

Abbauuntersuchungen am Beispiel der 4-Nonylphenolpolyethoxylate (NPnEO) mit HPLC-MS/MS-Analyse



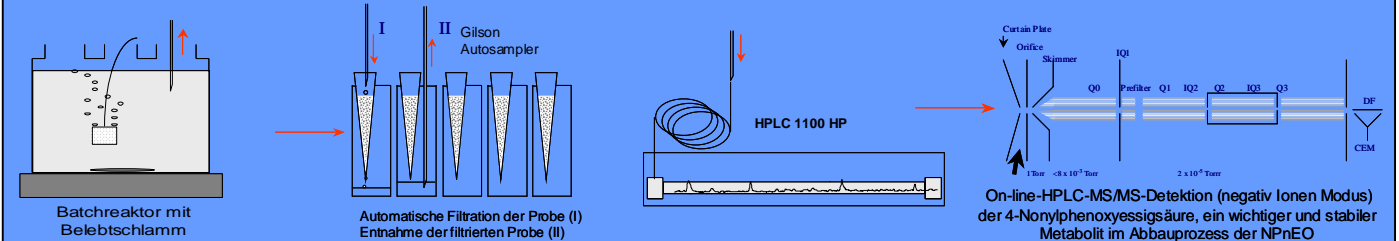
Peter Spengler, Andreas Link, Andrea Kern und Jörg W. Metzger

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart, Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie.

Zielsetzung

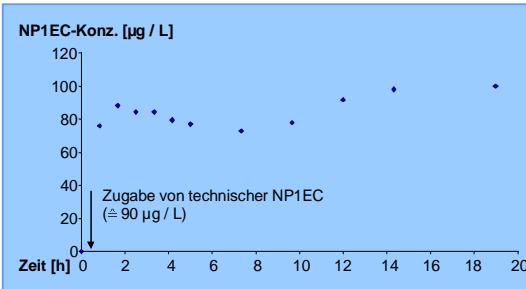
- Einsatz eines HPLC-MS-basierenden on-line Messsystems zur Analyse eines polaren, östrogen wirkenden NPnEO-Metaboliten im umweltrelevanten ($\mu\text{g/l}$) Konzentrationsbereich
- Untersuchung des Eliminations- und Abbauverhaltens der NPnEO in belebtem Schlamm unter aeroben Bedingungen

Versuchsaufbau für Batchversuche mit on-line HPLC-ESI-MS/MS-Detektion



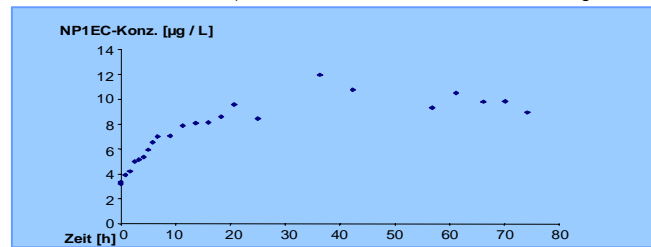
Vorversuche

- Tritt Sorption von 4-Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) an der Gefäßwand auf?



⇒ in dest. Wasser finden keine relevanten Sorptionsprozesse statt.

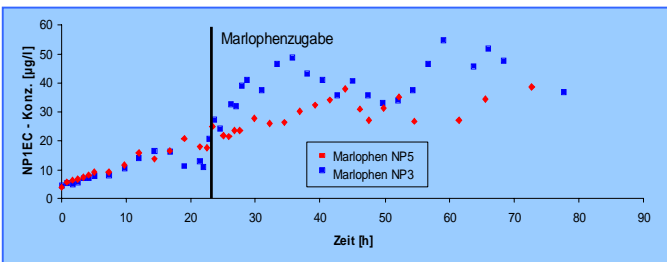
- Ist NP1EC im Belebungsbecken einer Kläranlage bereits vorhanden?
- Werden bereits vorhandene, an Belebtschlamm sorbierte NPnEO zu NP1EC oxidiert (Änderung der NP1EC-Konzentration mit der Zeit) und wann ist die Oxidation zu NP1EC abgeschlossen?



⇒ NP1EC ist bereits vorhanden in einer Konzentration von $3 \mu\text{g/l}$, bei weiteren Ansätzen auch bis zu $10 \mu\text{g/l}$; nach 24h wird ein über weitere 48h im Rahmen der Messgenauigkeit konstantes Konzentrationsniveau erreicht (steady state bei etwa $9 \mu\text{g/l}$).

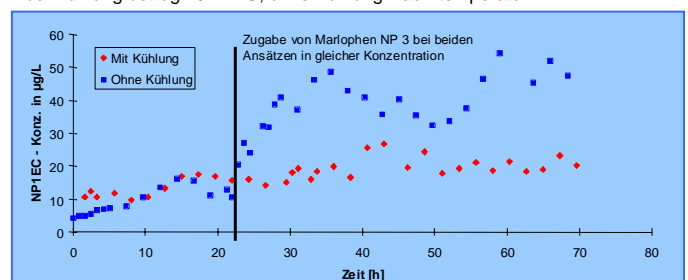
Eliminationsversuche in belebtem Schlamm

- Welchen Einfluss hat die mittlere Ethoxylatkettenlänge auf die NP1EC-Bildung? Zugesezte NPnEO-Mischung (jeweils gleiche molare Mengen): Marlophen NP 3 bzw. 5 mit 3 bzw. 5 Ethoxylateinheiten im Mittel, (Firma CONDEA Chemie GmbH, Germany).



⇒ Die Oxidation von Marlophen NP 5 zu NP1EC erfolgt langsamer als die von Marlophen NP 3; die nach ca. 48h erreichte NP1EC-Konzentration ist im Falle der Marlophen NP 5-Zugabe geringfügig erniedrigt.

- Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die NP1EC-Bildung? Die Temperatur bei Kühlung betrug $10-11 \text{ }^\circ\text{C}$, ohne Kühlung Raumtemperatur.



⇒ Bei Kühlung ist die 4-NP1EC-Bildung durch NPnEO-Abbau deutlich geringer und verlangsamt; durch erneute Zugabe von Marlophen NP 3 nach 96h (nicht abgebildet) konnte gezeigt werden, dass die geringere Abbauleistung der Mikroorganismen nicht auf ihr Absterben zurückzuführen ist.

Ergebnisse und Ausblick

- Das vorgestellte on-line-Messsystem ist auch ohne vorgeschaltete Anreicherung und Aufreinigung sehr gut zur Analyse von 4-Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) im Spurenbereich in Abwasserproben geeignet.
- NP1EC, ein polares Abbauprodukt von NPnEO mit östrogenen Wirkung, tritt im Belebungsbecken in Konzentrationen von $3 - 10 \mu\text{g/l}$ auf und wird durch Oxidation von an den Belebtschlamm sorbierten NPnEO freigesetzt.
- Die mittlere Ethoxylatkettenlänge einer NPnEO-Mischung hat Einfluss auf die Geschwindigkeit der NP1EC-Bildung; die Menge an gebildeter NP1EC wird von der mittleren Ethoxylatkettenlänge der untersuchten Marlophen-Mischungen nur geringfügig beeinflusst; Demgegenüber führt eine Temperaturniedrigung sowohl zu einer Verlangsamung als auch zu einer deutlich geringeren NP1EC-Bildung.
- Die vorgestellte Methode eignet sich auch sehr gut zur Quantifizierung längererkettiger Nonylphenolpolyethoxycarbonsäuren, die ebenfalls als aerobe Eliminationsprodukte im Verlauf des Abbauprozesses entstehen.