

Gutachten

Versuche zur Entfernung von Arzneimittelrückständen, steroiden Hormonen und polaren Pestizidrück- ständen aus dotiertem Trinkwasser mit Carbonit[®]-Wasserfiltern

Auftraggeber: Carbonit[®] Filtertechnik GmbH

Auftragnehmer: Prof. Dr. Hans-Jürgen Stan

Bearbeitet durch: Dr. Thomas Heberer, Achim Klöpfer & Gudrun Fricke,
AG Wasseranalytik am Institut für Lebensmittelchemie der Technischen
Universität Berlin, Sekr. TIB 4/3-1, Gustav-Meyer Allee 25, 13355 Berlin

Summary

Expertise:

Study on the removal of pharmaceutical residues, steroid hormones and polar pesticides from fortified drinking water samples applying Carbonit[®] drinking water filters

Several polar pesticides frequently used in agriculture and several pharmaceutically active compounds originating from purified municipal sewage effluents have recently been recognized as potential ground and drinking water contaminants. In this study activated carbon block drinking water filter units manufactured for household use by the *Carbonit[®] Filtertechnik GmbH* were exemplarily investigated concerning their removal efficiency for several organic compounds such as polar drug residues, steroid hormones and several polar pesticides.

The following compounds were tested in this study:

- carbamazepine (antiepileptic drug), clofibrac acid (active metabolite of several blood lipid regulating drugs), diclofenac (analgesic, antirheumatic drug), ibuprofen (analgesic, antirheumatic drug), ketoprofen (analgesic drug) and propyphenazone (analgesic drug).
- 17 β -estradiol und ethinyl estradiol as environmentally relevant steroid hormones.
- the polar herbicides mecoprop, dichlorprop, MCPA, 2,4-D, bentazone and the pesticide metabolite p,p'-DDA (polar metabolite of the insecticide p,p'-DDT).

The study concerning the removal efficiency of these compounds was carried out in two parallel experiments (one for the steroids and one for the polar contaminants). The drinking water samples were spiked at individual concentrations of 0.1 or 1 $\mu\text{g/L}$ per compound, respectively. These fortification levels were selected with regard to those concentrations of drug residues that have recently been reported in ground and drinking water samples and with regard to the maximum tolerance level for pesticide residues in drinking water set to 0.1 $\mu\text{g/L}$ by the European Union.

The laboratory experiments and an additional experiment under practical conditions showed that all of the investigated compounds (including the very polar pesticides and drug residues) were removed by the Carbonit[®] charcoal filters. During the whole testing period (until the mechanical blocking of the test filters: "filter lifetime") all of the investigated compounds were efficiently removed at environmentally relevant concentrations. In almost all of the effluents from the filter units none of the fortified contaminants could be detected. Infrequently, a few of the spiked contaminants were detected but only at trace-level concentrations close to the limits of detection (<1 ng/L). Thus, as compiled in the following table, the removal rates for the individual analytes calculated from the spiked concentrations and the detection limits of the analytical procedures were between > 99 and > 99,9%.

analyte	removal efficiency of the filter	
	lifetime testing (mechanical blocking of the filter)	compound class
carbamazepine	> 99,9 %	polar drug residues
clofibric acid	> 99,9 %	
diclofenac	> 99,5 to > 99,9 %	
ibuprofen	> 99,9 %	
ketoprofen	> 99,9 %	
propyphenazone	> 99,9 %	
17 β -estradiol	> 99 %	steroid hormones
ethinyl estradiol	> 99 %	
bentazone	> 99,9 %	polar pesticide residues
2,4-D	> 99,9 %	
dichlorprop	> 99,9 %	
MCPA	> 99,9 %	
mecoprop	> 99,9 %	
p,p'-DDA	>99,5 to > 99,9 %	

Kurzbeschreibung

In der vorliegenden Arbeit wurden die von der Firma *Carbonit® Filtertechnik GmbH* produzierten Filtersysteme für den häuslichen Gebrauch exemplarisch bezüglich ihres Rückhaltevermögens für einige ausgewählte organische Rückstände getestet. Das Spektrum der zu untersuchenden Verbindungen wurde in vorheriger Abstimmung mit der Firma *Carbonit®* festgelegt und umfasste steroidale Hormone, polare Arzneimittelrückstände und polare Pestizide bzw. einen Pestizidmetaboliten.

Für die Untersuchungen wurden folgende Verbindungen exemplarisch ausgesucht:

- Carbamazepin (Antiepileptikum), Clofibrinsäure (Blutlipidsenker), Diclofenac (Antirheumatikum/Analgetikum), Ibuprofen (Antirheumatikum/Analgetikum), Ketoprofen (Analgetikum) und Propyphenazon (Analgetikum).
- die umweltrelevanten Steroidhormone 17 β -Estradiol und Ethinylestradiol.
- die polaren, besonders trinkwasserrelevanten Herbizide Mecoprop, Dichlorprop, MCPA, 2,4-D und Bentazon, sowie der Metabolit p,p'-DDA, das polare Abbauprodukt des Insektizids p,p'-DDT.

Die Untersuchungen zum Rückhaltevermögen der oben genannten Verbindungen wurden in zwei Parallelansätzen (einer für die Steroide und einer für die polaren Kontaminanten) durchgeführt.

Die in den Versuchen dotierten Konzentrationen lagen bei 0,1 bzw. 1 µg/L je Einzelverbindung. Diese Konzentrationen orientierten sich einerseits an den bislang in Untersuchungen von Grund- bzw. Trinkwasserproben gefundenen Konzentrationen an polaren Arzneimittelrückständen, zum anderen an dem in der Trinkwasserverordnung für Pestizidrückstände festgelegten Grenzwert von 0,1 µg/L.

Die Untersuchungen im Labor bzw. in der Praxis zeigten, dass alle untersuchten Verbindungen, also auch sehr polare Pestizid- und Arzneimittelrückstände, in den von uns untersuchten praxisnahen Konzentrationen, von den getesteten Carbonit®-Aktivkohlefiltern über den gesamten Versuchszeitraum (Lebenszeit der Filter) vollständig zurückgehalten wurden.

Analyt	Rückhaltevermögen des Filters Versuchsbeginn bis Versuchsende (mechanische Blockierung des Filters)	Verbindungsclass
Carbamazepin	> 99,9 %	Polare Arzneimittelrückstände
Clofibrinsäure	> 99,9 %	
Diclofenac	> 99,5 bis > 99,9 %	
Ibuprofen	> 99,9 %	
Ketoprofen	> 99,9 %	
Propyphenazon	> 99,9 %	
17β-Estradiol	> 99 %	Steroidhormone
Ethinylestradiol	> 99 %	
Bentazon	> 99,9 %	Polare Pestizidrückstände
2,4-D	> 99,9 %	
Dichlorprop	> 99,9 %	
MCPA	> 99,9 %	
Mecoprop	> 99,9 %	
p,p'-DDA	>99,5 bis > 99,9 %	

1. Einleitung

Die verbreitete Anwendung von Pestiziden (oder genauer Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PBSM)) in der landwirtschaftlichen Produktion ist seit Jahrzehnten auch als mögliche Ursache für eine Kontamination von Grundwasser und Trinkwasser angesehen worden. Die Anwendung von Pestiziden wurde deshalb im Einzugsbereich der Wasserwerke eingeschränkt (Trinkwasserschutzgebiete), dabei wurden die Pestizide zusätzlich in unterschiedliche Wassergefährdungsklassen eingeteilt. Eine besondere Gefahr geht dabei von polaren, gut wasserlöslichen Pestiziden aus, die hauptsächlich als Herbizide eingesetzt werden. Im Jahr 1980 wurde für die Europäische Union für Pestizide einschließlich ihrer