherung organischer Substanzen	136
A4.2	Anreicherung von Carbonsäuren	139
A4.3	FIA-AF-Kopplung und WBA/IC	142
A4.4	Zusatzinformationen zur KOLa-Anlage	147