



## Ringversuche im Trinkwasser 2009

Behörde für Soziales, Familie, Gesundheit und Verbraucherschutz  
 -Institut für Hygiene und Umwelt –  
 Bereich Umweltuntersuchungen  
 Dr. Karla Ludwig-Baxter



**Institut für Hygiene und Umwelt**  
 Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit,  
 Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen

1




Hamburg


## Trinkwasser-Ringversuchsplan 2009

2

LANUV / IWW	AQS-BW / BSG
A1 : Anionen	A3: Kationen, Teil 1
O 1: PBSM 1: N- und P- PBSM	O3: PAK
A 2: Spurenelemente	A4: Sonstige anorg. Parameter
O 2: LHKW/Benzol	O4: PBSM 2 (DEV F14/F20; Phenoxyalkancarbonsäuren)



**Institut für Hygiene und Umwelt**  
 Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit,  
 Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen



Hamburg

Zeitraum	RV-Thema	Grundlage	Bereich
Juni	<b>Trinkwasser-RV O4:</b> 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), Dichlorprop (2,4-DP), 2,4,5- Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T), Bentazon, 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB), Mecoprop (MCP), MCPA, MCPB, Bromoxynil, Fenoprop (2,4,5-TP)	TrinkwV	Trinkwasser Organik
Oktober	<b>4. Ringversuch nach AltholzV</b> As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb PCP, PCB, Cl, F	AltholzV	Altholz Anorganik Organik
November	<b>23. LÜRV: LHKW / BTEX</b> Benzol, Toluol, o-, m-Xylol, Ethylbenzol, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,1,1- Trichlorethan, Dichlormethan	Notifizierung im Wasserbereich	Abwasser Organik

**Teil I: Chemische Parameter, deren Konzentration sich im Verteilungsnetz einschließlich der Hausinstallation in der Regel nicht mehr erhöht**

Lfd. Nr.	Parameter	Grenzwert mg/l	Bemerkungen
10	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte	0,0001	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte bedeuten: organische Insektizide, organische Herbizide, organische Fungizide, organische Nematizide, organische Akarizide, organische Algizide, organische Rodentizide, organische Schleimbekämpfungsmittel, verwandte Produkte (u.a. Wachstumsregulatoren) und die relevanten Metaboliten, Abbau- und Reaktionsprodukte. Es brauchen nur solche Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte überwacht zu werden, deren Vorhandensein in einer bestimmten Wasserversorgung wahrscheinlich ist. Der Grenzwert gilt jeweils für die einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte. Für Aldrin, Dieldrin, Heptachlor und Heptachlorepoxid gilt der Grenzwert von 0,00003 mg/l.
11	Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte insgesamt	0,0005	Der Parameter bezeichnet die Summe der bei dem Kontrollverfahren nachgewiesenen und mengenmäßig bestimmten einzelnen Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte.

### PBSM 2: Phenoxyalkancarbonsäuren

- Parameter: 2,4-Diphenylphenoxyessigsäure (2,4-D), 2,4-Dichlorprop (2,4-DP), 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T), Bentazon (4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB), MCPA, Mecoprop (MCP), MCPB, Bromoxynil, Fenoprop (2,4,5-TP)
- Zahl der Teilnehmer : 81
- 6 Niveaus
- Konzentrationsbereich: 0,01-0,5 µg/l
- Untergrenze der VRrel: 5 %
- Obergrenze der VRrel: 25 %

### Zusätzliches freiwilliges Programm

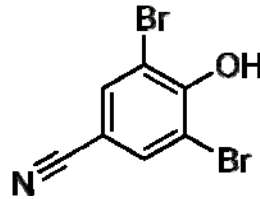
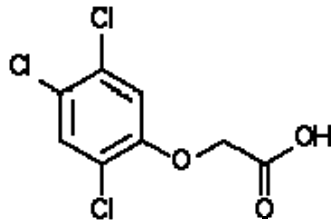
- Clofibrinsäure, ein Arzneimittelrückstand, konnte von interessierten Labors mit den gleichen Verfahren untersucht werden.  
  
⇒ Daran beteiligten sich 36 Laboratorien

## 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure und Bromoxynil

7

**Eigenschaften:** Molare Masse: 255,48 g·mol<sup>-1</sup>; Aggregatzustand: fest; Dichte: 1,80 g/cm<sup>3</sup> (20 °C) [1]Schmelzpunkt: 155 °C[1], Siedepunkt: Zersetzung [1]Löslichkeit in Wasser 278 mg·l<sup>-1</sup> bei 20 °C [1]

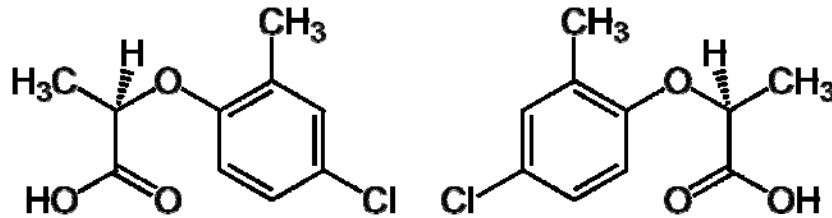
**IUPAC name:** 3,5-dibromo-4-hydroxybenzonitrile, **Identifiers** CAS number1689-84-5 PubChem15531SMILES ; **Properties:** Molecular formula : C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>NO; Molar mass: 276.91 g/mol



## Mecoprop

8

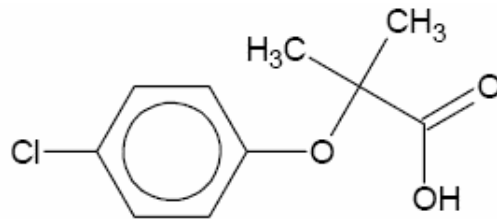
Name: Mecoprop; Andere Namen: (RS)-2-(4-Chlor-2-methylphenoxy)propionsäure;  
Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>3</sub>; CAS-Nummer: 93-65-2 PubChem: 7153  
**Eigenschaften:** Molare Masse: 214,65 g·mol<sup>-1</sup> Aggregatzustand: fest  
Schmelzpunkt: 94–95 °C [1]Siedepunkt: Zersetzung



## Clofibrinsäure

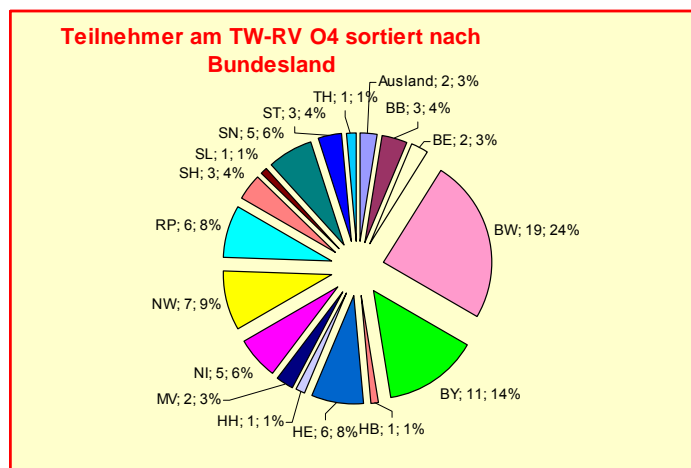
9

Arzneimittelrückstand (Metabolit von 3 Lipidsenkern); wurde in den neunziger Jahren im Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser nachgewiesen; Konstitutionsisomer zu Mecoprop



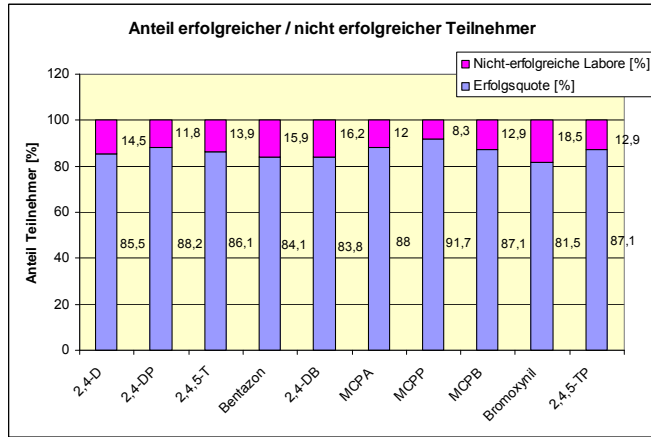
## Prozentuale Verteilung der Teilnehmer auf die Bundesländer bzw. Ausland

10



## Anteil erfolgreicher / nicht erfolgreicher Teilnehmer

11

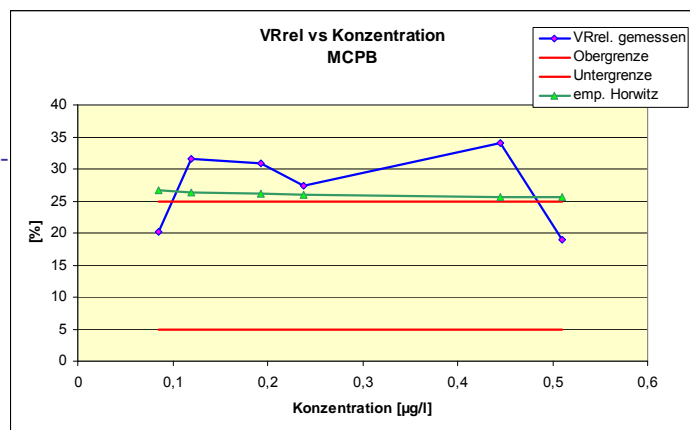


## Resultate und Schlussfolgerungen

12

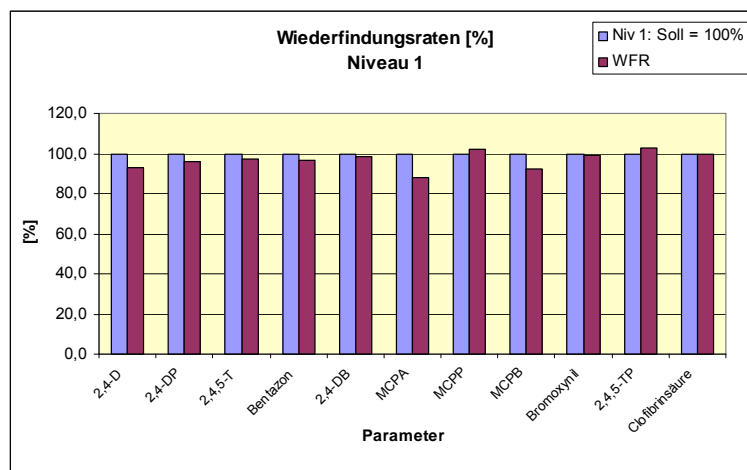
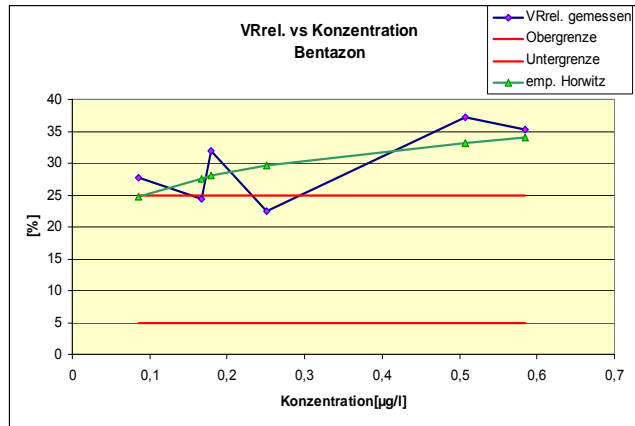
Die ermittelte Vergleichsstandardabweichung ist oftmals > vorgegebener Wert von 25 %

⇒ Analytik ist nicht so gut wie erwartet



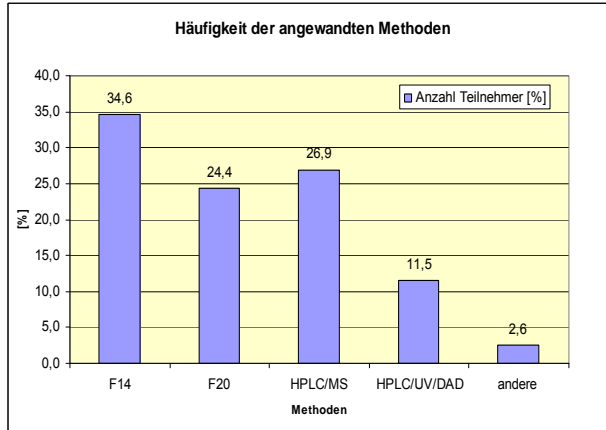
➤ In 35 der insgesamt 60 Parameter-Niveau-Kombinationen des RV ist VRrel > 25 %

⇒ Analytik ist verbesserungsbedürftig



## Häufigkeit der angewandten Methoden

15



Methoden	Anzahl Teilnehmer
F14	27 (34,6 %)
F20	19 (24,4 %)
HPLC/MS	21 (26,9 %)
HPLC/UV/DAD	9 (11,5 %)
andere	2 (2,6)

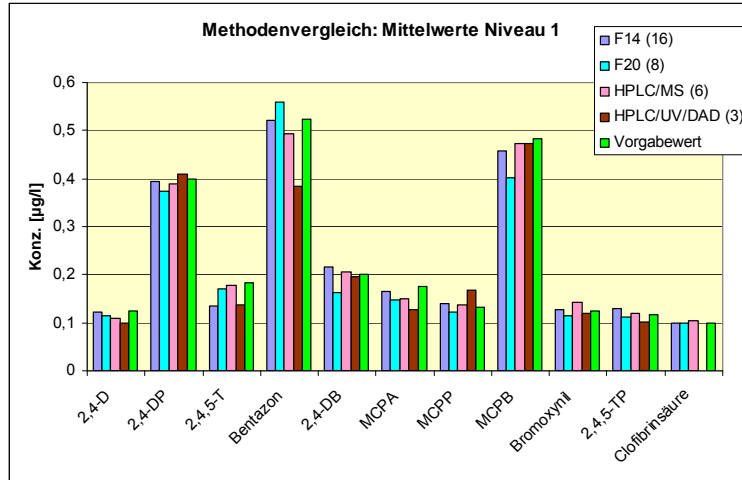
## Anzahl Teilnehmer pro angewandte Analysenmethoden

16

Parameter	F14	F20	HPLC/MS	HPLC/UV/DAD
2,4-D	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	13 (17,1 %)	4 (5,3 %)
2,4-DP	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	13 (17,1 %)	4 (5,3 %)
2,4,5-T	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	11 (14,5 %)	3 (3,9 %)
Bentazon	5 (6,6 %)	10 (13,2 %)	13 (17,1 %)	4 (5,3 %)
2,4-DB	7 (9,2 %)	9 (11,8 %)	9 (11,8 %)	4 (5,3 %)
MCPA	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	13 (17,1 %)	4 (5,3 %)
MCPP	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	13 (17,1 %)	4 (5,3 %)
MCPB	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	10 (13,2 %)	4 (5,3 %)
Bromoxynil	5 (6,6 %)	10 (13,2 %)	12 (15,8 %)	4 (5,3 %)
2,4,5-TP	7 (9,2 %)	10 (13,2 %)	10 (13,2 %)	3 (3,9 %)
Clofibrinsäure	3 (3,9 %)	5 (6,6 %)	4 (5,3 %)	2 (2,6 %)

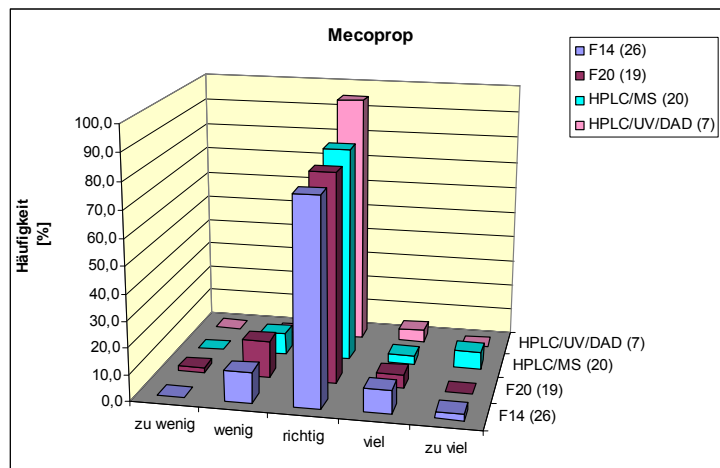
Graphische Darstellung: Mittelwerte  
- Vergleich verschiedener Methoden -

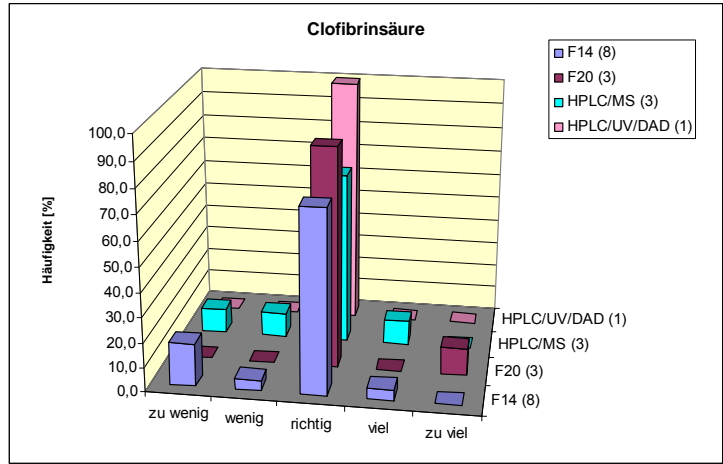
17



Methodenvergleich: Verteilung der  $Z_U$ -Scores

18





$m_{Soll}$  = Vorgabewert Sollwert ⇨ hier: Gesamtmittelwert


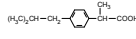

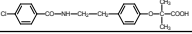
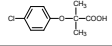
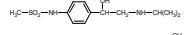
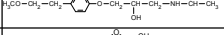
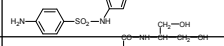
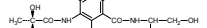
$s_{Soll}$  = Vorgabewert Vergleichsstandardabweichung ⇨

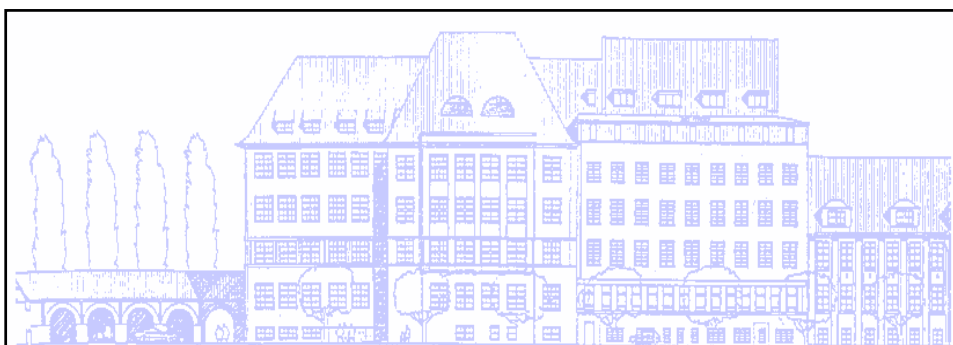
hier: (1) empirisch berechnete  $VR_{rel.}$ , wenn dieser < 25,0 % oder  
(2) 25,0 % (vorgegebene Obergrenze), wenn  $VR_{rel.emp.}$  > 25,0 %

- **Probenkonservierung**  
HCl, die zur Konservierung der Proben eingesetzt worden war, stört bei der LC/MSMS
- ⇒ Problem soll beim DIN-AK zur Sprache gebracht werden
- **Probenflaschen**  
Die Befüllung der Probenflaschen war nicht vollständig (entgegen DIN F20)
- ⇒ Stabilität der Proben war vorab getestet worden.

LANUV / IWW	AQS-BW / BSG
A 3: Kationen, Teil 1	A 1: Anionen
O 3: PAK	O 5: Spezielle organische Parameter
A 4: Sonstige organische Parameter	A 5: Kationen, Tl. 2 (B, Ca, Mg, NH <sub>4</sub> , Hg, pH-Wert)
O 4: PBSM 2: Phenoxyalkancarbonsäuren	O 1: PBSM 1: N- und P-PBSM

Zeitraum	RV-Thema	Grundlage
April	<b>4. Länderübergreifender Ringversuch nach BBodSchV (LÜBRV)</b> (1) UB 1: Elemente im NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Extrakt, Cyanide (Bo) (2) UB 2: SHKW (PCP, PCB, p,p'-DDT) (3) UB 4: Elemente im Bodensättigungsextrakt	BBodSchV
Juni	<b>Trinkwasser RV A5</b> <b>Kationen Teil : B, Ca, Mg, Hg, NH<sub>4</sub>, pH-Wert</b>	TrinkwV
September	<b>Sonder-LÜRV SO-3: Arzneimittelrückstände in Rohwasser:</b> Diclofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen, Metoprolol...	
Oktober	<b>RV nach TR LAGA:</b> Bestimmungen in (a) Eluat und (b) Feststoffen: <b>a: S7-Eluate</b> (Elemente), <b>S4-Eluate:</b> Elemente, pH, Leitfähigkeit, Cl, SO <sub>4</sub> , ggf. Phenol-Index, CN) <b>b:</b> Summenparameter: EOX, TOC, MKW	TR LAGA DepV

Arzneimittelname	Einsatz als	Konsum [kg]/a *	Strukturformel
Diclofenac	Entzündungshemmer/ Schmerzmittel	85800,7	
Ibuprofen	Entzündungshemmer/ Schmerzmittel	344884,6	
Carbamazepin	Anti-Epileptikum	87604,9	
Bezafibrat	Cholesterinsenker	33475,6	
Clofibrinsäure	Cholesterinsenker	2,3 (2001) 1316,8 (1998)	
Sotalol	Betablocker	26649,2	
Metoprolol	Betablocker	92974,4	
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	53600,3	
Iopamidol	Röntgenkontrastmittel	42994,4	



Ringversuche im Trinkwasser 2009

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

 **Institut für Hygiene und Umwelt**  
Hamburger Landesinstitut für Lebensmittelsicherheit,  
Gesundheitsschutz und Umweltuntersuchungen

25

  
Hamburg