



**Methoden zur Aufklärung von Transformationsprodukten  
am Beispiel des Iopromids**

**Manoj Schulz, Dirk Löffler, Manfred Wagner, Thomas A. Ternes**

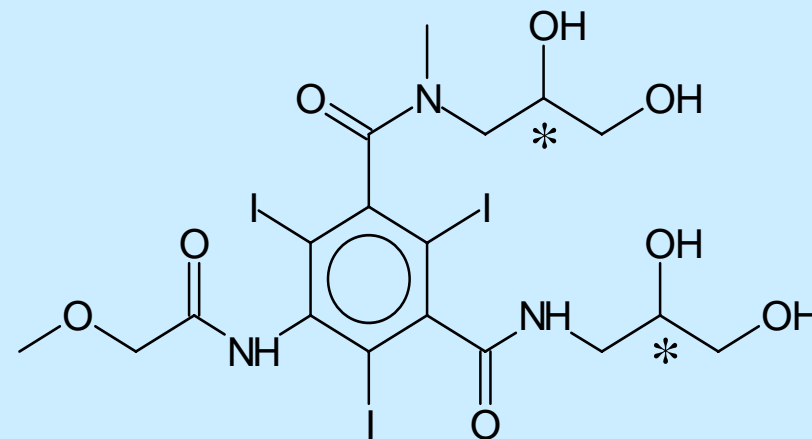
# Profil des iodierten Röntgenkontrastmittels Iopromid

**Jährliche Verbrauch (Deutschland): ca. 130 t/a,  
> 95% unverändert ausgeschieden**

**log K<sub>OW</sub>: -2.33-(-2.05)** (Steger-Hartmann et al., 1999)

**K<sub>d</sub> (Belebtschlamm/Faulschlamm): 5.2-30 L/kg** (Carballa et al., 2008; Ternes et al., 2005)

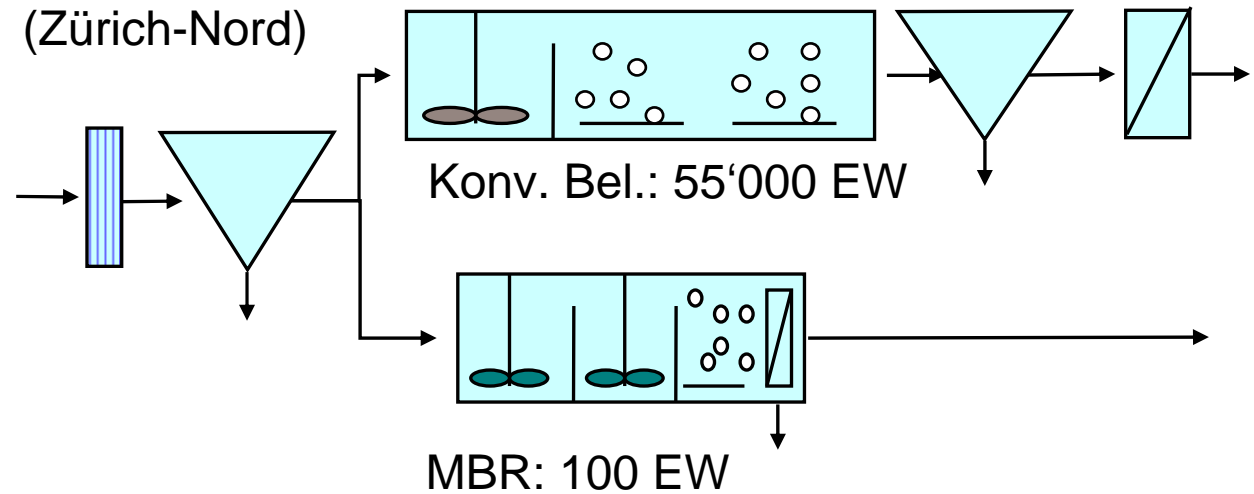
**pK<sub>a</sub>: 9.9** (Bayer-Schering)



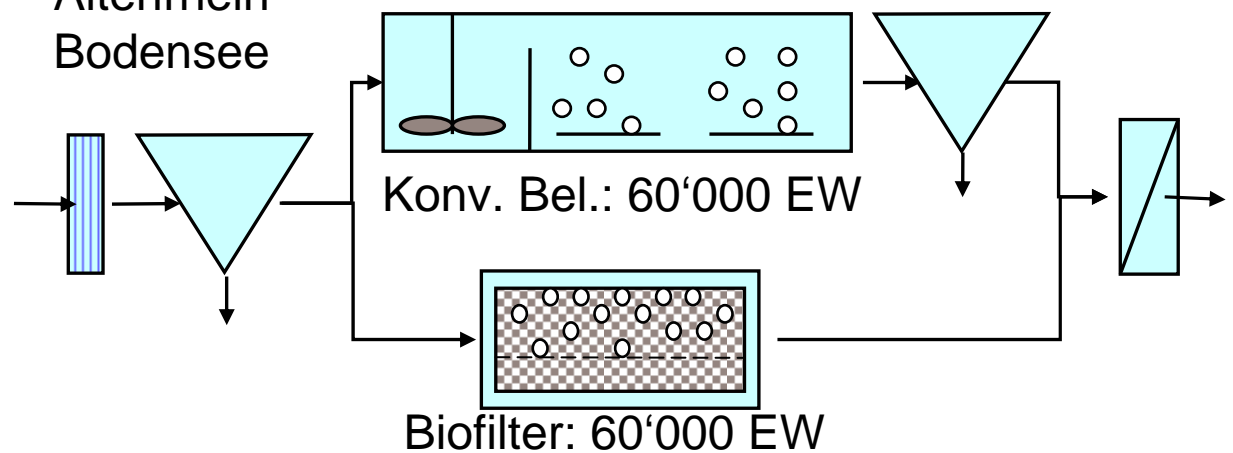
# Vergleich von Biofilter, konventionelle Belebung und Membranbioreaktor (MBR) in der Kläranlage (KA)



Kloten-Opfikon  
(Zürich-Nord)



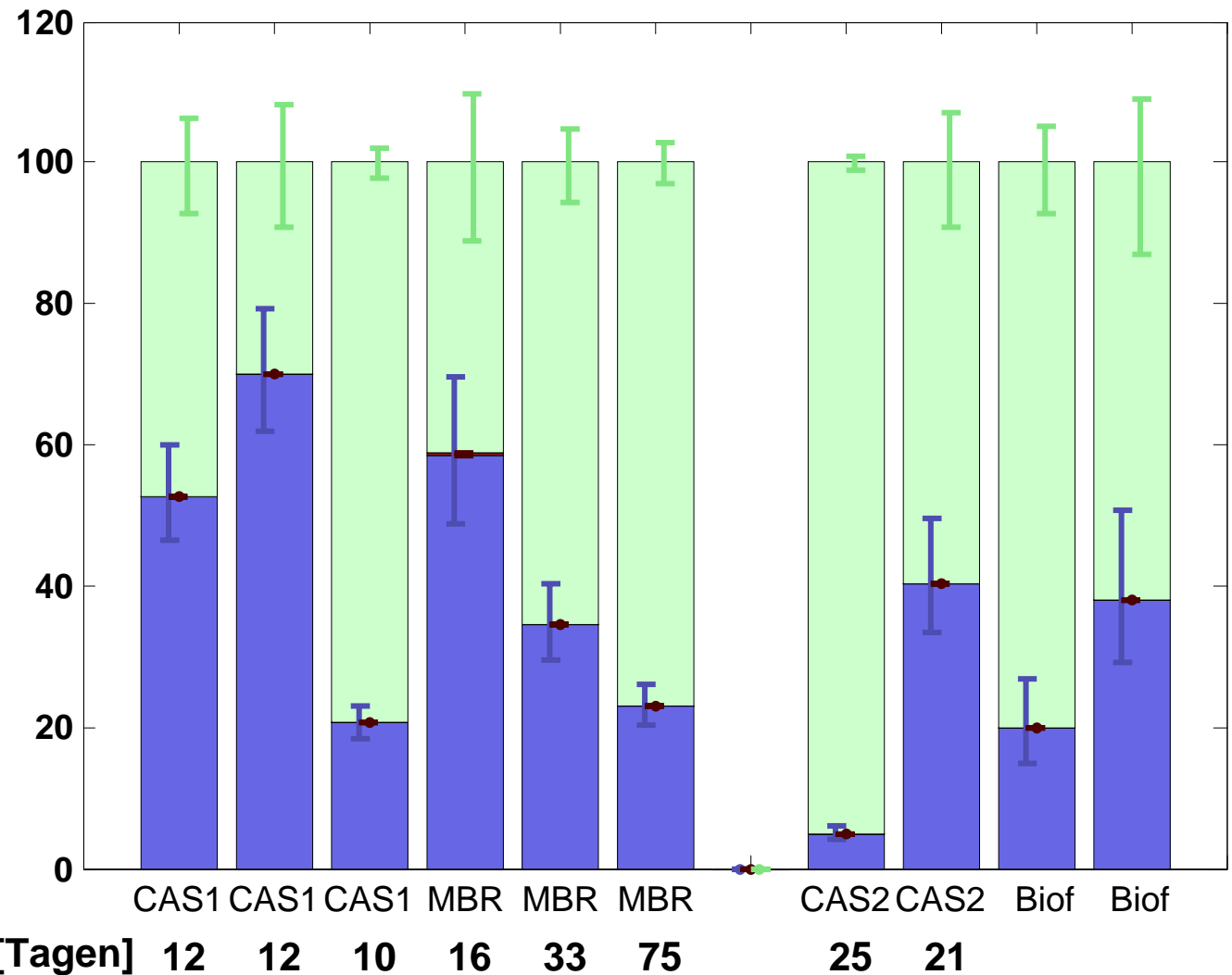
Altenrhein  
Bodensee



# Iopromidabbau in Biofilter, konventionelle Belebung und Membranbioreaktor (MBR)

Anteil in %  
Ablauf eliminiert

eliminiert ~ abgebaut

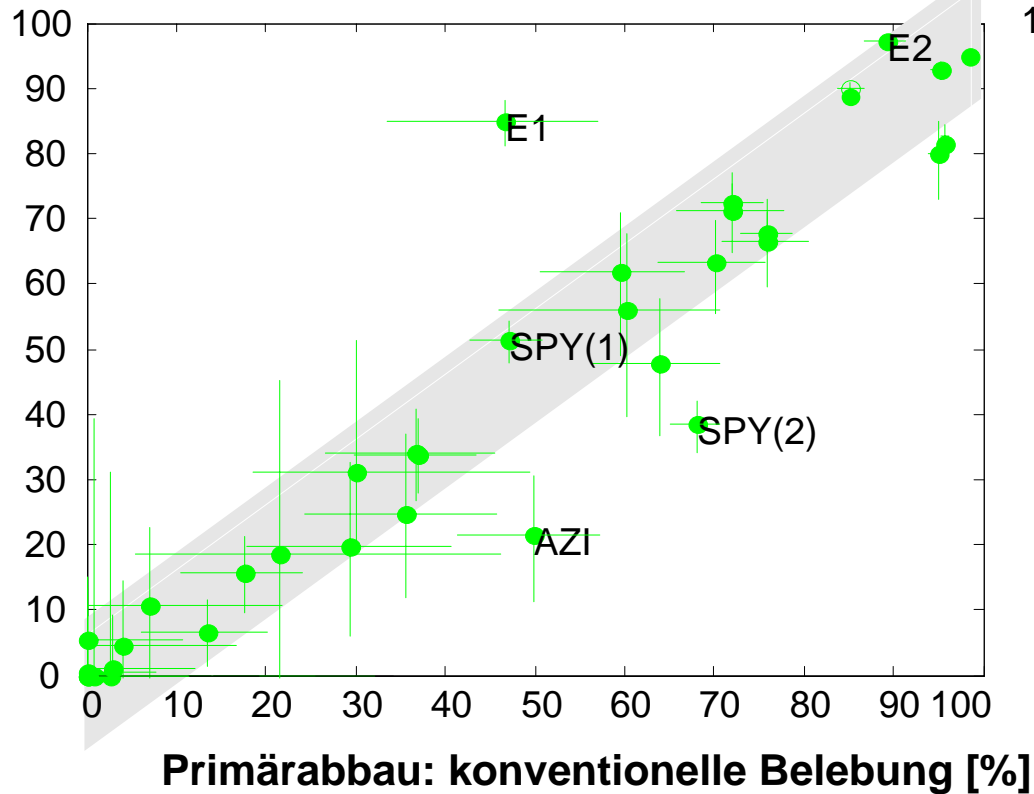


Quelle: Joss et al., Wat. Res. 2005

# Vergleich Primärabbau MBR, Biofilter, konv. Belebung in der Kläranlage (KA)

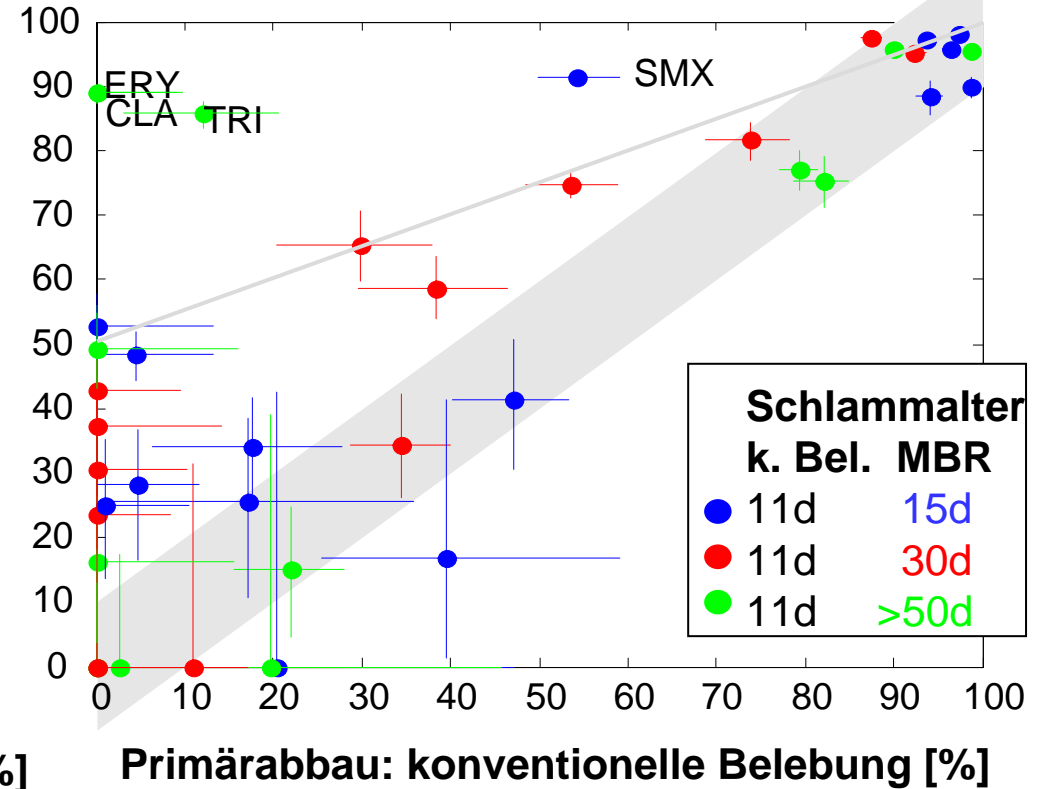
## Biofilter/konventionelle Belebung

Primärabbau: Biofilter [%]



## MBR/konventionelle Belebung

Primärabbau: MBR [%]



Quelle: Joss und Siegrist, 2005, Eawag News

## KA Braunschweig

Verregnung von gereinigtem Abwasser und Faulschlamm auf 3000 h landwirtschaftlich genutzten Feldern seit über 50 Jahren

Iopromid

Zulauf: 18  $\mu\text{g/L}$ , Ablauf: 3  $\mu\text{g/L}$

Brunnen im Verregnungsfeld: <BG



## Versickerungsverhalten von Iopromid an „gestörten“ Bodensäulen

**Gestörte Bodensäule** von luftgetrocknetem  
und gesiebttem Boden (< 2mm), **BBA-Richtlinie** IV 4-2

**Sättigung des Bodens** mit 0.01 M CaCl<sub>2</sub> Lösung  
bis zur **maximalem Wasserhaltekapazität**

### Versickerung:

393 mL 0.01 M CaCl<sub>2</sub> Lösung (**200 mm Niederschlag**)  
wurden über **48 h** im Dunkeln bei 20 ± 2°C aufgebracht



**typischer  
Ackerboden  
(Mähwiese)**



**Waldboden  
(Kiefernwald)**



**Ackerboden  
(Winterweizen)**

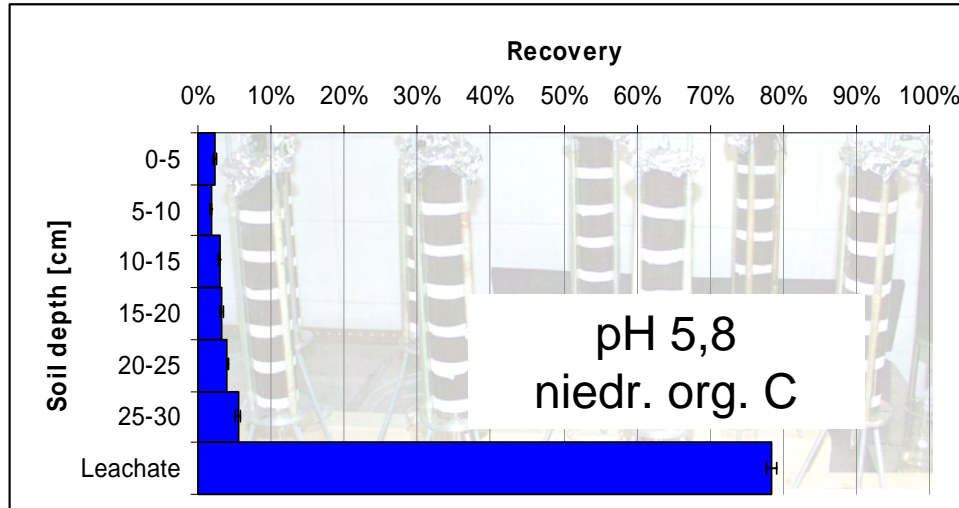


	<i>LUFA 2.2</i>	<i>Euro Soil 5</i>	<i>Neuenkirchen</i>
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5.8	2.9	7.0
C <sub>org</sub> [%]	2.3	6.3	1.3

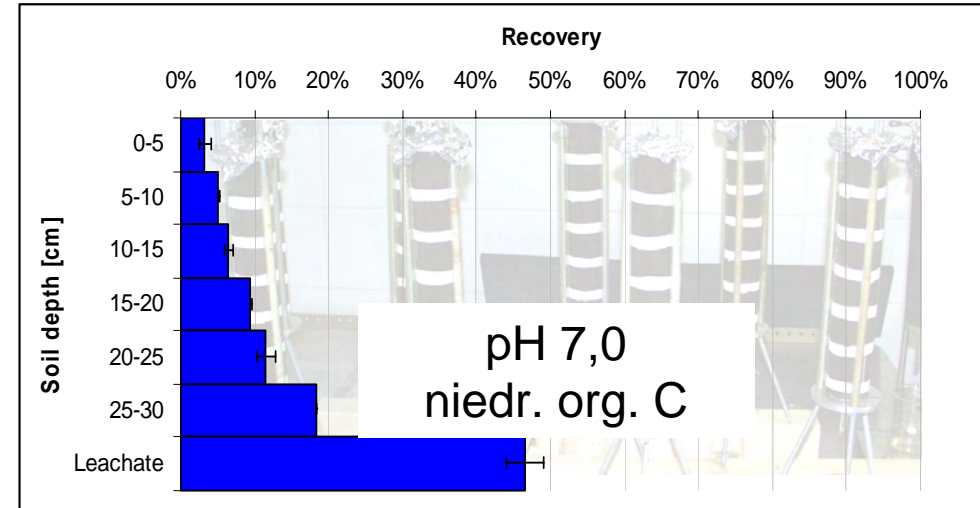
Quelle: Oppel et al., STOTEN, 2004

# Leachingverhalten: $^{14}\text{C}$ -Iopromid

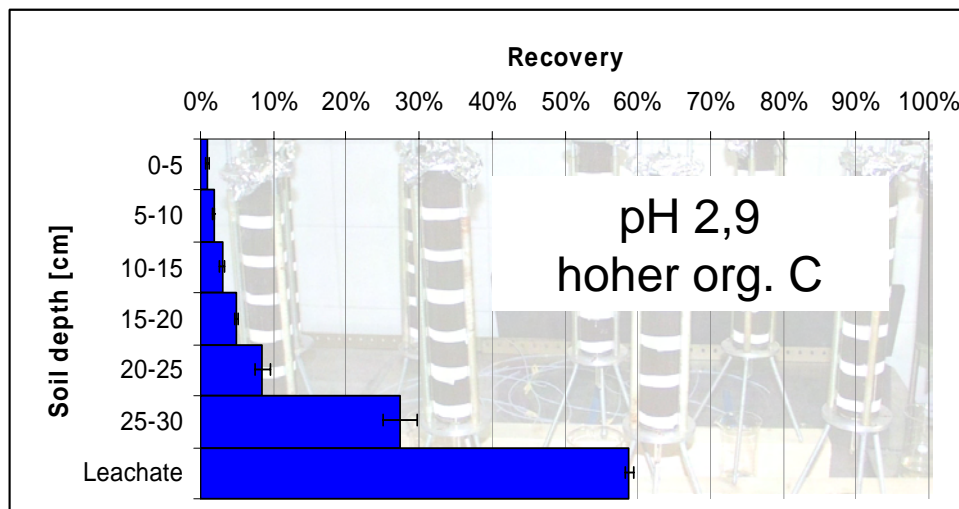
## LUFA 2.2



## Neuenkirchen



## EuroSoil 5

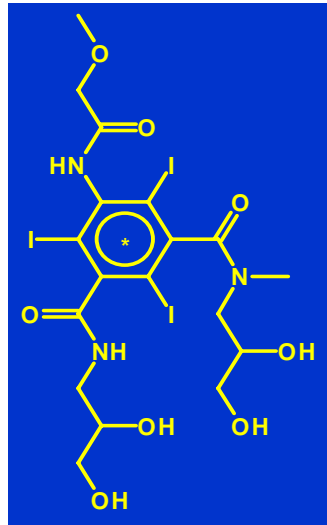


## Hohes Leachingpotenzial.

Polares Molekül mit  
hoher Wasserlöslichkeit  
( $\log K_{OW} = -2.33$ )

Quelle: Oppel et al., STOTEN, 2004

# Bildung von Transformationsprodukten (TPs) des Iopromids in den Bodensäulen

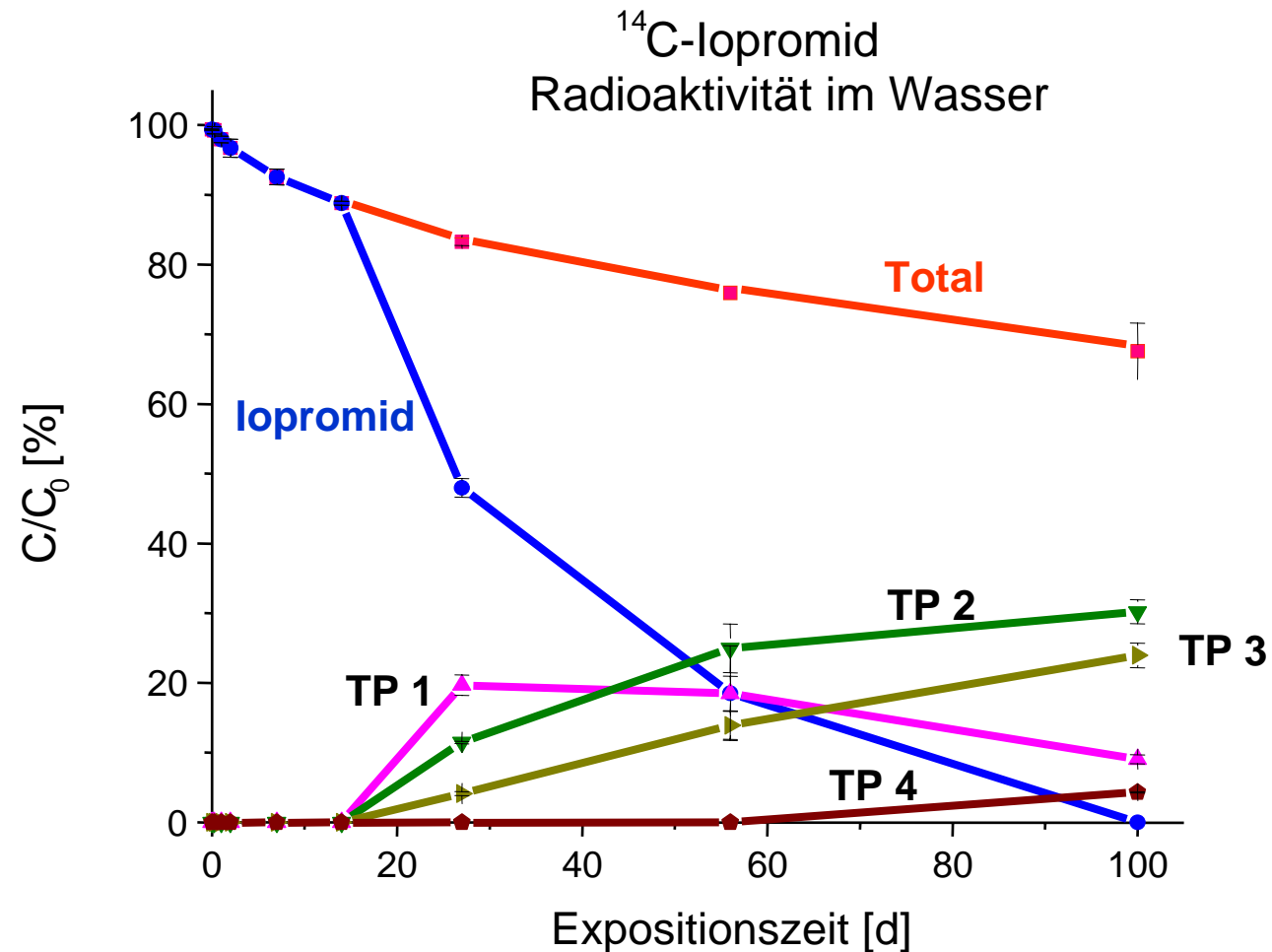
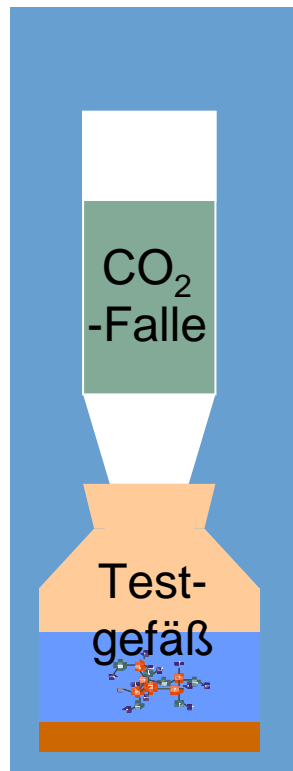


	<i>LUFA 2.2</i>	<i>Euro Soil 5</i>
Iopromid LC Tandem MS	0%	38 ± 7%
<sup>14</sup> C-Radioaktivität LSC	79 ± 1%	59 ± 3%

TLC Radio-Det.	<i>LUFA 2.2</i>	<i>EuroSoil 5</i>
Iopromid	0%	50 ± 1%
TP 1	50 ± 2%	9 ± 4%
TP 2	18 ± 1%	-
TP 3	11 ± 3%	-
Summe	79%	59%

Quelle: Oppel et al., STOTEN, 2004

# Verhalten von Iopromid im Wasser/Sediment-System



Quelle: Löffler et al., ES&T, 2005

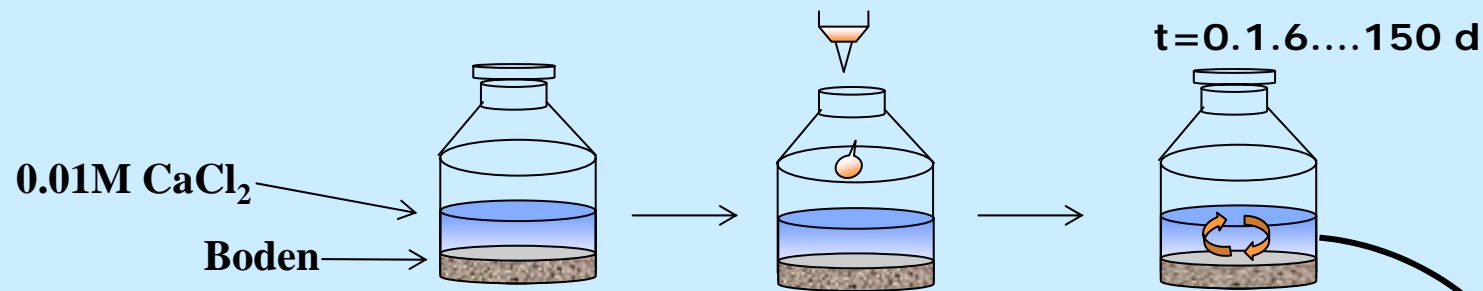
# Identifizierung der Transformationsprodukte von Iopromid

**Diplomarbeit: Manoj Schulz**

*Quelle: Schulz M., Löffler D., Wagner M., Ternes T.A., ES&T, 2008, 42, 7207-7217*

# Transformation von Iopromid im Boden/Wasser-System

## ➤ Aerobe Batchexperimente

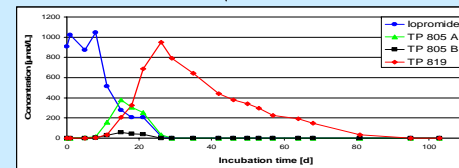
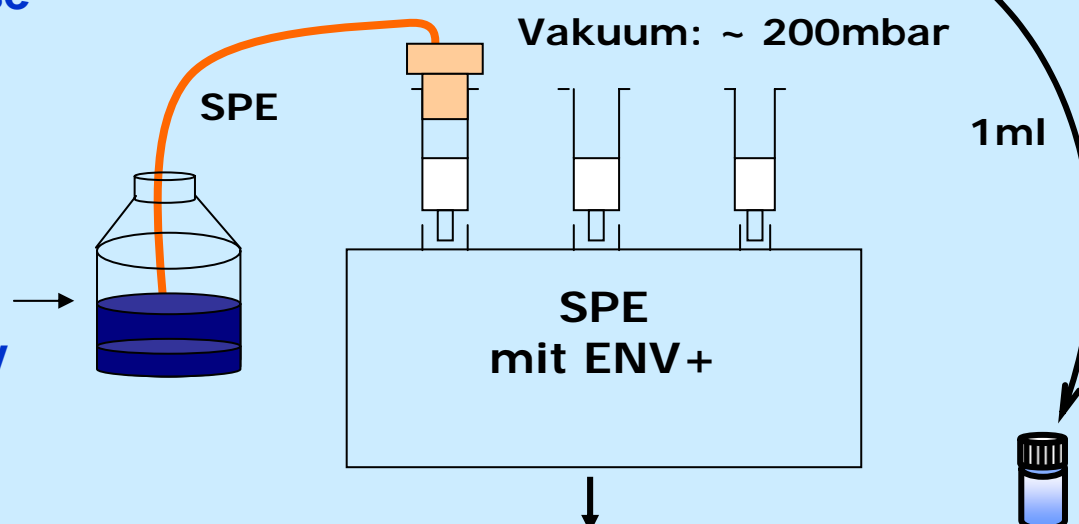


## ➤ Abtrennen der wässr. Phase

## ➤ SPE

## ➤ Detektion:

## ➤ LC-Tandem MS oder LC/UV

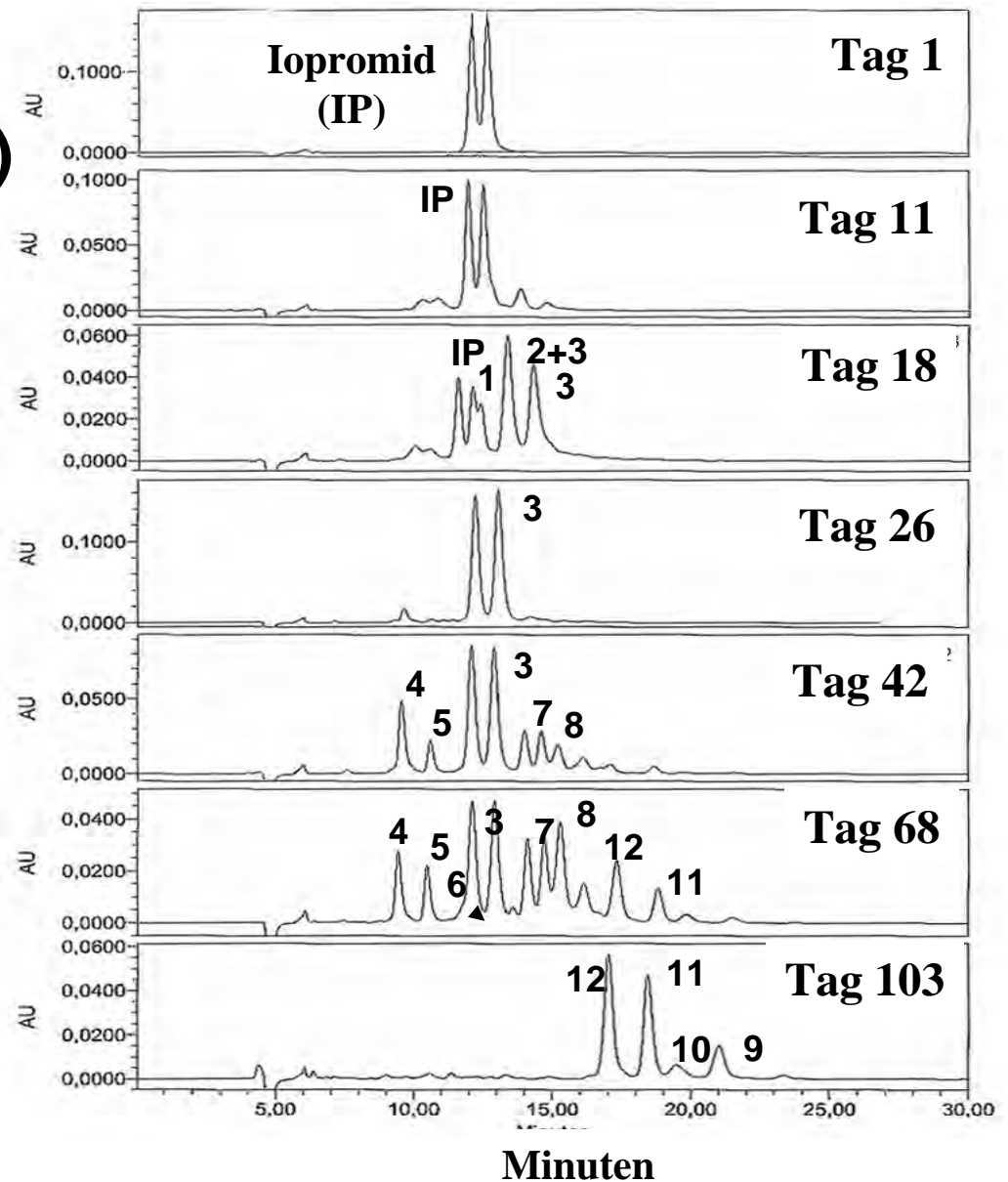
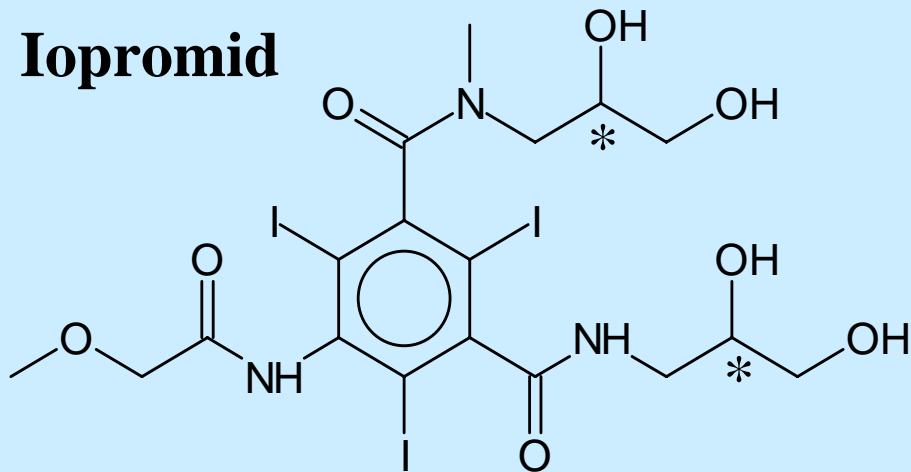


# Aerobe Abbauexperimente Wasser/Boden-System (LC/UV)

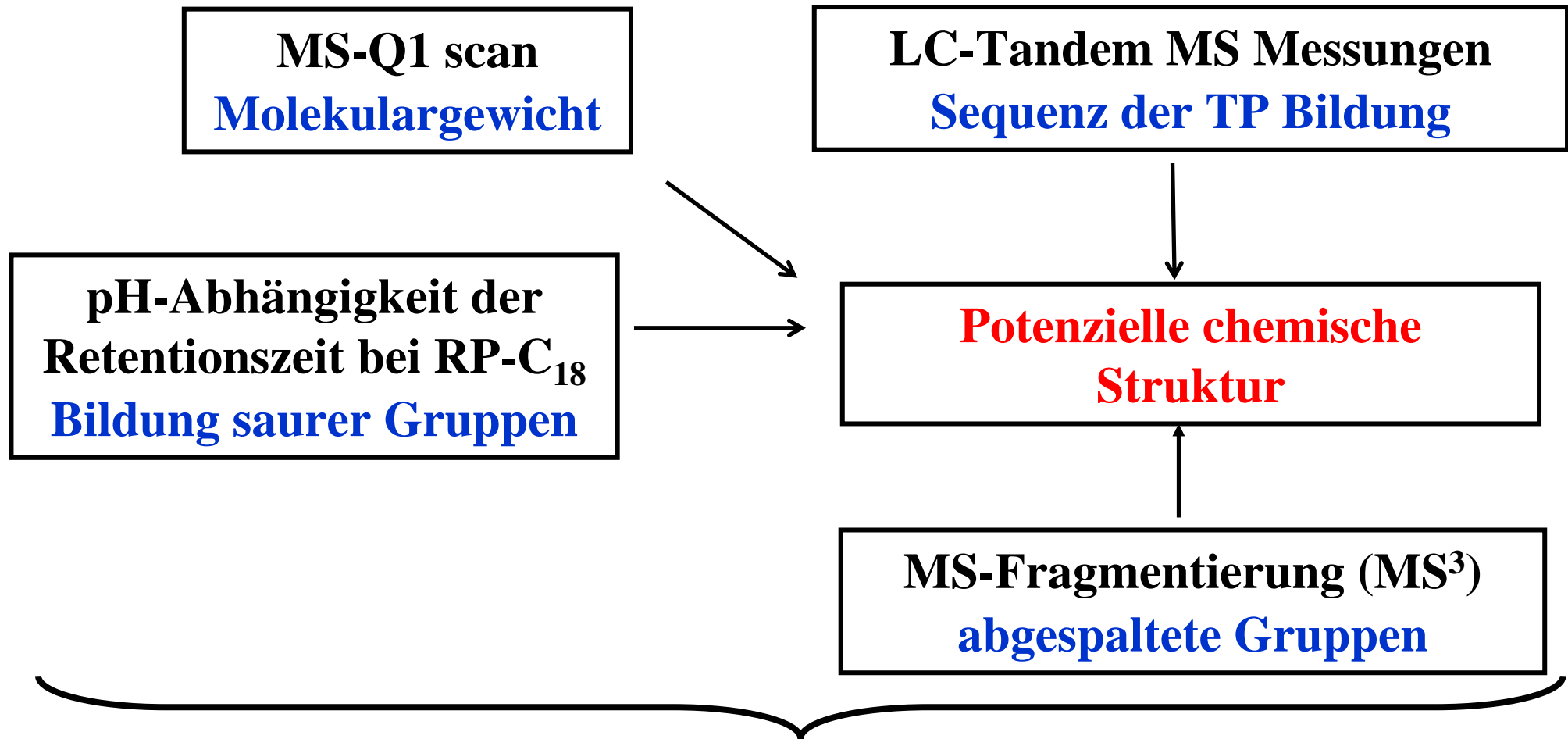
2 Synergy Polar RP (10 mm (id), 250 mm, 4 µm),  
Isokratisch (0.1% Ameisensäure, 10% ACN)

**Bildung von 12 Iopromid-  
Transformationsprodukten (TP)**  
*Detektion mittels HPLC/UV*

**Iopromid**



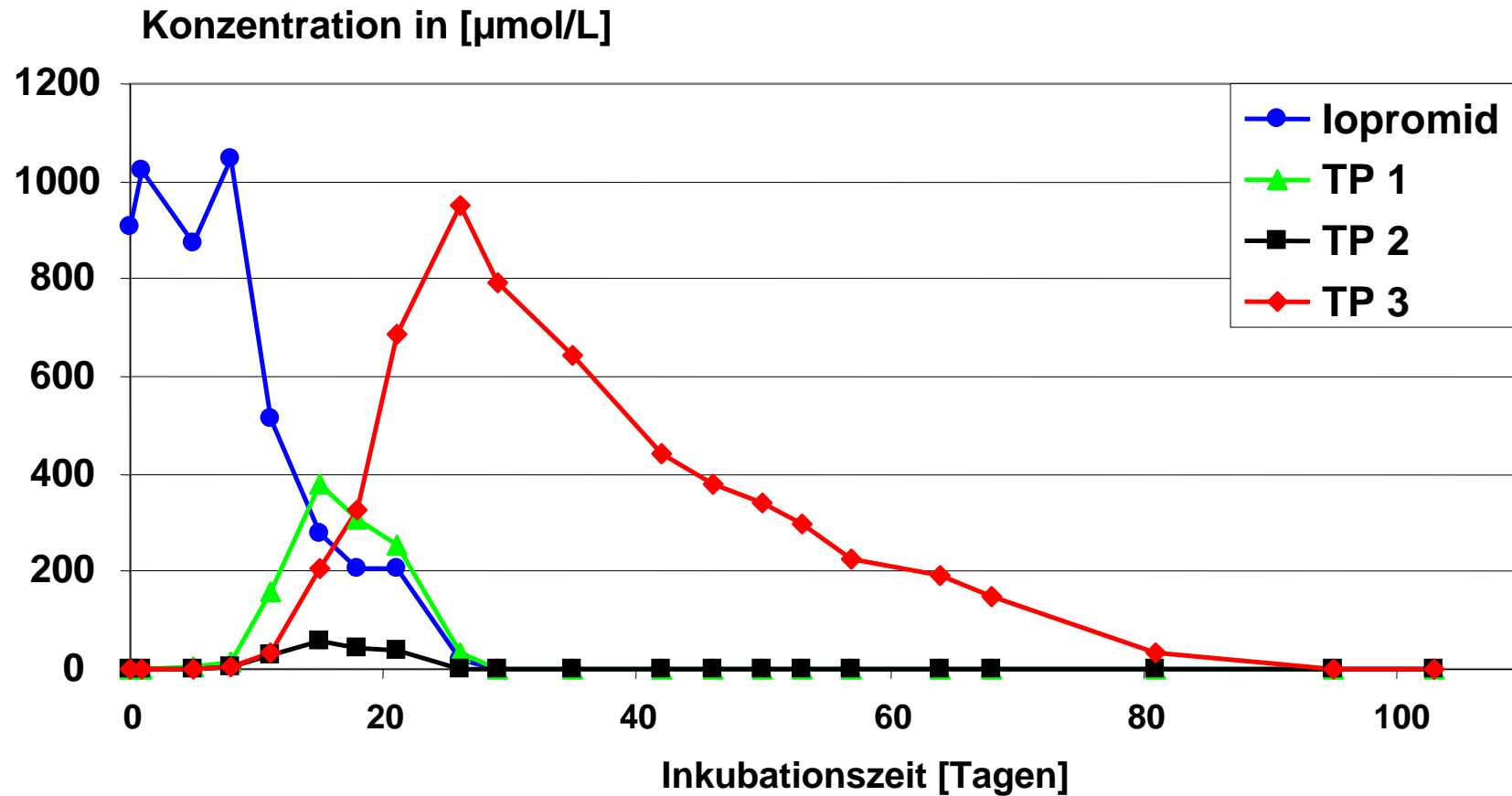
# Konzept: Aufklärung der chemischen Strukturen



Bestätigung durch <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR

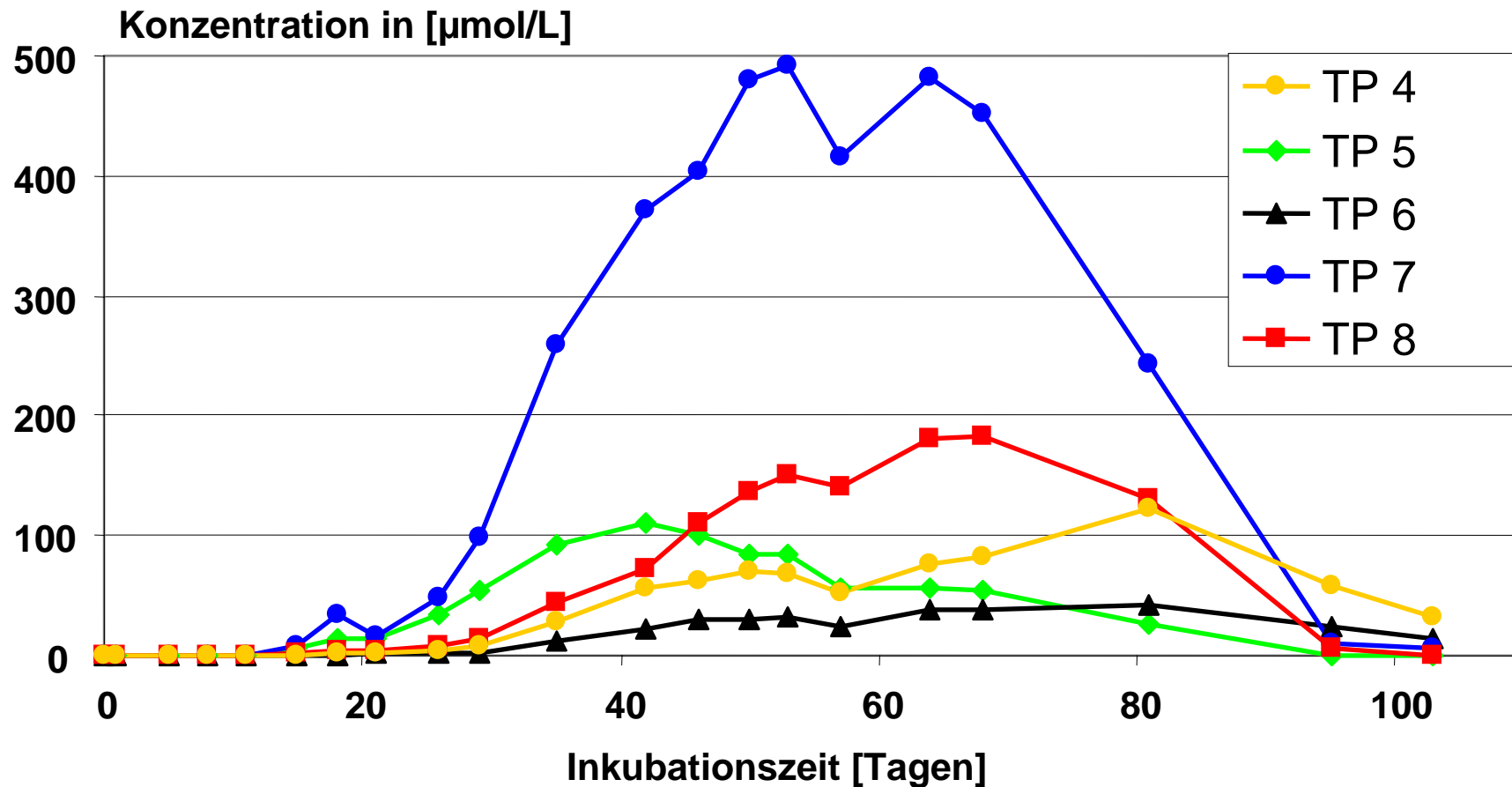
# Iopromid Transformation

## Phase I



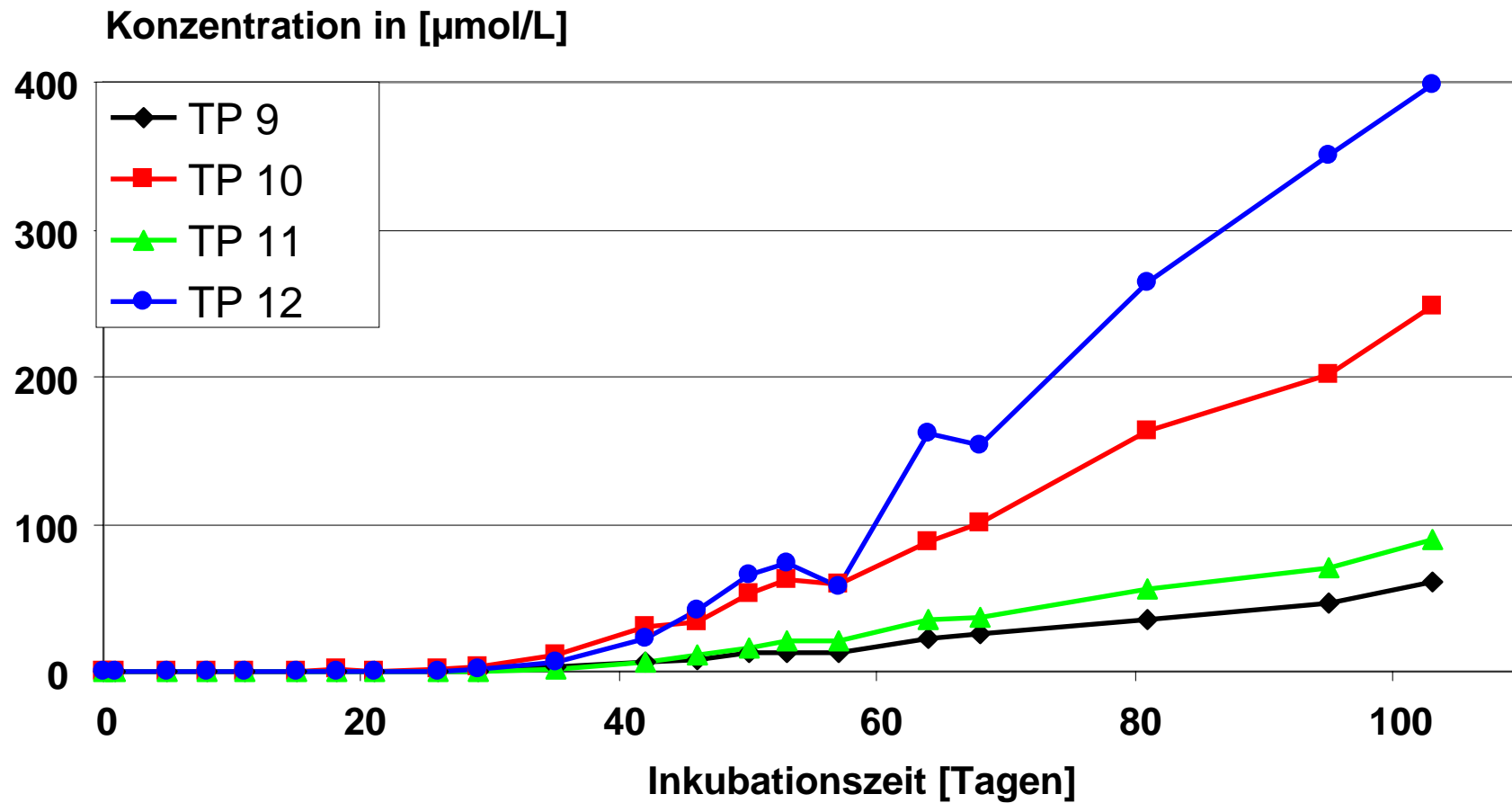
# Iopromid Transformation

## Phase II

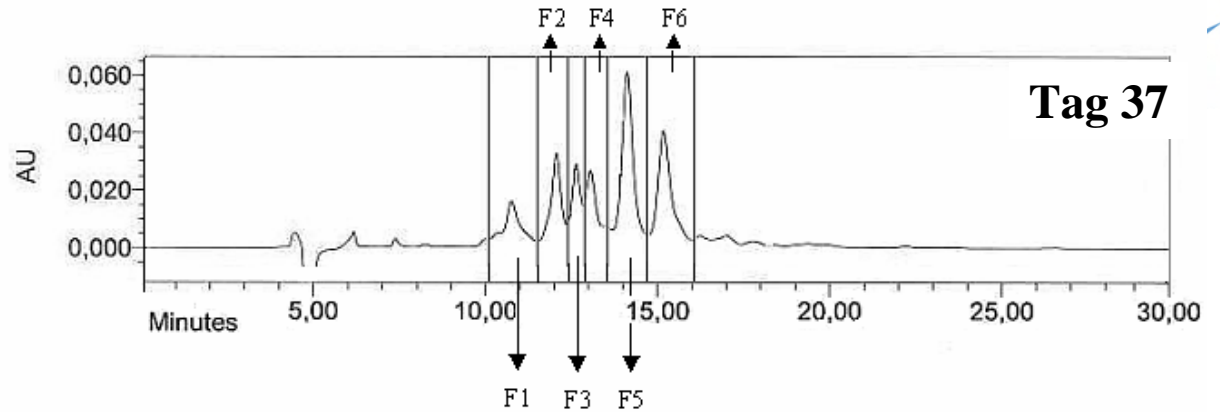


# Iopromid Transformation

## Phase III

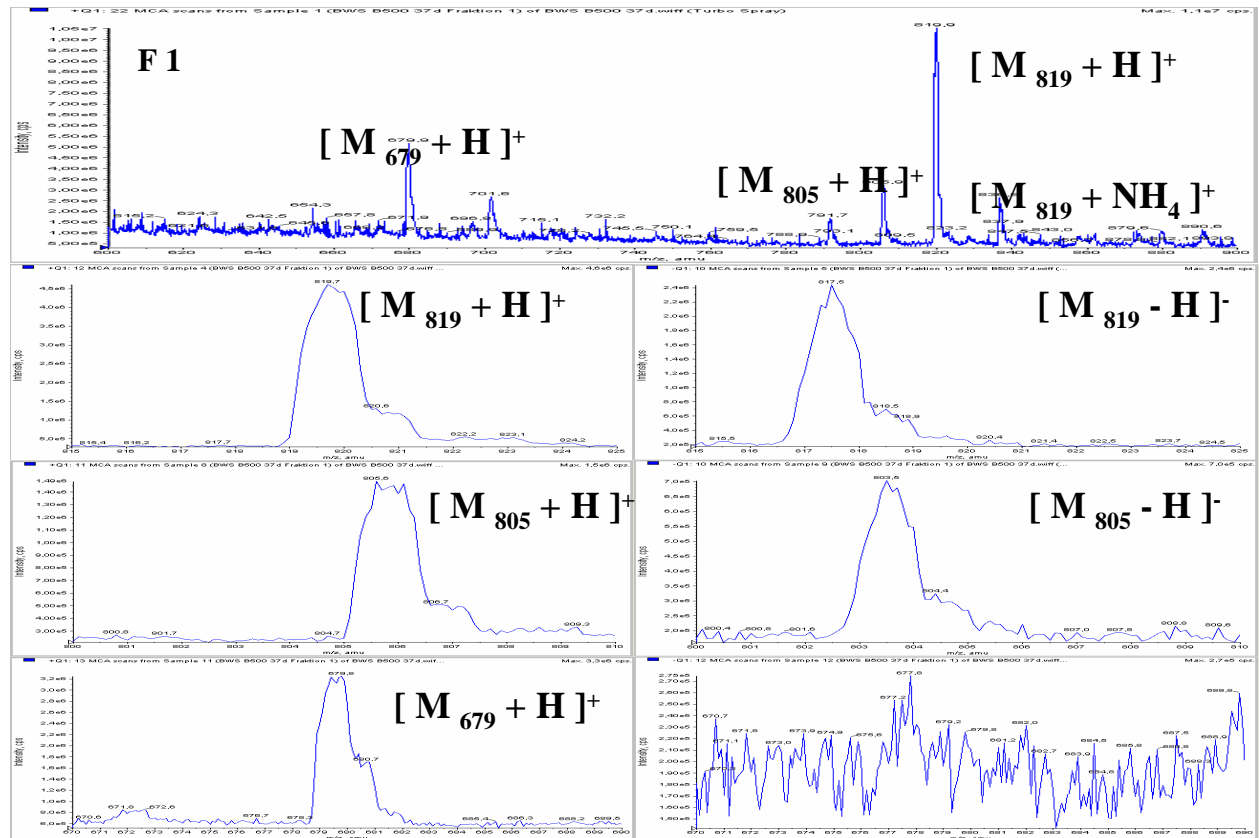


# LC Fraktionierung mittels LC/UV



## Tandem MS, Q1-scan

Bestätigung der molaren  
Masse in **pos. und neg. Mode**  
und  $m/z = 128$  (HI) wurde  
abgespalten

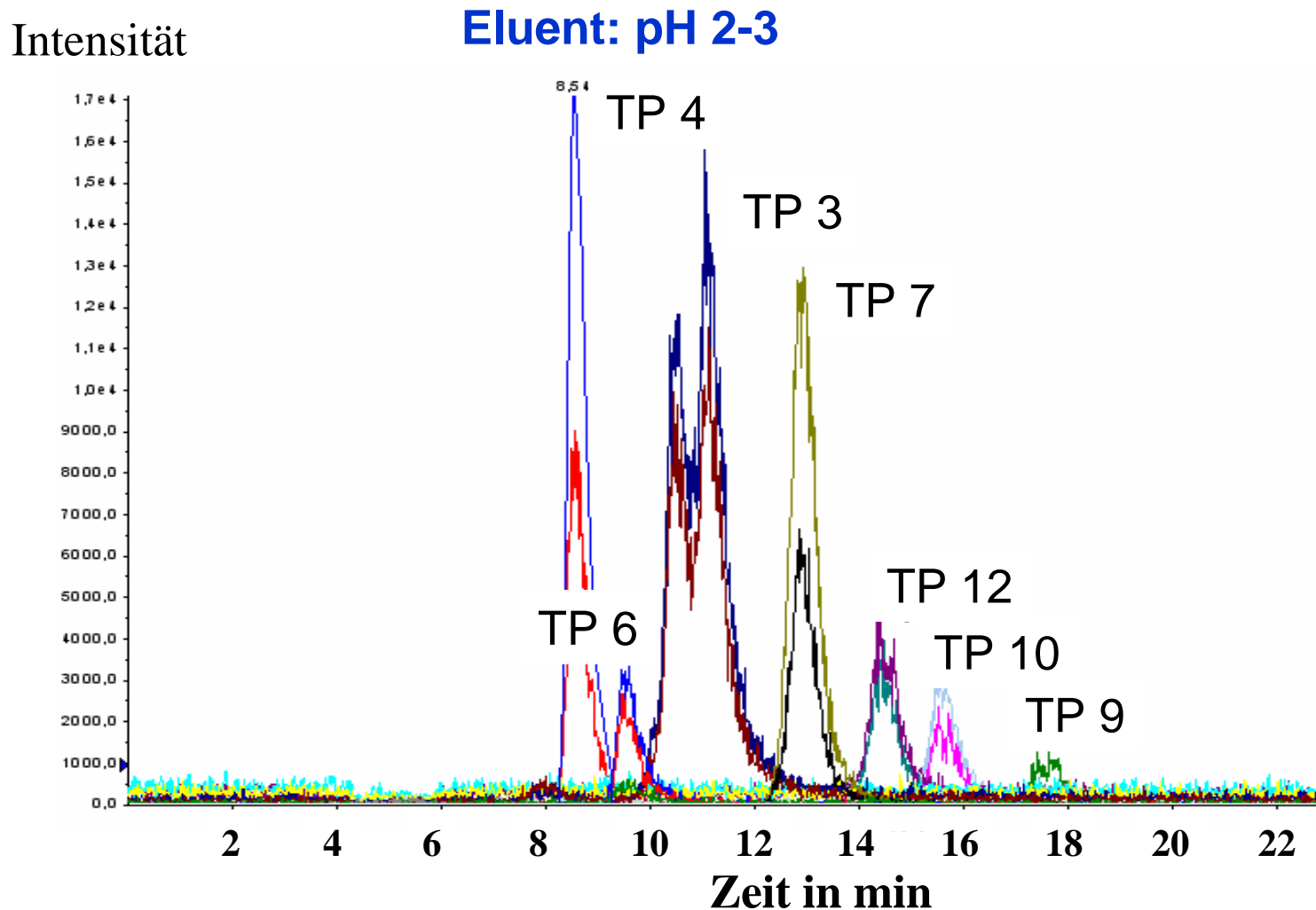


## Molekulargewichte der potenziellen TPs

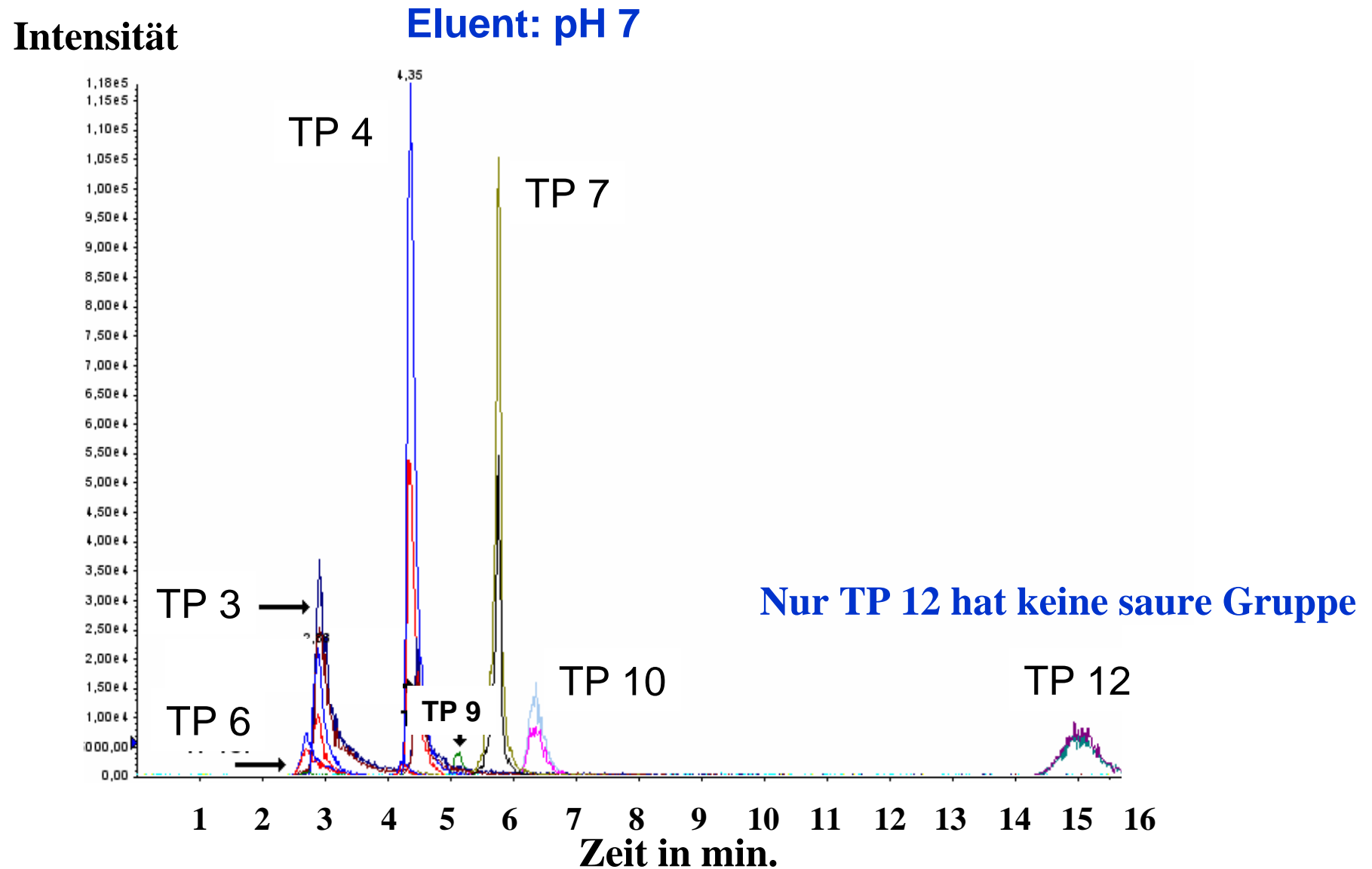
$[M+H]^+$ m/z	$[M-H]^-$ m/z	Molekulargewicht g/mol	TP
805,5	803,5	805	TP 1, TP 2
819,7	817,6	819	TP 3
729,8	727,7	729	TP 4
817,7	815,6	817	TP 5
787,7	785,5	787	TP 6
731,8	729,5	731	TP 7, TP 8
759,7	757,7	759	TP 9
701,7	699,6	701	TP 10, TP11
643,8	641,5	643	TP 12

# pH Abhängigkeit der Retentionszeit bei einer C18 Säule

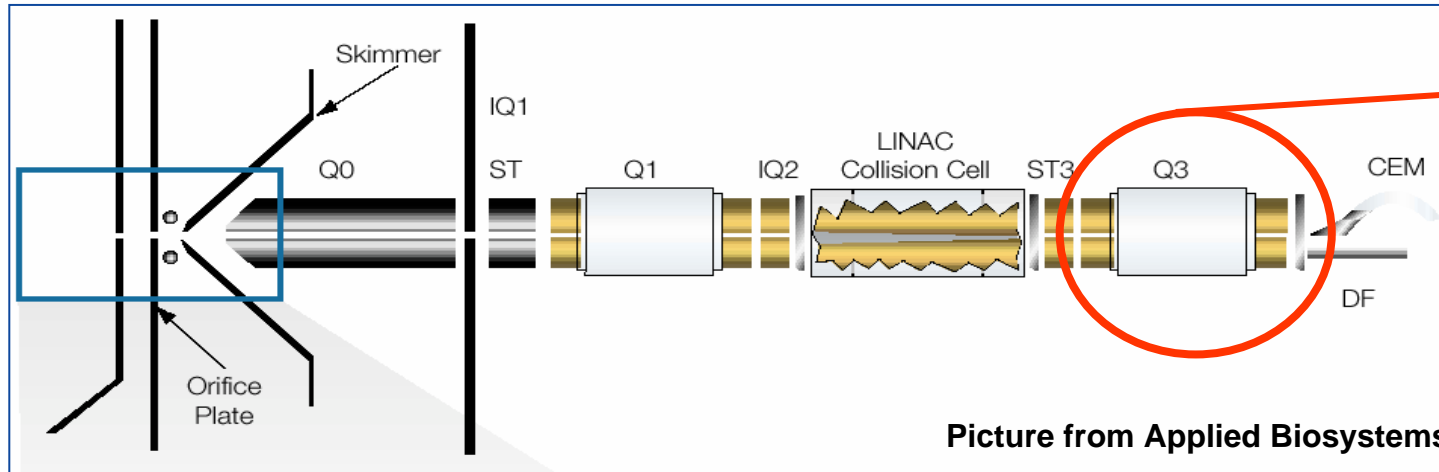
*geringere  $t_R$  bei neutralem pH: → Anzeichen für saure Gruppen (COOH)*



# pH Abhängigkeit der Retentionszeit bei einer C18 Säule

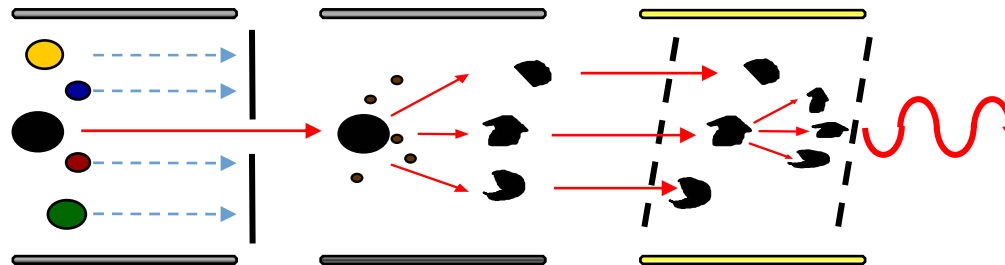


# 4000 Q TRAP™ LC tandem MS



Q3 kann als lineare Ionenfalle verwendet werden

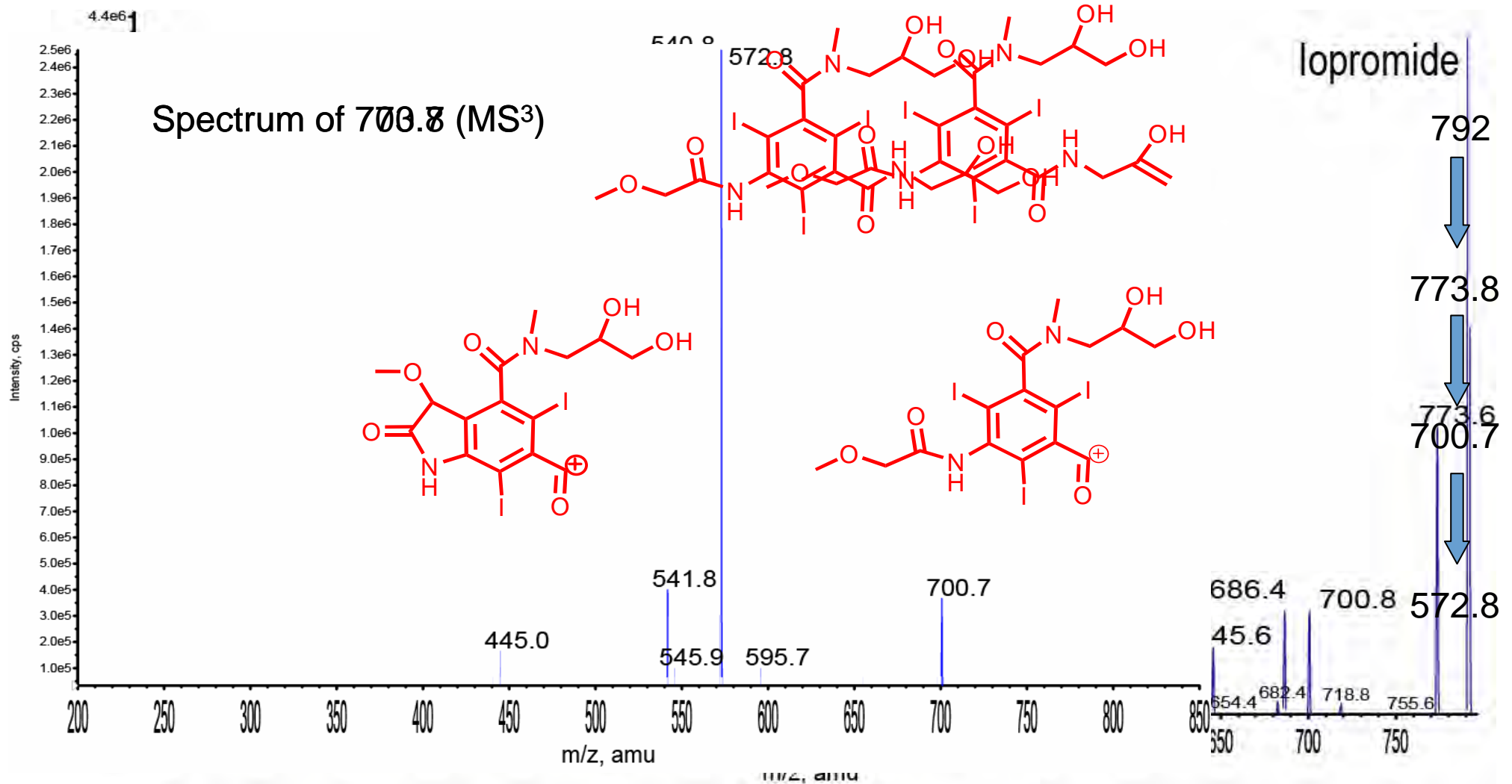
## MS<sup>3</sup>-detection



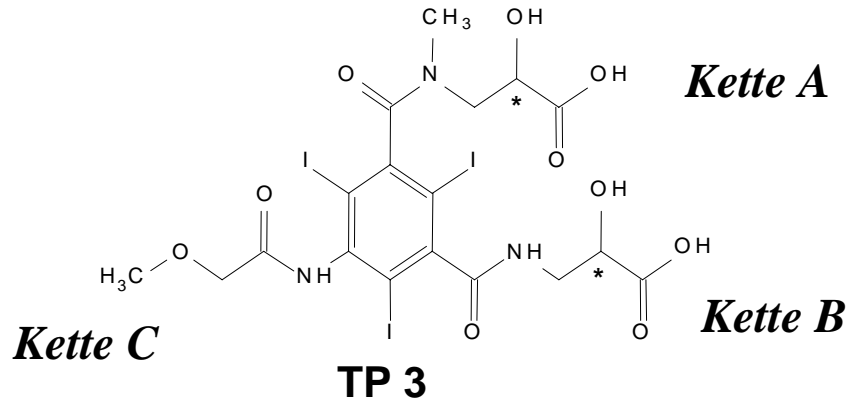
MS/MS in 2. Q ( kollisions-induzierte Dissoziation)  
MS<sup>3</sup> in der linearen Falle (resonante Anregung)

Quelle:  
Bilder von Applied Biosystems

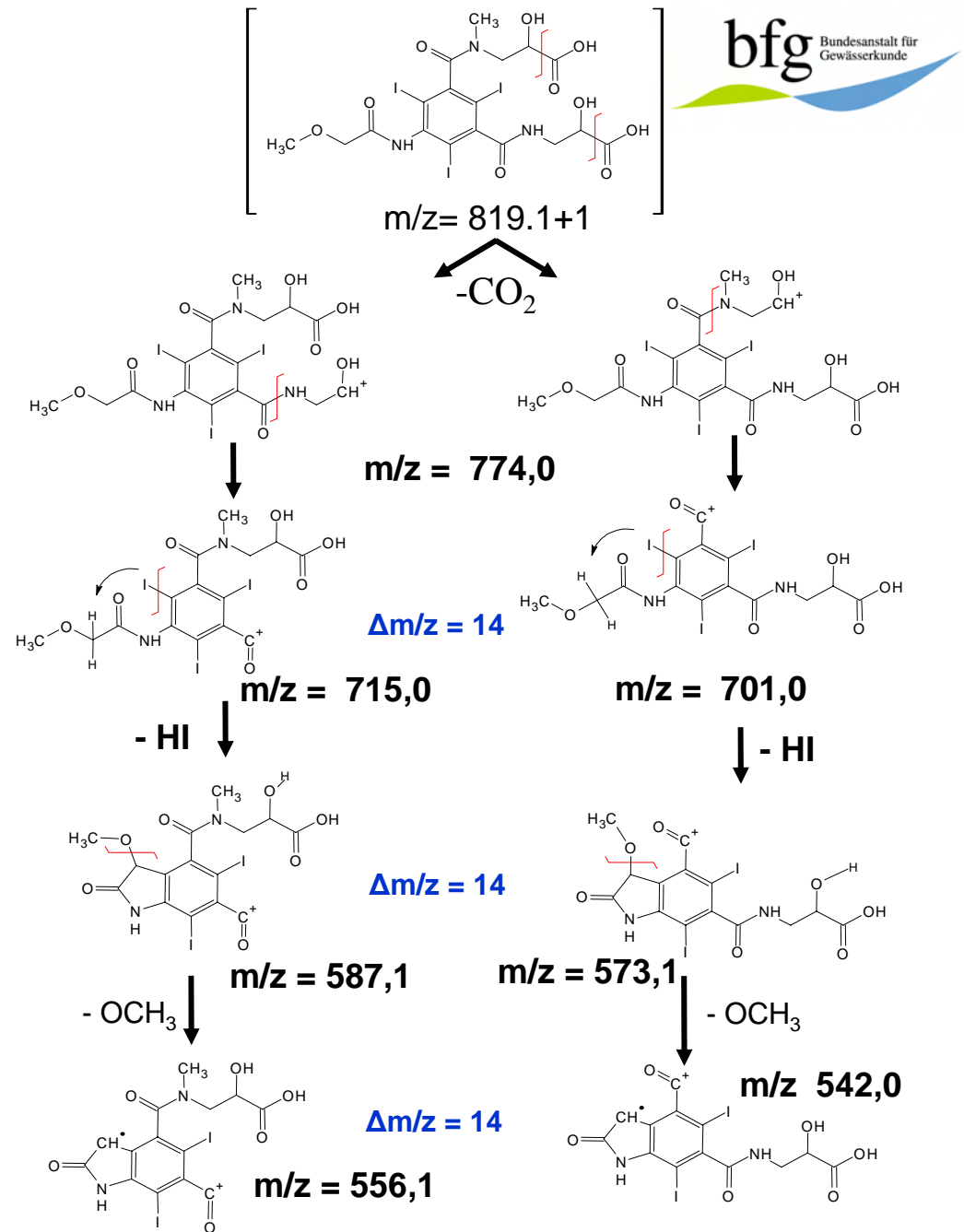
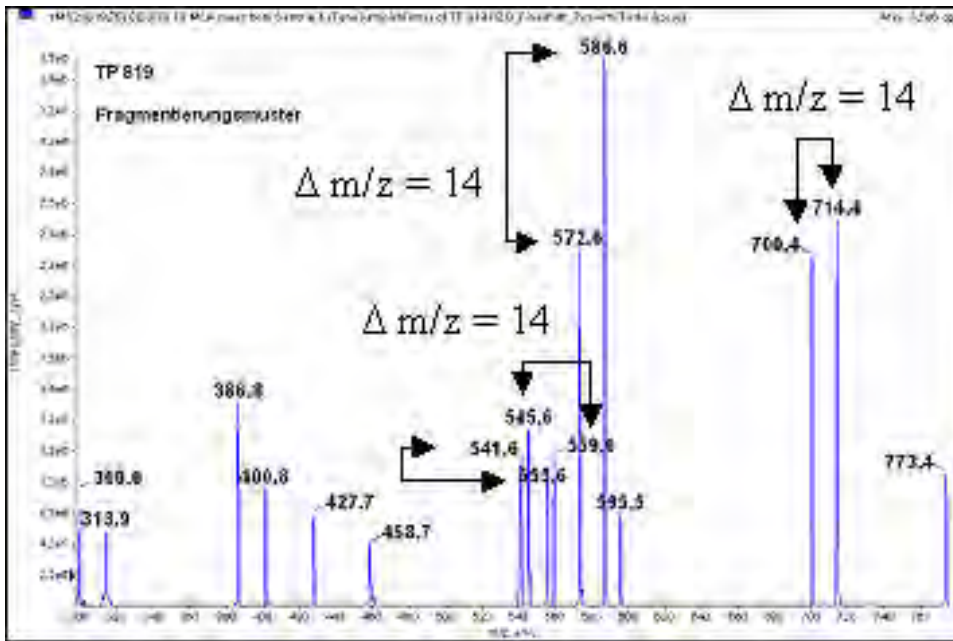
# Fragmentierung von Iopromid: Product Ion Spectrum (Q3) - Sequence der Fragmentierung?



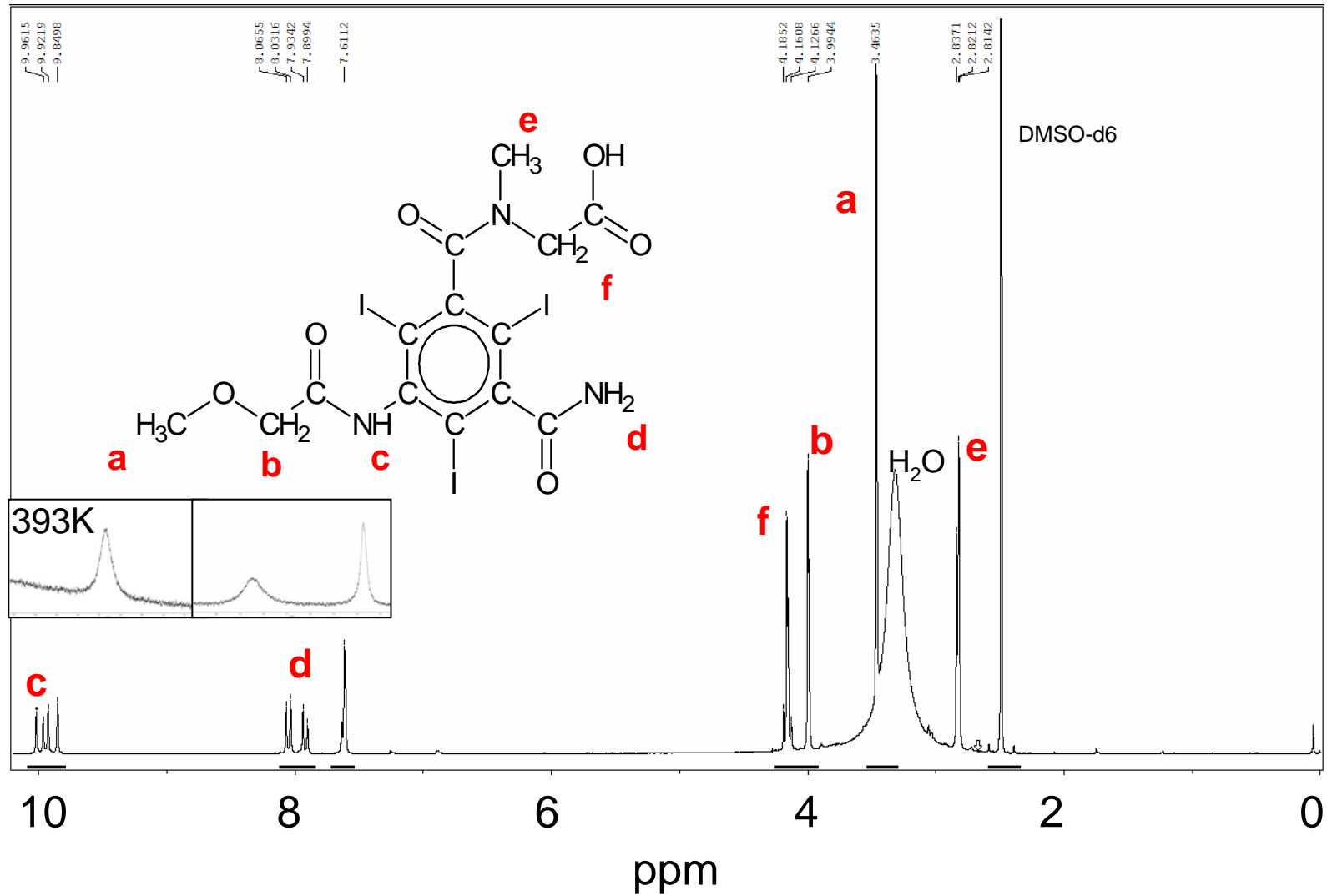
# MS-Fragmentierung von TP 3



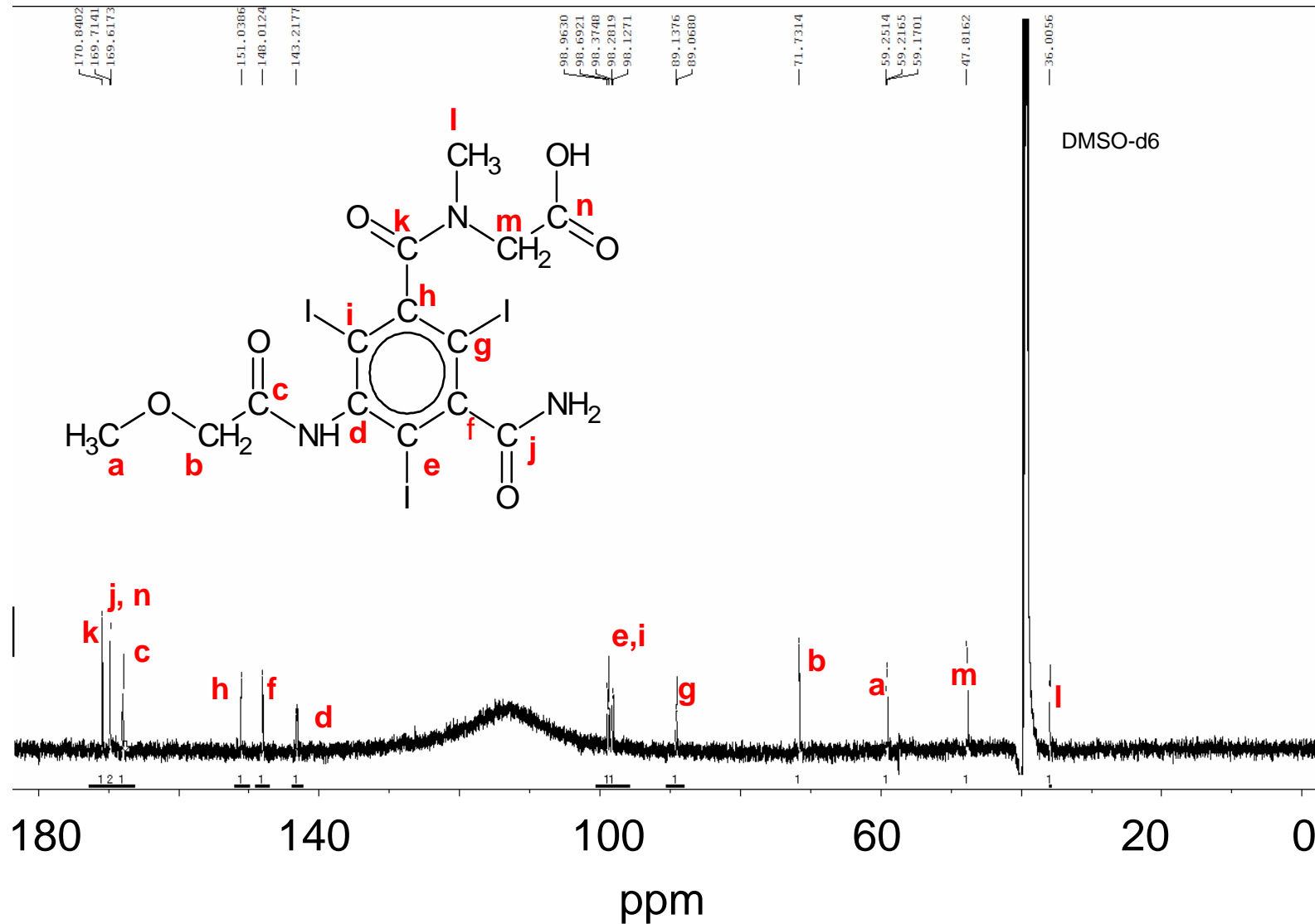
## Product Ion Scan (MS<sup>2</sup>)



# <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz) von TP 10 (TP 701)

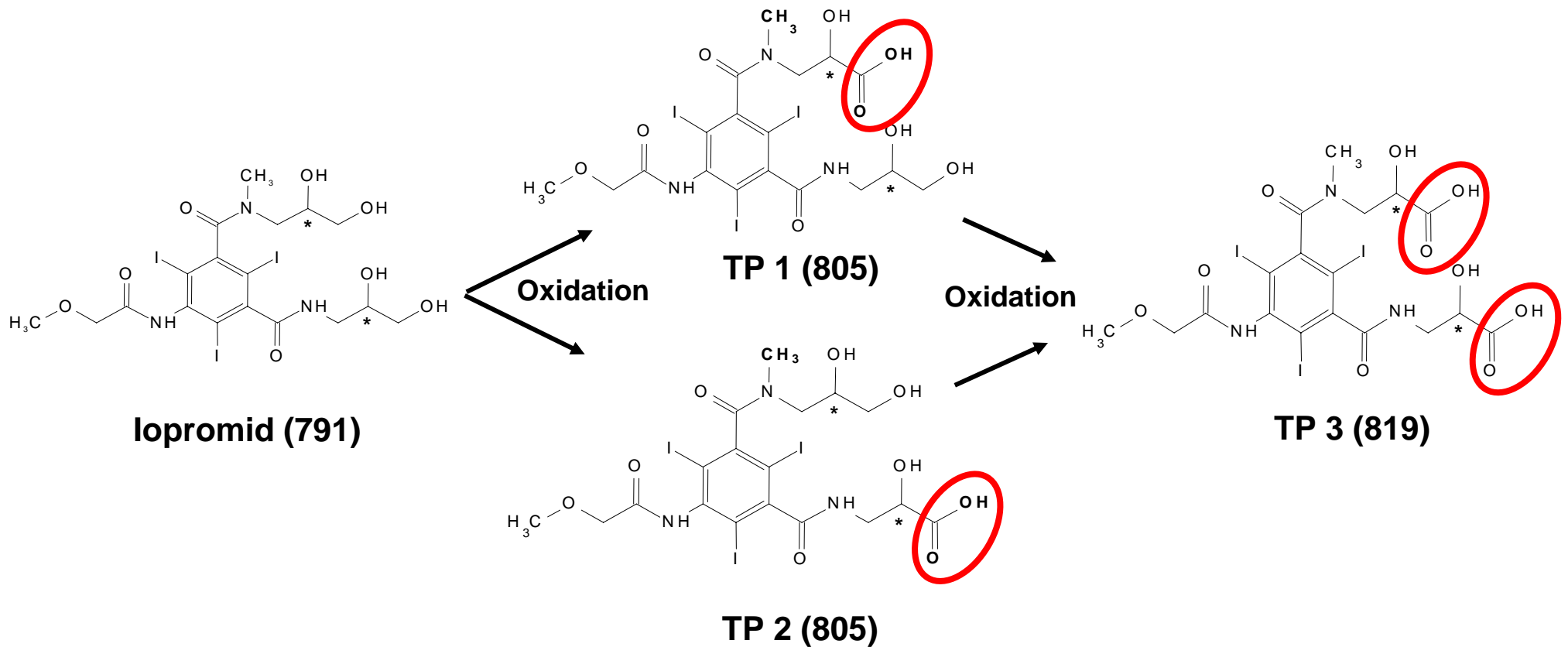


# $^{13}\text{C}$ -NMR (176 MHz) von TP 10 (TP 701)



# Bildung von TP 1, 2 und TP3

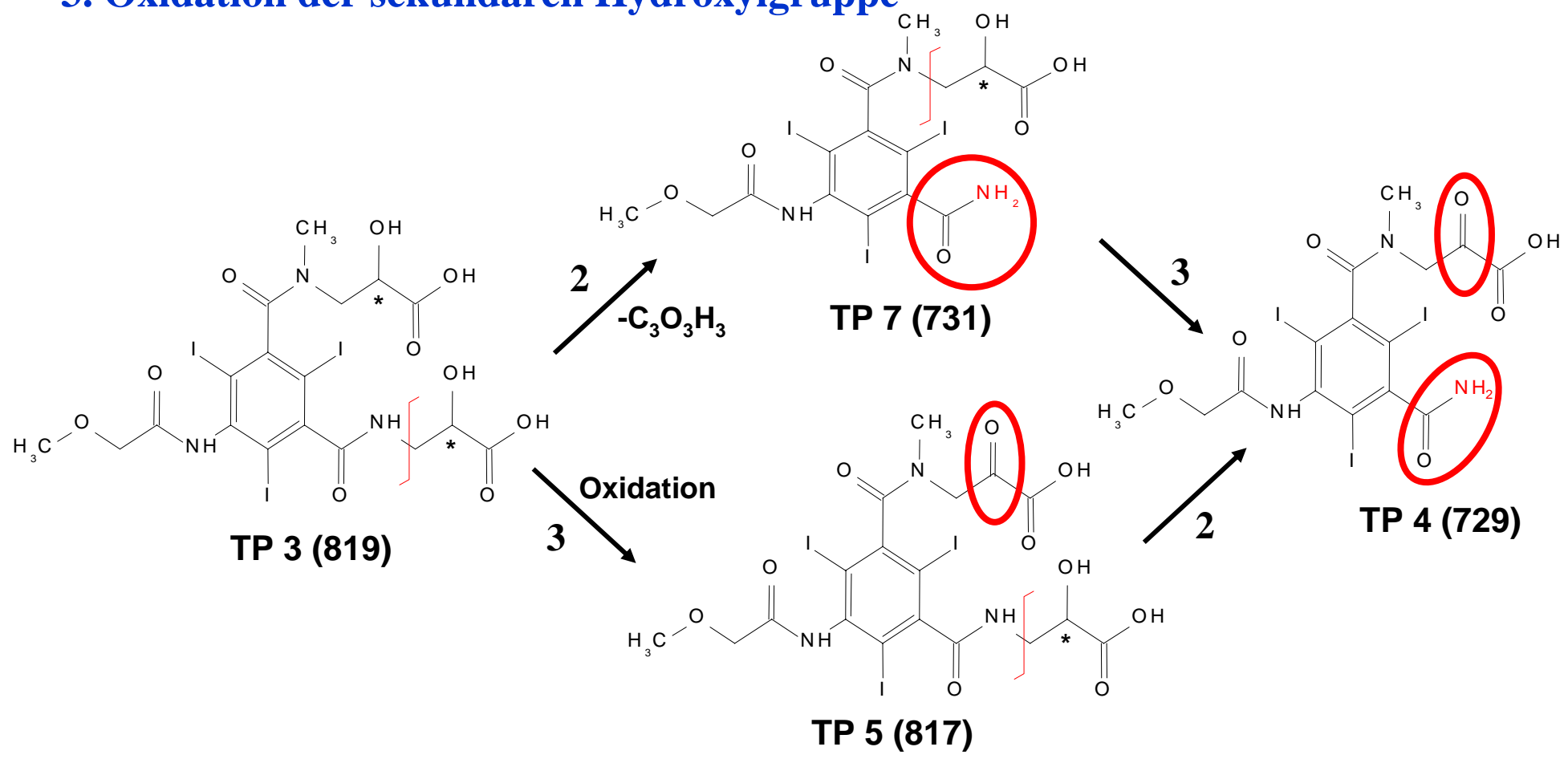
## 1. Oxidation der primären Hydroxylgruppen



# Abbau von TP 3

## 2. Spaltung der C-N Amidbindung

## 3. Oxidation der sekundären Hydroxylgruppe

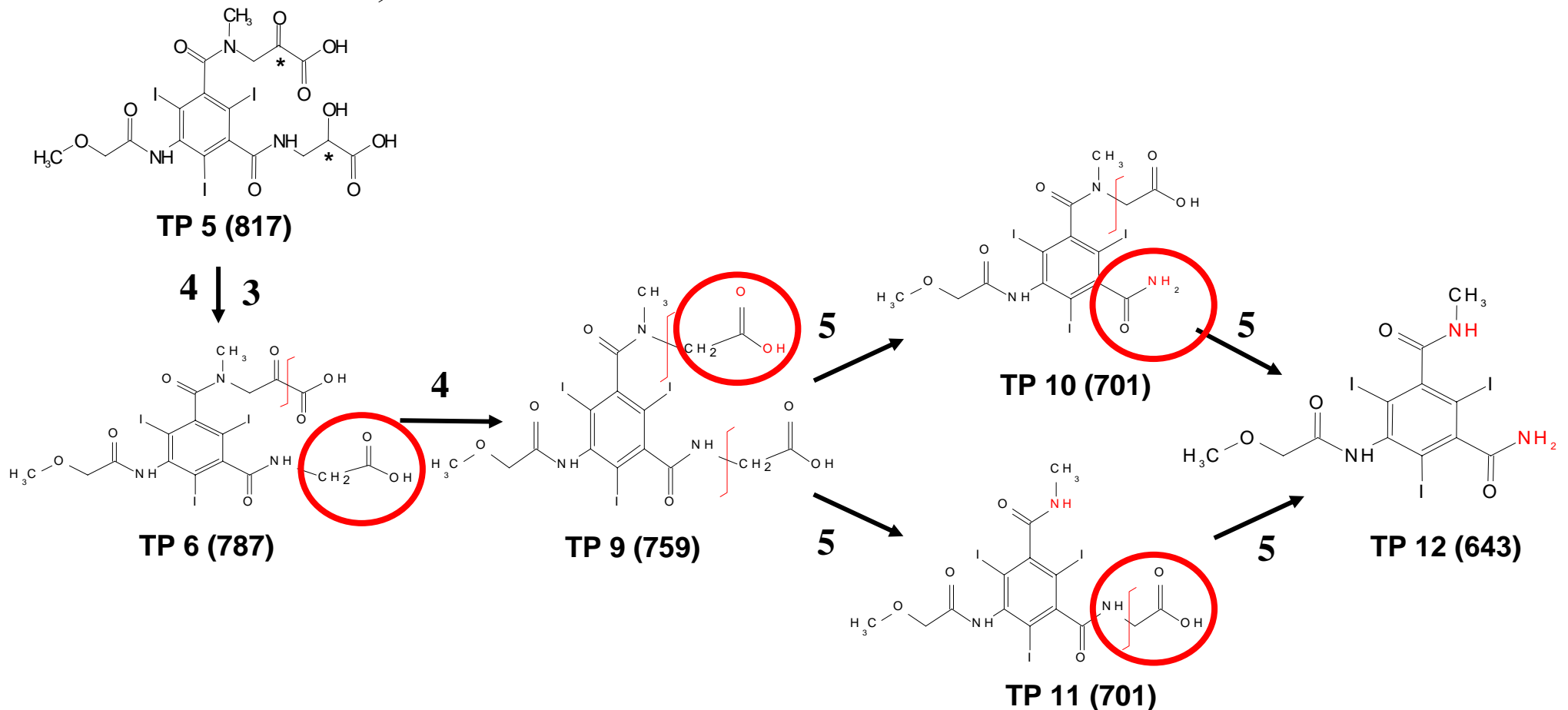


# Bildung weiterer TPs

## 4. Oxidative Decarboxylierung

## 5. Deacetylierung

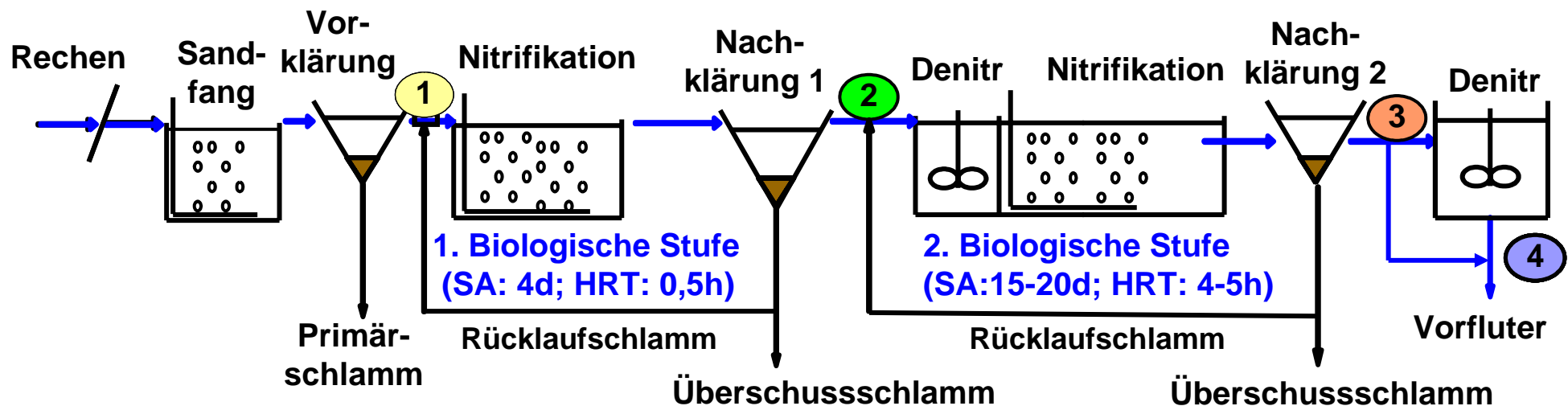
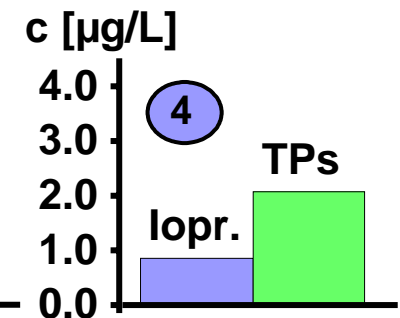
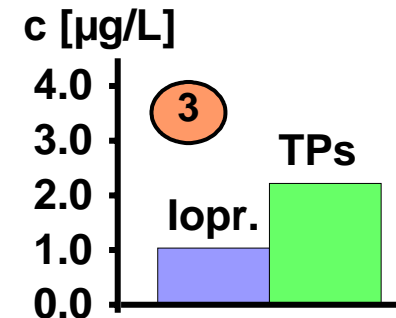
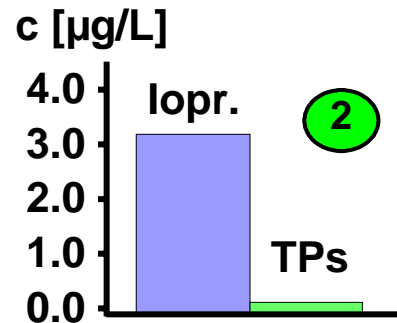
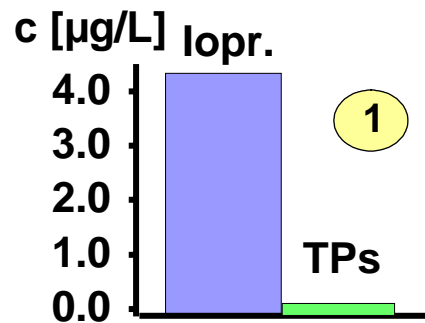
(Annahme: Abspaltung von Glyoxylat)





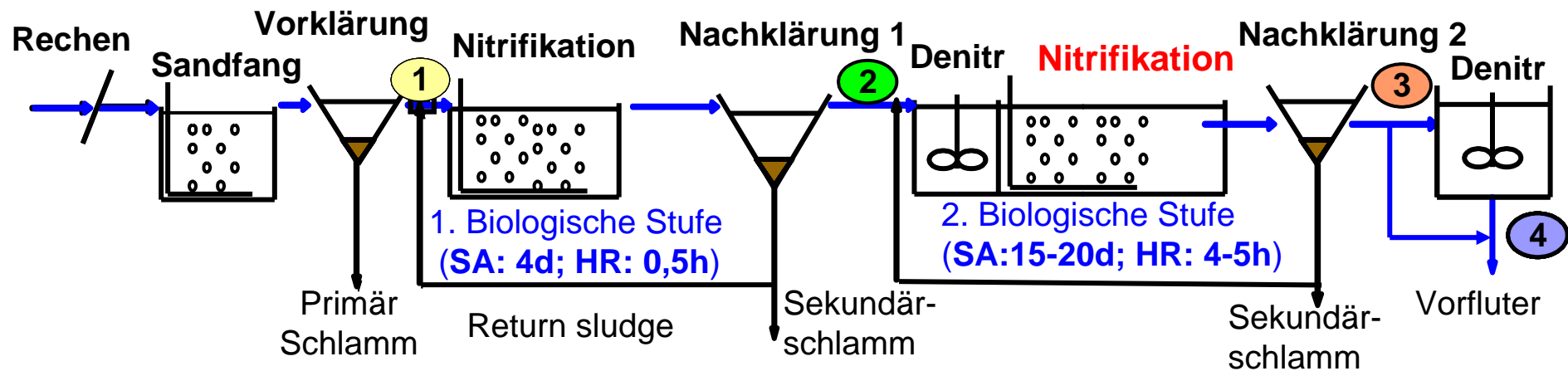
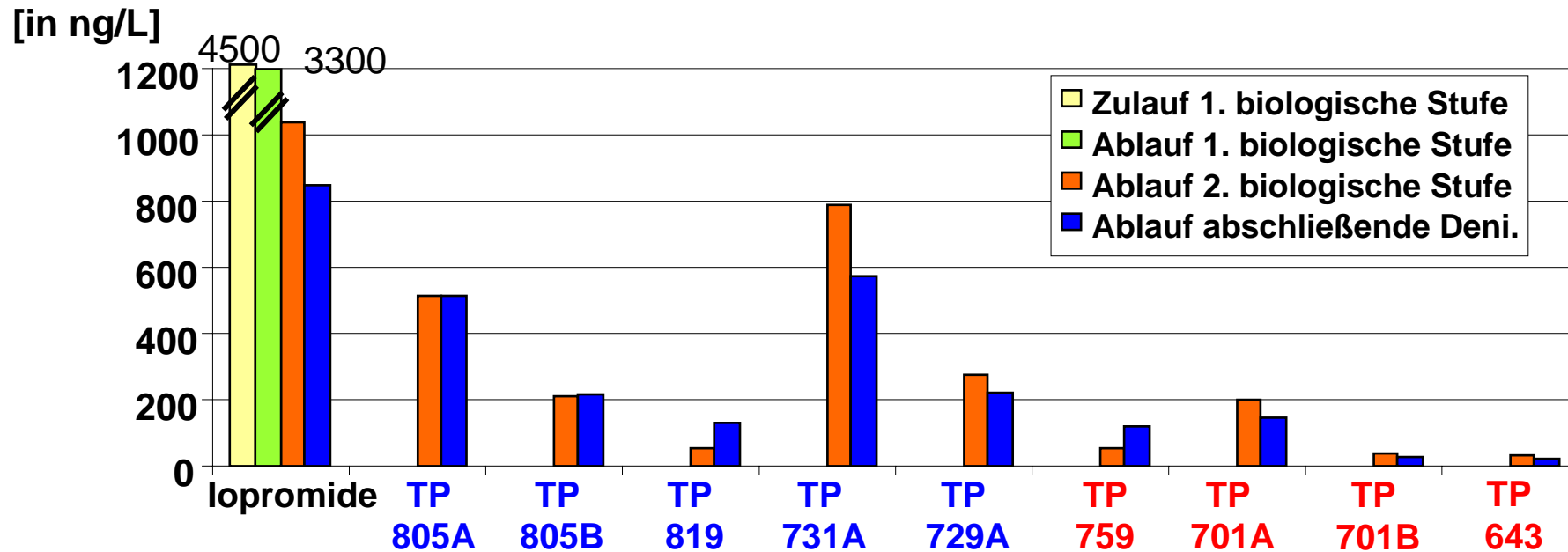
# Transformationsprodukte (TPs) von Iopromid in KA Frankfurt

Schlammalter: 20-22 d, hydraulische Aufenthaltszeit (biol.): 4-5 h, 1.3 Mill EW

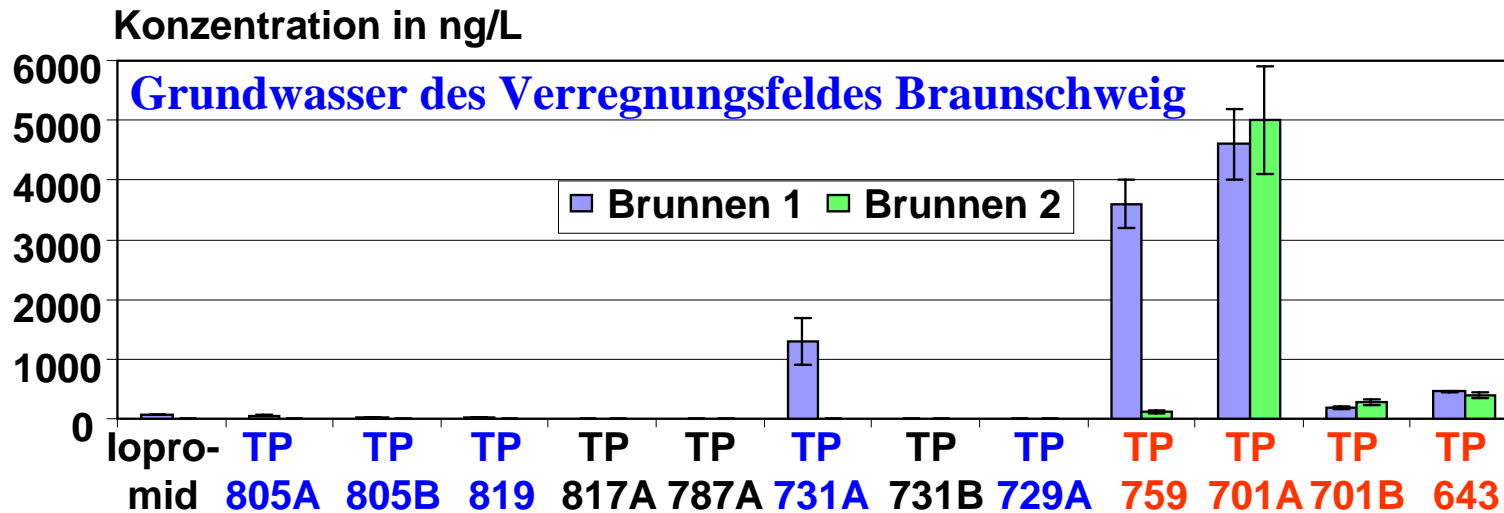


Quelle: Schulz et al., ES&T, 2008

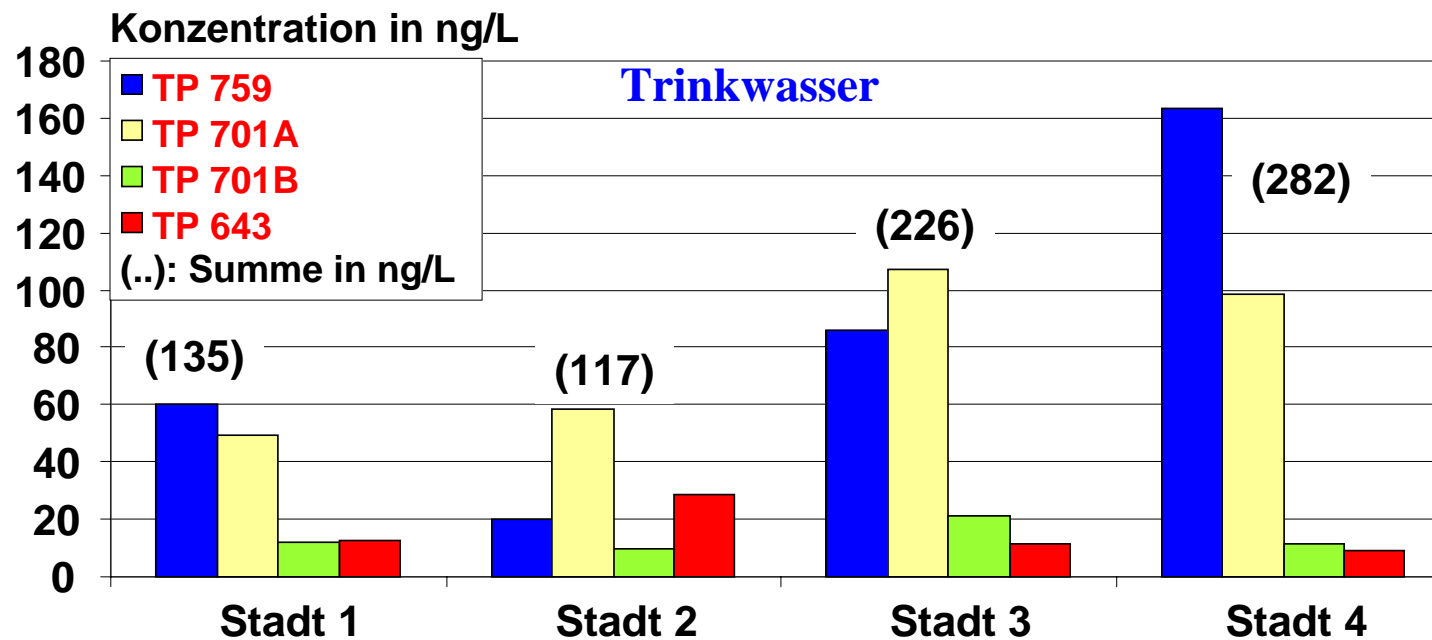
# Konzentrationen von Iopromid TP's in KA Frankfurt



# Vorkommen von Iopromid TPs in Grund- und Trinkwasser



Quelle: Schulz et al., ES&T, 2008



## Schlussfolgerungen

**Iopromid wird unter aeroben Bedingungen in Boden, Sediment oder Klärschlamm mikrobiologisch abgebaut, wobei mind. 12 TPs gebildet werden.**

**Vier TPs sind in Grundwasser und Trinkwasser nachweisbar.**

**LC/tandem MS ( $MS^2$ ,  $MS^3$ ) liefert wertvolle Informationen zur Struktur-  
aufklärung von TPs durch Aufklärung der MS-Fragmentierungswege.**

**Mittels NMR konnten die Strukturvorschläge basierend auf den MS-  
Fragmentierungswegen ausnahmslos bestätigt werden.**

## Dank der Organikgruppe des Referates Gewässerchemie



**Finanzielle Unterstützung  
*EU-Projekte Neptune, Reclaim Water***