

KfK 2532 UF

Juni 1978

Untersuchungen über Karbonylverbindungen auf Aktivkohlen von Wasserwerken

K. H. Schweer, B. Kiehling, M. Salecker
E. Hellmund, S. H. Eberle
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 2532 UF

UNTERSUCHUNGEN ÜBER KARBONYLVERBINDUNGEN AUF AKTIV-
KOHLEN VON WASSERWERKEN

K.H. Schweer, B. Kiehling, M. Salecker
E. Hellmund, S.H. Eberle



INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	1
Einleitung	2
1. Isolierung der Dinitrophenylhydrazone	2
1.1. 2.4-Dinitrophenylhydrazone aus Lösungsmittel-extrakten von Aktivkohlen aus Wasserwerksfiltern	4
1.2. 2.4-Dinitrophenylhydrazone aus Wasserdampfdestillaten von Aktivkohlen aus Wasserwerksfiltern (Düsseldorf und Duisburg).....	5
2. Bestimmung von Carbonylverbindungen im Wasseraufbereitungsgang	6
3. Identifizierung einzelner Carbonylverbindungen	7
3.1. Vergleichssubstanzen	7
3.2. Auftrennung der 2.4-Dinitrophenylhydrazone aus Wasser- dampfdestillaten	10
3.2.1 Präparative Dünnschichtchromatographie des 2.4-DNPHo- Gemisches aus Düsseldorf	10
3.2.2 Präparative Säulenchromatographie des 2.4-DNPHo- Gemisches aus Düsseldorf	12
3.2.3 Hochdruckchromatographische Untersuchung einzelner 2.4-DNPHo-Fractionen aus Düsseldorf	14
3.2.4 Chromatographische Trennung des 2.4-DNPHo-Gemisches aus Duisburg und Identifizierung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2.4-DNPHo	18
4. Quantitative Bestimmung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2.4-Dinitrophenylhydrazon	21
5. Diskussion	22
6. Literatur	24

Zusammenfassung

In Lösungsmittelextrakten von Wasserwerksaktivkohlen wurden Carbonylverbindungen in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone nachgewiesen. Ihr Anteil betrug bis zu 10 % der Extraktmenge. Darüber hinaus wurde festgestellt, daß ein Teil der vorliegenden Carbonylverbindungen wasserdampflich ist. Eine erste Untersuchung mit Aktivkohlekontrollfiltern einer Rheinwasseraufbereitungsanlage ergab, daß die Menge der Carbonylverbindungen bei der Uferfiltration ab-, bei der Ozonung jedoch wieder zunimmt und daß diese Substanzklasse in den Aktivkohlebetriebsfiltern nicht vollständig entfernt wird.

Mit Hilfe der Säulen- und Hochdruckchromatographie konnten bisher vier Vertreter dieser Substanzklasse identifiziert werden. Darüber hinaus wurde eine Methode entwickelt, die eine quantitative Bestimmung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-Dinitrophenylhydrazon ermöglicht.

INVESTIGATIONS ABOUT CARBONYL COMPOUNDS ON ACTIVATED CHARCOALS OF FILTERS OF WATER WORKS

Summary

In extracts of activated charcoals of filters of water works carbonyl compounds were detected as 2.4-Dinitrophenylhydrazones. The portion of these compounds was up to 10 % of the weight of the extracts. Some of the Carbonyl compounds present are volatile on steam distillation. A first investigation with analytical carbonfilters in a water work at river Rhine showed, that the quantity of carbonyl compounds decreased during the bankfiltration, increased again by the water ozone treatment and that they are not removed completely by coalfiltration.

With the aid of preparative column- und high pressure liquid chromatography four members of this class of compounds could be identified. Furthermore a method was developed, which permits the quantitative determination of Formaldehyd-, Acetaldehyd- and Acetone-2.4-Dinitrophenylhydrazone.

Einleitung

Die Karbonylverbindungen stellen eine Substanzklasse dar, die einerseits in der Natur weit verbreitet ist, andererseits aber auch in großen Mengen für verschiedene Zwecke technisch hergestellt wird. So identifizierten F. Zürcher und W. Giger (1) in der Glatt Karbonylverbindungen mit höherer Kohlenstoffzahl ($C_6 - C_{12}$), die offenbar biogenen Ursprungs sind. Darüber hinaus entstehen sie bei Verbrennungsvorgängen (2) und es ist durchaus denkbar, daß sie mit dem Regen niedergeschlagen werden und in das Oberflächenwasser gelangen. Eine weitere Quelle für Karbonylverbindungen dürfte die oxidative Wasseraufbereitung darstellen, zumal E. Gilbert (3) in grundlegenden Untersuchungen zeigen konnte, daß bei der Behandlung verdünnter wässriger Lösungen von organischen Substanzen mit Ozon Karbonylverbindungen gebildet werden.

1. Isolierung der Dinitrophenylhydrazone

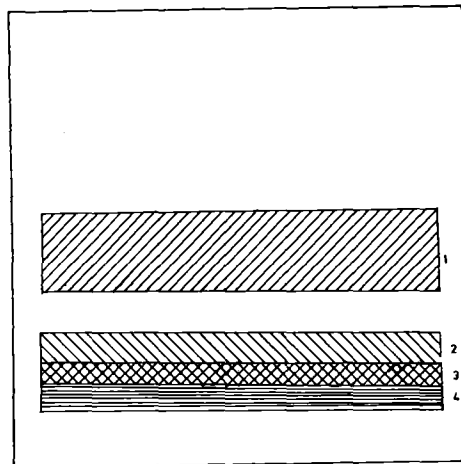
Nach unseren Untersuchungen zeigen bei der im Oberflächenwasser denkbaren Konzentration von etwa 0,05 - 1 mg/l im wesentlichen nur die aromatischen Ketone und Aldehyde eine für den direkten Nachweis durch UV-Messung bei 254 nm ausreichende Lichtabsorption. Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung ist eine Isolierung daher unumgänglich. Dafür haben eine Reihe von Reagenzien wie Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und seine Substitutionsprodukte sowie Semicarbazide Anwendung gefunden (4). Von allen diesen Substanzen erwies sich 2,4-Dinitrophenylhydrazin^{x)} für unsere Untersuchungen als am besten geeignet, da die bei der Umsetzung mit Karbonylverbindungen gebildeten 2,4-Dinitrophenylhydrazone^{x)} im Vergleich zu den Reaktionsprodukten der anderen, oben erwähnten Reagenzien nahezu unlöslich in Wasser sind.

Im folgenden wird zunächst über die DNPHi-fällbaren Karbonylverbindungen in Lösungsmittel-extrakten von Aktivkohlen aus Großfiltern von Wasserwerken berichtet. Bei den Versuchen zur Identifizierung einzelner Karbonylverbindungen wurden Wasserdampfdestillate von Aktivkohle verwendet, da - wie dünnschichtchromatographische Untersuchungen zeigten - die Anzahl der Substanzen in den Wasserdampfdestillaten geringer als in den Gesamtextrakten ist. In Abbildung 1 sind als Beispiel ein Dün-

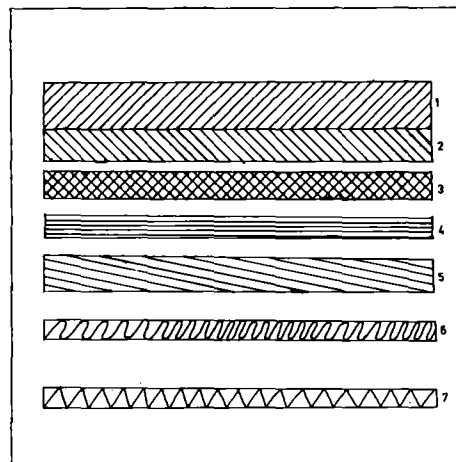
x) Folgende Kurzbezeichnungen werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

2,4-Dinitrophenylhydrazin	2,4-DNPHi
2,4-Dinitrophenylhydrazon	2,4-DNPHo

schichtchromatogramm von 2,4-DNPHo von Wasserdampfdestillat (1a) und vom Benzolextrakt (1b) einer Aktivkohle einander gegenübergestellt.



a



b

ABBILDUNG 1 Dünnschichtchromatogramme von 2,4-DNPHo aus Wasserdampfdestillat (a) und Benzolextrakt (b)

1.1 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus Lösungsmittel-extrakten von Aktivkohlen aus Wasserwerksfiltern

Etwa 1 kg lufttrockene Aktivkohle wurde mit den in Tabelle 1 angeführten Lösungsmitteln 48 Stunden extrahiert. Durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurden anschließend die Extrakte isoliert. Zur Isolierung der 2,4-DNPHo wurde 1 g Extrakt in 60 ml Methanol gelöst und die Lösung mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und über ein Membranfilter filtriert. Die Lösung wurde dann mit Wasser auf 2 l verdünnt und mit 4 g 2,4-DNPHi in 1 l 2n HCl versetzt. Nach zweitägigem Stehen wurden die ausgefallenen 2,4-DNPHo abgesaugt, neutral gewaschen, gewogen und analysiert. In Tabelle 1 sind Werte von Filterkohlen eines Düsseldorfer (DS) und Duisburger (DU) Wasserwerkes aufgeführt.

TABELLE 1 Extrakt-, 2,4-DNPHo-Ausbeute und Analysenwerte der 2,4-DNPHo von Aktivkohlen eines Düsseldorfer (DS) und Duisburger (DU) Wasserwerkes

Lösungsmittel	Extrakt g/kg Kohle	2,4-DNPHo g/kg Kohle	Analyse der 2,4-DNPHo		
			% C	% H	% N
Dioxan (DS)	15,6	3,11	55,7	5,5	12,4
THF (DS)	16,2	5,63	56,1	5,2	13,5
Benzol (DS)	3,4	1,31	56,8	5,2	13,2
Methanol (DS)	7,0	2,06	52,9	4,9	14,4
Äthanol (DS)	10,9	3,05	54,8	5,1	12,5
DMF (DS)	35,0	5,82	57,1	5,1	12,8
DMF (DU)	37,3	3,18	53,4	4,6	11,8
2,4-Dinitro- phenylhydrazin			36,4	3,0	28,3

Ein Vergleich der Analysendaten zeigt deutlich, daß mit allen Lösungsmitteln etwa das gleiche Gemisch schwerflüchtiger Carbonylverbindungen von der Kohle extrahiert wird. Aus den Werten der Mikroanalyse läßt sich abschätzen, daß das mittlere Molekulargewicht der Carbonylverbindungen etwa 250 beträgt, wenn man annimmt, daß der Stickstoff der 2,4-DNPHo aus dem Fällungsreagenz stammt. Weiterhin zeigt die Mikroanalyse an, daß das Gemisch der Carbonylverbindungen einen hohen Anteil an aromatischen oder ungesättigten Verbindungen besitzen muß, weil das C:H-Verhältnis näher bei 1:1 als bei 1:2 liegt.

Darüber hinaus läßt sich anhand der mit DMF erhaltenen Daten abschätzen, daß allein der Anteil der schwerflüchtigen Karbonylverbindungen an der Beladung der Aktivkohle 10 % beträgt, der Anteil der schwer- und leichtflüchtigen Substanzen dieser Klasse also sogar über dieser Marke liegt.

1.2 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus Wasserdampfdestillaten von Aktivkohlen aus Wasserwerksfiltern (Düsseldorf und Duisburg)

Je etwa 1 kg lufttrockene Aktivkohle wurde solange einer Wasserdampfdestillation unterworfen bis 3 l Wasser übergegangen waren. Das Destillat wurde mit 4 g 2,4-DNPHi in 1 l 2n HCl versetzt und das ausgefallene 2,4-DNPHo nach 2 Tagen abfiltriert, getrocknet und analysiert (Tabelle 2).

TABELLE 2 Ausbeute an 2,4-DNPHo und Analysenwert bei der Wasserdampfdestillation von beladener Aktivkohle eines Düsseldorfer (2a) und Duisburger (2b) Wasserwerkes

Destillation	2,4-DNPHo mg/kg Kohle	Analyse		
		% C	% H	% N
a) Düsseldorf				
1	423,7			
2	324,6			
3	418,5			
4	386,0			
5	322,1			
6	792,6			
Mittelwert	444,5	40,9	3,3	24,9

b) Duisburg				
1	403,0			
2	348,0			
3	382,0			
4	305,0			
Mittelwert	359,5	41,9	3,2	25,5

Vergleicht man die bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Ausbeuten an 2,4-DNPHo mit denjenigen der Extraktion, so stellt man fest, daß etwa 10 % der Karbonylverbindungen wasserdampfflüchtig sind. Sehr deutlich sind die Unterschiede in der Mikroanalyse, aus der sich unter der bei 1.1 gemachten Annahme ein mittleres Molekulargewicht von etwa 30 errechnen läßt. Weiterhin läßt sich aufgrund des C:H-Verhältnisses

die Aussage machen, daß es sich hier in überwiegendem Maße um aliphatische Karbonylverbindungen handeln muß.

Bei der Gegenüberstellung der mittleren Ausbeuten der wasserdampf-flüchtigen Karbonylverbindungen dieser beiden Wasserwerke fällt auf, daß der Gehalt an diesen Verbindungen in Duisburg nur etwa 75 % der Düsseldorfer Menge beträgt.

2. Bestimmung von Karbonylverbindungen im Wasseraufbereitungsgang

Um eine Aussage über die Herkunft dieser Substanzklasse machen zu können, wurden an vier Stellen im Aufbereitungsgang eines Wasserwerkes (Rheinwasser, Uferfiltrat, vor und nach AK-Großfilter) am Niederrhein der Gehalt an Karbonylverbindungen in Form ihrer 2,4-DNPHo bestimmt. Dazu wurden an diesen Stellen über einen Zeitraum von zwei Monaten Kontrollfilter gefahren, diese anschließend 48 Stunden mit DMF extrahiert und die Extrakte isoliert. Aus je 1 g Extrakt wurden, wie unter 1.1 beschrieben, die 2,4-DNPHo isoliert. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungen sowie zum Vergleich einen Rheinwasserwert von Leopoldshafen, der jedoch nicht durch Extraktion eines Kontrollfilters sondern durch Gefrieranreicherung des Wassers und direkte Fällung der 2,4-DNPHo erhalten wurde.

TABELLE 3 2,4-DNPHo an verschiedenen Stufen der Wasseraufbereitung und im Rheinwasser von Leopoldshafen und ihre Analysenwerte

Entnahmestelle	2,4-DNPHo mg/m ³ H ₂ O	Analyse		
		% C	% H	% N
Rheinwasser	919	50,2	4,2	12,4
Uferfiltrat	270	49,5	4,1	11,4
vor AK-Großfilter	772	46,5	3,8	15,2
nach AK-Großfilter	264	47,7	4,0	12,7
Leopoldshafen (Rheinwasser, Gefrier- anreicherung)	362	44,1	3,8	10,2
2,4-Dinitrophenylhydrazin		36,4	3,0	28,3

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß Karbonylverbindungen schon im Rheinwasser vorliegen. Ihre Menge geht bei der Uferfiltration zurück, nimmt dann aber im weiteren Aufbereitungsgang wieder zu, da durch Ozonung offensichtlich Karbonylverbindungen neu gebildet werden.

Hierbei muß es sich um niedermolekulare Substanzen handeln, da das mittlere Molekulargewicht der Karbonyle nach der Ozonung um etwa 1/3 kleiner ist als vorher. Diese Erscheinung stimmt eindeutig mit den Befunden von E. Gilbert (3) überein.

Der Wert "nach AK-Großfilter" beweist, daß diese Substanzklasse durch Kohlefiltration in diesem Fall nicht vollständig aus dem Wasser entfernt wird. Darüber hinaus läßt sich aus dem Wert für das Rheinwasser abschätzen, daß die untere Grenze des Gehaltes an Karbonylverbindungen im Rhein mit etwa $0,5 \text{ g/m}^3$ anzusetzen ist.

3. Identifizierung einzelner Karbonylverbindungen

3.1 Vergleichssubstanzen

Die Karbonylverbindungen wurden in Wasser bzw. einem Wasser-Methanolgemisch gelöst und die 2,4-DNPHo durch Zugabe der doppelten molaren Menge an 2,4-DNPHi in $2n \text{ HCl}$ gefällt. Die 2,4-DNPHo-Verbindungen wurden isoliert, wenn notwendig umkristallisiert und ihre Schmelzpunkte, die Retentionswerte für die Hochdruckchromatographie, ihre R_f -Werte bezogen auf Acetaldehyd, λ_{max} und bei einem Teil der Substanzen ihr Extinktionsmodul bei λ_{max} und λ_{254} bestimmt. Zum Vergleich sind zwei Extinktionsmodule von isolierten Gemischen ebenfalls aufgeführt. In Tabelle 4 sind diese Werte zusammengestellt.

TABELLE 4 Analytische Daten von Karbonyl-2,4-DNPHo

- a) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, 3. Ergänzungswerk, Band 15, Springer Verlag 1974, S. 426 ff
- b) R_f -Wert Kieselgel 60 Merck, mobile Phase: Benzol/n-Hexan 9+1 mit Acetaldehyd als Bezugssubstanz
- c) R_t =Retentionszeit; Säule 2000 x 4 mm, 40 °C
stationäre Phase: Kieselgel Woelm 02824 (0,032 - 0,063 mm)
mobile Phase : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 5+5+1;
1 ml/min
Detektor : UV, 350 nm , Papiervorschub: 18 cm/h
- d) Messung in Methanol
- e) Berechnung von E_{max}

$$E_{\text{max}} = \frac{E_{\text{max}} \left[\text{m}^{-1} \right]}{\text{Einwaage} \left[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \right]}$$
$$E_{\text{max}} = \frac{E_{\text{max}} \left[\text{m}^{-1} \right]}{\text{Einwaage} \left[\text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \right]}$$

2,4-DNPHo	FP °C (a)	R _f (b)	R _t cm (c)	λ _{max} (d)	E _{max} (e)		E ₂₅₄ (e)	
					l·mol ⁻¹ ·m ⁻¹ (e)	l·mg ⁻¹ ·m ⁻¹ (e)	l·mol ⁻¹ ·m ⁻¹	l·mg ⁻¹ ·m ⁻¹
a) ALDEHYDE								
Formaldehyd	166	1.07	15.9	352	2,22·10 ⁶	10,55	1,20·10 ⁶	5,7
Acetaldehyd	168	1.0	13.2	363	2,35·10 ⁶	10,50	1,19·10 ⁶	5,3
Propionaldehyd	155	1.71	5.6/8.8	363	1,92·10 ⁶	8,05	1,06·10 ⁶	4,45
Butyraldehyd	122	1.54	7.0	360	2,11·10 ⁶	8,35	1,05·10 ⁶	4,15
Isobutyraldehyd	182	1.64	6.8	355	1,905·10 ⁶	7,54	0,94·10 ⁶	3,75
Valeraldehyd	98	1.96	6.3	359	2,17·10 ⁶	8,14	1,07·10 ⁶	4,02
Acrolein	165	1.43	8.0	370	2,49·10 ⁶	10,55	1,23·10 ⁶	5,2
Crotonaldehyd	190	1.29	7.9	375	2,64·10 ⁶	10,55	1,41·10 ⁶	5,65
Benzaldehyd	235	1.64	7.1	377	2,92·10 ⁶	10,20	1,23·10 ⁶	4,3
p-Tolylaldehyd	234	1.75	6.7	392	3,54·10 ⁶	11,80	1,59·10 ⁶	5,29
Salicylaldehyd	248	1.07	10.1	385	2,89·10 ⁶	9,55	1,19·10 ⁶	3,95
1-Naphthaldehyd	254	1.64	7.3	385	1,87·10 ⁶	7,91	0,93·10 ⁶	3,95
Anisaldehyd	254	1.00	6.3/10.2	389	2,89·10 ⁶	9,15	1,27·10 ⁶	4,0
Zimtaldehyd	255	1.71	7.0/8.9	385	3,72·10 ⁶	11,82	1,47·10 ⁶	4,69

TABELLE 4 Analytische Daten von Karbonyl-2,4-DNPHo

2,4-DNPHo	FP °C (a)	R _f (b)	R _t cm (c)	λ _{max} (d)	E _{max}		E ₂₅₄	
					l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹ (e)	l·mg ⁻¹ ·cm ⁻¹ (e)	l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	l·mg ⁻¹ ·cm ⁻¹
b) KETONE								
Aceton	128	1,00	11,7	362	2,05·10 ⁶	8,60	1,0·10 ⁶	4,2
Diäthylketon	156	1,64	6,5	363	1,99·10 ⁶	7,48	0,98·10 ⁶	3,68
Dipropylketon	75	1,93	5,3	363	2,34·10 ⁶	7,94	1,14·10 ⁶	3,86
Butylmethylketon	106	1,71	5,9	363	2,24·10 ⁶	8,00	1,10·10 ⁶	3,92
Isopropylmethylketon	120	1,71	6,4	363	2,036·10 ⁶	7,65	1,04·10 ⁶	3,9
Cyclopentanon	146	1,07	9,1	363	2,23·10 ⁶	8,44	1,12·10 ⁶	4,22
Cyclohexanon	162	1,25	7,5	365	2,19·10 ⁶	7,85	1,10·10 ⁶	3,95
2-methylcyclohexanon	136	2,07	5,9	363	2,27·10 ⁶	7,77	1,13·10 ⁶	3,85
3-methylcyclohexanon	155	1,46	6,3	367	2,40·10 ⁶	8,21	1,185·10 ⁶	4,06
4-methylcyclohexanon	135	1,82	6,6	365	2,09·10 ⁶	7,89	1,06·10 ⁶	4,02
Acetophenon	250	1,82	6,6/7,2	375	2,68·10 ⁶	8,94	1,32·10 ⁶	4,40
2,4-Dinitrophenylhydrazin				352	1,62·10 ⁶	8,2	0,46·10 ⁶	2,33
2,4-DNPHo aus H ₂ O-Dampfdestillat				362	--	8,5	--	4,0
Benz.-2,4-DNPHo nach H ₂ O-Dampfdestillation				365	--	5,2	--	3,3

TABELLE 4 Analytische Daten von Karbonyl-2,4-DNPHo

3.2 Auftrennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone aus Wasserdampfdestillaten

Wie schon früher kurz erwähnt, wurden zunächst für die Versuche zur Identifizierung nur die 2,4-DNPHo aus den Wasserdampfdestillaten verwendet. Wegen der immer noch großen Anzahl der einzelnen Substanzen in den Wasserdampfdestillaten war eine direkte Bestimmung einzelner Substanzen nicht möglich, sondern es mußte eine Vortrennung durchgeführt werden. Nach vielen Vorversuchen zeigte sich, daß ein Gemisch aus Benzol und n-Hexan als Laufmittel für die Auftrennung des 2,4-DNPHo-Gemisches mittels präparativer Dünnschichtchromatographie am besten geeignet war. Da einerseits wegen notwendiger Mehrfachentwicklung der Platten die Gefahr einer Veränderung der Substanzen bestand und auf verschiedenen Platten nur teilweise eine einheitliche Zonenbildung erreicht werden konnte, zum anderen aber wegen der zum Teil geringen Substanzmengen einiger Fraktionen größere Mengen aufgetrennt werden mußten, wurde später zur präparativen Säulenchromatographie übergegangen.

3.2.1 Präparative Dünnschichtchromatographie des 2,4-DNPHo-Gemisches aus Düsseldorf

500 mg des 2,4-DNPHo-Gemisches wurden auf 10 PSC-Kieselgelplatten 60 F (Merck) 20 x 20 cm aufgetragen und die Platten zweimal mit Benzol-n-Hexan (80+20) entwickelt, wobei sich das Gemisch in 7 Zonen und eine Startzone auftrennte. Die einzelnen Zonen wurden von den Platten abgekratzt und das Kieselgel mehrfach mit Chloroform extrahiert. In Tabelle 5 sind die Ausbeuten der einzelnen Fraktionen und die Analysenwerte zusammengestellt.

Die hochdruckchromatographische Untersuchung der Hauptfraktion, Fraktion 3, ergab, daß es sich hierbei nicht um eine einheitliche Substanz handelte, sondern wie Abbildung 2 zeigt, mindestens drei Substanzen in größerer Menge vorliegen, die mit Hilfe von Vergleichssubstanzen als Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton identifiziert werden konnte, wobei der Formaldehyd eindeutig den größeren Anteil besitzt, was auch durch den niederen C-Wert der Mikroanalyse gestützt wird.

TABELLE 5 Fraktionsausbeuten der Dünnschichtchromatographie

Fraktion	Menge	% Anteil	Analyse			F _p
			% C	% H	% N	
1	22,1	4,4				
2	16,7	3,3				
3	356,4	71,3	39,5	2,9	23,9	142 °C
4	74,5	14,9				
5	15,3	3,1				
6	1,3	0,3				
7	4,6	0,9				
8	5,3	1,1				
Σ	496,2	99,3				

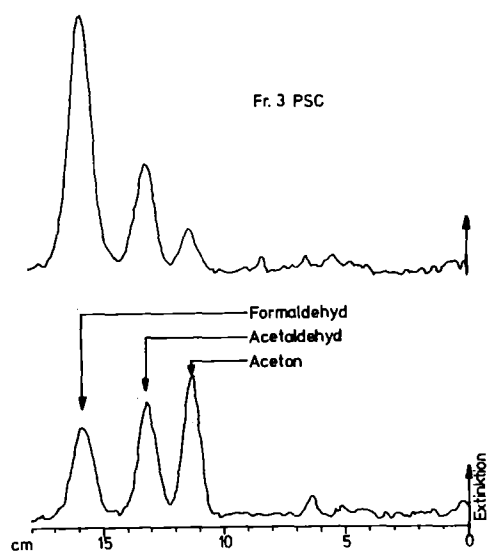


ABBILDUNG 2 HPLC-Chromatogramm der Fraktion 3 PSC und der Vergleichs-
 substanz Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-DNPHo
 Säule: 2000 x 4 mm, 40 °C
 Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824
 Mob.Ph. : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 5+5+1; 1 ml/min
 Detektor: UV, 350 nm
 Papiervorschub: 18 cm/h

3.2.2 Präparative Säulenchromatographie des 2,4-DNPHo-Gemisches aus Düsseldorf

514 mg 2,4-DNPHo-Fällung aus Wasserdampfdestillaten wurden mit 40 ml Benzol/n-Hexan (8+2) gerührt und das Unlösliche abgetrennt. Die Lösung wurde auf 50 ml aufgefüllt und davon 25 ml = 218 mg 2,4-DNPHo auf eine Kieselgel-Säule (l = 600 mm, \varnothing = 50 mm, Kieselgel-Woelm 02824) gegeben und die Substanzen mit Benzol/n-Hexan (8+2) eluiert, wobei sich das Gemisch, wie Abbildung 3 zeigt, in eine Haupt- und vier kleinere Fraktionen zerlegen ließ. In Tabelle 6 sind die Fraktionsausbeuten zusammengestellt.

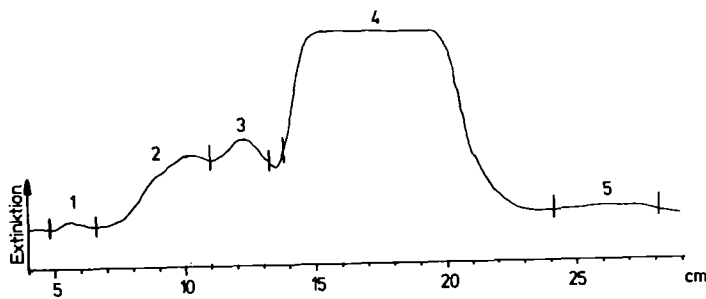


ABBILDUNG 3 Elutionskurve der säulenchromatographischen Auftrennung von 2,4-DNPHo aus Wasserdampfdestillaten

Säule: 600 x 50 mm
Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824
Mob.Ph.: Benzol/n-Hexan 8+2; 60 ml/h
Detektor: UV, 254 nm
Papiervorschub: 1 cm/h

TABELLE 6 Fraktionsausbeuten der präparativen Säulenchromatographie von 2,4-DNPHo aus Wasserdampfdestillaten

Fraktion	Menge mg	% Anteil der Aufgabe
1	5,0	2,3
2	5,5	2,5
3	2,6	1,2
4	181,5	83,3
5	23,1	10,6
Σ	217,7	99,9

Ähnlich der präparativen Dünnschichtchromatographie erhielten wir bei der präparativen Säulentrennung neben einigen kleineren Fraktionen eine Hauptfraktion (Fraktion 4). Ihre Ausbeute beträgt, wenn man nicht nur die gelöste Substanzmenge, sondern die eingewogene Menge zugrundelegt, 70,6 % und entspricht in etwa der bei der Plattentrennung erhaltenen Ausbeute der Fraktion 3.

160 mg der Hauptfraktion (FR. 4) wurden nochmals an einer Kieselgelsäule (1000 x 40 mm, Kieselgel-Woelm 02824) mit Benzol/n-Hexan (7+3) in sechs Fraktionen aufgetrennt. Eine siebte Fraktion wurde durch Spülen der Säule mit einem Benzol/n-Hexangemisch (9+1) erhalten. In Tabelle 7 sind die Fraktionsausbeuten zusammengestellt.

TABELLE 7 Fraktionsausbeuten bei der Auftrennung der Fraktion 4.

Fraktion	Menge mg	% Anteil	% C	% H	% N
4/1	7,8	4,9			
4/2	87,6	54,8	41,2	3,0	26,7
4/3	8,7	5,4			
4/4	27,0	16,9	44,6	3,9	23,7
4/5	8,7	5,4			
4/6	9,3	5,8			
4/7	<u>11,0</u>	<u>6,9</u>			
	160,1	100,1			

60 mg der Hauptfraktion (4/2) wurde nochmals an einer Kieselgelsäule (1000 x 40 mm, Kieselgel-Woelm 02824) mit Benzol/n-Hexan-Essigsäureäthylester (2+8+2) aufgetrennt, wobei drei Fraktionen erhalten wurden. Abbildung 4 zeigt die Elutionskurve dieses Versuches und in Tabelle 8 sind die Fraktionsausbeuten zusammengestellt.

TABELLE 8 Fraktionsausbeuten bei der Auftrennung der Fraktion 4/2.

Fraktion	Menge mg	% Anteil	% C	% H	% N	Fp °C
4/2/1	9,4	15,7				
4/2/2	7,9	13,1				
4/2/3	<u>42,4</u>	<u>70,7</u>	40,6	3,1	26,1	162
Σ	59,7	99,5				

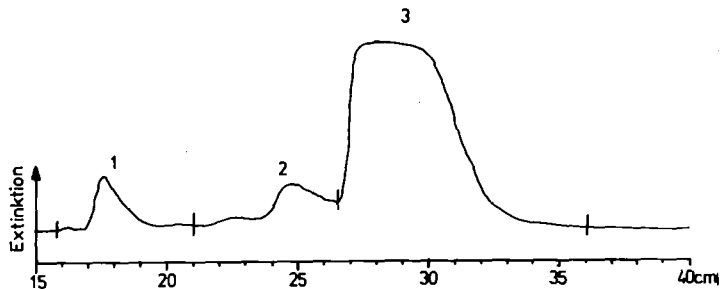


ABBILDUNG 4 Elutionskurve der säulenchromatographischen Auftrennung der 2,4-DNPHo der Fr. 4/2

Säule: 1000 x 40 mm

Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824

Mob.Ph.: Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 2+8+2; 60 ml/h

Detektor: UV, 254 nm

Papiervorschub: 1 cm/h

3.2.3 Hochdruckchromatographische Untersuchung einzelner 2,4-DNPHo-Fractionen aus Düsseldorf

Bei der hochdruckchromatographischen Untersuchung der unter 3.2.2 beschriebenen drei Fraktionen 4/2/1, 4/2/2 und 4/2/3 stellte sich heraus, daß keine reinen Fraktionen vorlagen, sondern die Fraktion 4/2/1 vier, die Fraktion 4/2/2 drei Substanzen und die Fraktion 4/2/3 neben einer Hauptfraktion in geringer Menge noch eine weitere Substanz enthielt, wobei an den Fraktionsgrenzen Überlappungen deutlich sichtbar sind (Abbildungen 5,6,7). Beim Vergleich dieser Fraktionen mit den 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von Cyclohexanon, Acrolein, Aceton, Acetaldehyd und Formaldehyd ließ sich in der Fraktion 4/2/1 lediglich Cyclohexanon (Abbildung 5) identifizieren.

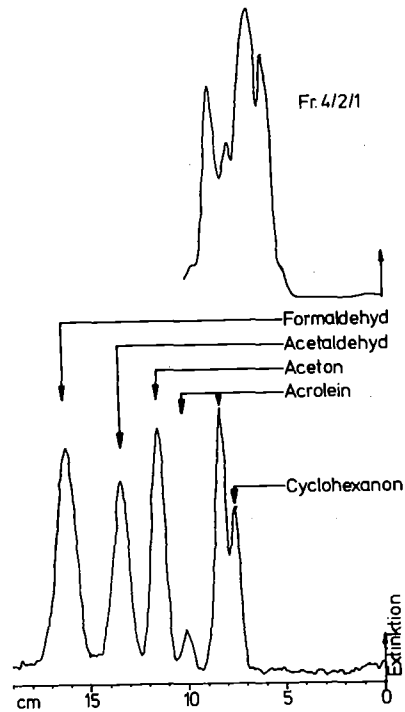


ABBILDUNG 5 HPLC-Chromatogramm der Fraktion 4/2/1 und Cyclohexanon-, Acrolein-, Aceton-, Acetaldehyd- und Formaldehyd-2,4-DNPHo
Säule: 2000 x 4 mm, 40 °C
Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824 (0.032 - 0.064 mm)
Mob.Ph. : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 5+5+1; 1 ml/min
Detektor: UV, 350 nm
Papiervorschub: 18 cm/h

Die Vermutung, daß ein weiterer Peak dem Acrolein zuzuordnen sei, ließ sich nicht erhärten, darüber hinaus konnten auch die noch vorhandenen Substanzen bis jetzt nicht identifiziert werden.

In der Fraktion 4/2/2 (Abbildung 6) ließ sich durch Vergleich mit den oben angeführten Substanzen durch die Methode der Peakerhöhung Aceton und Acetaldehyd eindeutig nachweisen.

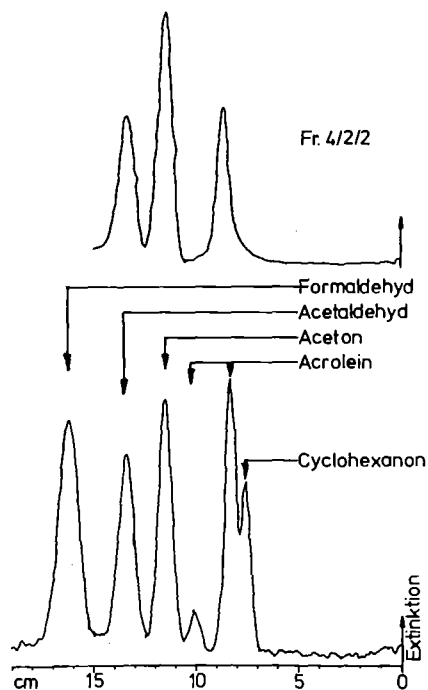


ABBILDUNG 6 HPLC-Chromatogramm der Fraktion 4/2/2 und Cyclohexanon-, Acrolein-, Aceton-, Acetaldehyd- und Formaldehyd-2,4-DNPHo
Säule: 2000 x 4 mm, 40 °C
Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824 (0.032 - 0.064 mm)
Mob.Ph. : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 5+5+1; 1 ml/min
Detektor: UV, 350 nm
Papiervorschub: 18 cm/h

Die dritte in dieser Fraktion vorhandenen Substanz tritt auch in der Fraktion 4/2/1 auf und ist bis jetzt unbekannt. Die Fraktion 4/2/3 (Abbildung 7) besteht, wie das Chromatogramm zeigt, aus Formaldehyd, der mit etwas Acetaldehyd verunreinigt ist. Zusätzlich wird dieser Befund noch durch die Mikroanalyse und dem Schmelzpunkt gestützt (Tabelle 9), wie ein Vergleich der entsprechenden Daten zeigt.

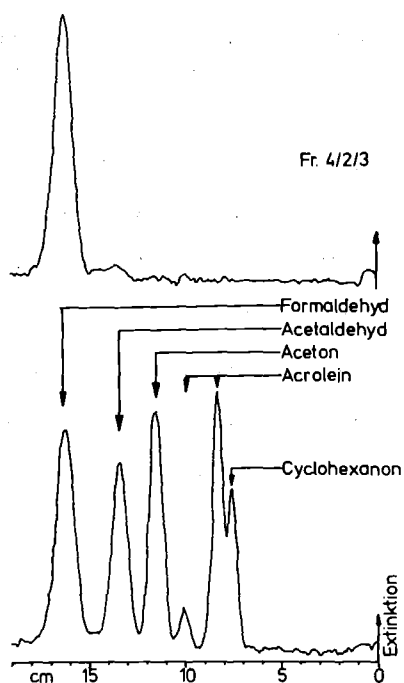


ABBILDUNG 7 HPLC-Chromatogramm der Fraktion 4/2/3 und Cyclohexanon-, Acrolein-, Aceton-, Acetaldehyd- und Formaldehyd-2,4-DNPHo
 Säule: 2000 x 4 mm, 40 °C
 Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824 (0.032 - 0.064 mm)
 Mob.Ph. : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 5+5+1; 1 ml/min
 Detektor: UV, 350 nm
 Papiervorschub: 18 cm/h

TABELLE 9 Analytische Daten von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Fraktion 4/2/3 - 2,4-DNPHo.

	% C	% H	% N	Fp °C
Formaldehyd-2,4-DNPHo	40,0	2,9	26,7	166
Fraktion 4/2/3	40,6	3,1	26,1	162
Acetaldehyd-2,4-DNPHo	42,9	3,6	25,0	168

3.2.4 Chromatographische Trennung des 2,4-DNPHo-Gemisches aus Duisburg und Identifizierung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-DNPHo

Aufgrund der Erkenntnisse, die bei der Auftrennung des 2,4-DNPHo-Gemisches aus Düsseldorf gewonnen worden waren, ließen sich die Hauptbestandteile des Duisburger 2,4-DNPHo-Gemisches nach zwei präparativen, chromatographischen Trennungen eindeutig identifizieren.

330 mg 2,4-DNPHo-Gemisch wurden in 25 ml mobiler Phase (Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester: 5+5+1) gelöst, und an einer präparativen Säule (1000 x 35 mm, KG Woelm 02824) in vier Fraktionen zerlegt (Abbildung 8 und Tabelle 10).

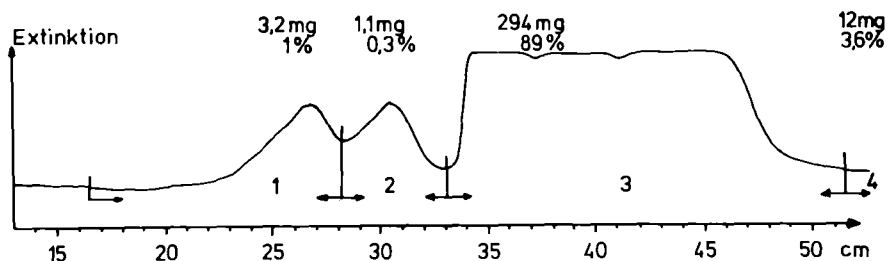


ABBILDUNG 8 Elutionsdiagramm von 2,4-DNPHo (Wasserdampfdestillat) aus Duisburg
Stat. Phase: KG Woelm 02824, Säule 1000 x 35 mm,
Mob. Phase : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester 5+5+1

TABELLE 10 Fraktionsausbeuten der Auftrennung eines 2,4-DNPHo-Gemisches (Duisburg)

Fraktion	Menge mg	%	C	H	N
1	3,2	1,0			
2	1,1	0,3			
3	294,0	89,0	43,6	3,5	24,5
4	12,0	3,6			
Σ	310,3	93,9			

80 mg der Fraktion 3 wurden erneut an einer Säule (1000 x 35 mm) chromatographiert.

Stationäre Phase: KG Woelm 02824

Mobile Phase : Benzol/n-Hexan/Essigsäureäthylester: 2+8+2

Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 und Tabelle 11 dargestellt.

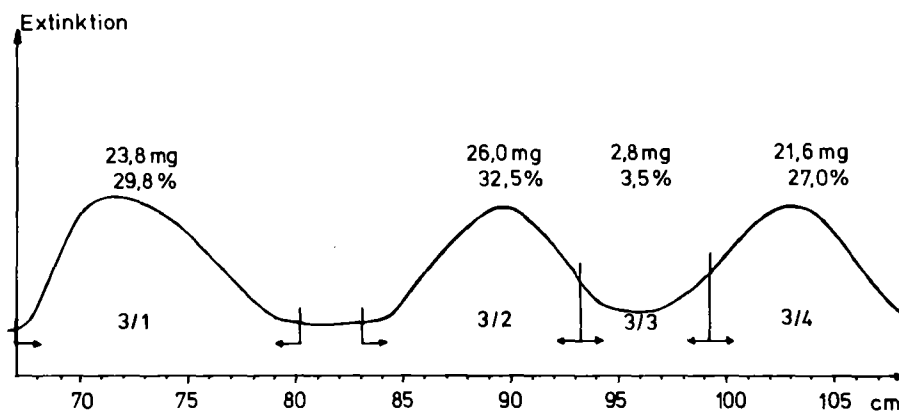


ABBILDUNG 9 Elutionsdiagramm der Fraktion 3 (Ausschnitt)

Säule: 1000 x 35 mm

Stat.Ph.: Kieselgel Woelm 02824 (0.032 - 0.064 mm)

Mob.Ph. : Benzol/n-Hexan-Essigsäureäthylester 2+8+2

TABELLE 11 Fraktionsausbeuten bei Auftrennung der Fraktion 3 (Duisburg)

Fraktion	Menge mg	%
3/1	23,8	29,8
3/2	26,0	32,5
3/3	2,8	3,5
3/4	21,6	27,0
3/5	1,0	1,3
3/6	<u>1,0</u>	<u>1,3</u>
Σ	76,2	95,4

Zur hochdruckchromatographischen Identifizierung der Fraktionen 3/1, 3/2 und 3/4 wurde das chromatographische System auf "Reverse Phase"-Chromatographie umgestellt, da diese Methode aufgrund einer Untersuchung von S. Selim (5) bei kürzeren Retentionszeiten bessere Trennungen ergibt als das "normale" Verfahren. Abbildung 10 zeigt eindeutig die Übereinstimmung der Chromatogramme der Fraktionen 3/1, 3/2 und 3/4 mit denjenigen von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-DNPHo.

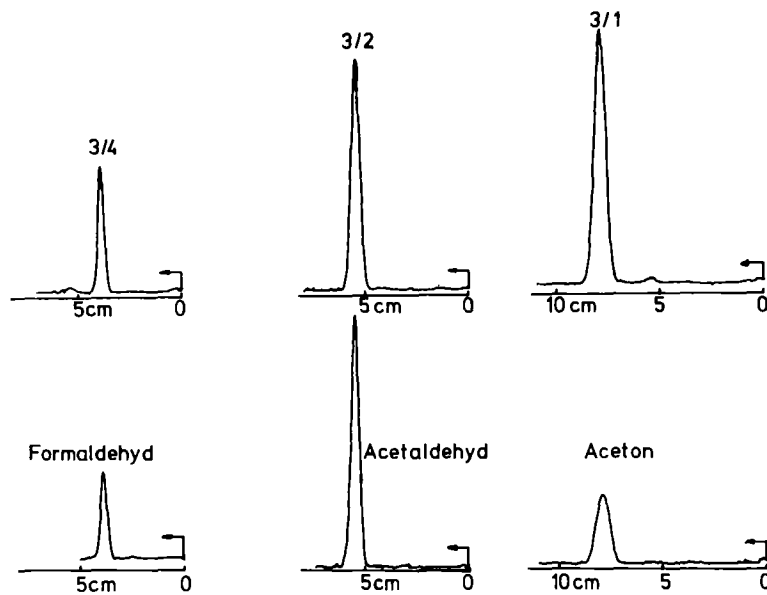


ABBILDUNG 10 HPLC "Reverse Phase" Chromatogramm der Fraktionen 3/1, 3/2 und 3/4 mit den Vergleichssubstanzen Aceton(c)-, Acetaldehyd(b) sowie Formaldehyd-2,4-DNPHo(a)

Säule: 1000 x 4 mm, 40 °C
Stat.Ph.: Bondapak C18/Porasil B
Mob.Ph. : Acetonitril/Wasser 1 : 1,2; 2 ml/min
Detektor: UV, 350 nm
Papiervorschub: 18 cm/h

Die Ergebnisse der Hochdruckchromatographie konnten mit Hilfe der Mikroanalyse eindeutig bestätigt werden. In Tabelle 12 sind die analytischen Daten der Fraktionen 3/1, 3/2 und 3/4 den entsprechenden Daten von Formaldehyd (CH₂O), Acetaldehyd (C₂H₄O) und Aceton (C₃H₆O) in der Form der 2,4-Dinitro phenylhydrazone gegenübergestellt.

TABELLE 12 Analytische Daten der Fraktionen 3/1, 3/2 und 3/4 im Vergleich mit Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-DNPHo

		% C	% H	% N	Fp
Fr. 3/1	gef.:	45,3	4,3	22,8	124 ^o
C ₃ H ₆ O-2,4-DNPHo	ber.:	45,4	4,2	23,5	128 ^o
Fr. 3/2	gef.:	44,0	3,8	24,3	161 ^o
C ₂ H ₄ O-2,4-DNPHo	ber.:	42,9	3,6	25,0	168 ^o
Fr. 3/4	gef.:	40,0	2,9	25,4	163 ^o
CH ₂ O-2,4-DNPHo	ber.:	40,0	2,9	26,7	166 ^o

Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Anteile dieser drei identifizierten Substanzen an den wasserdampf-flüchtigen Karbonylverbindungen von Düsseldorf und Duisburg erhebliche Differenzen aufweisen. In Düsseldorf beträgt der Anteil ca. 70 % und in Duisburg etwa 90 %. Eine Erklärung läßt sich jedoch bis jetzt dafür nicht geben.

4. Quantitative Bestimmung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-Dinitrophenylhydrazon

Die quantitative Bestimmung der drei Hauptkomponenten der wasserdampf-flüchtigen Karbonylverbindungen wurde durch Kombination des Hochdruckchromatographen mit einem Integrator unter Anwendung der "Reverse Phase"-Chromatographie ermöglicht. In Abbildung 11 sind die Eichkurven für Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-DNPHo dargestellt.

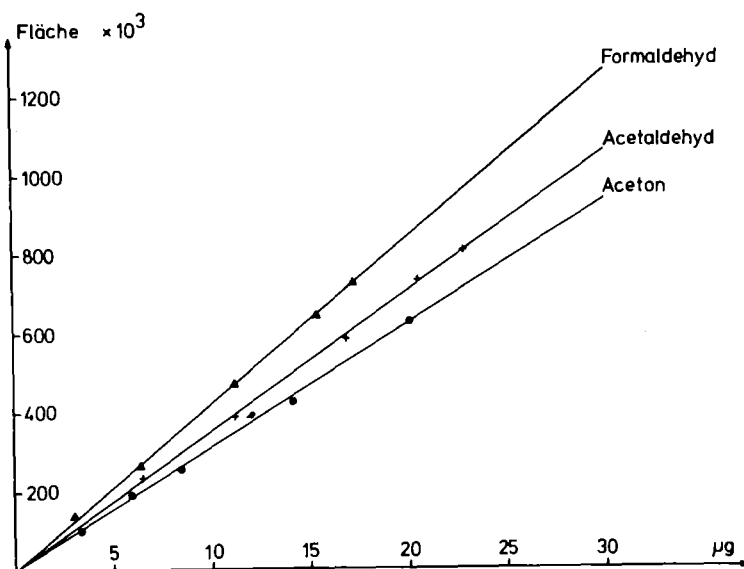


ABBILDUNG 11 Eichkurven zur Bestimmung von Formaldehyd-, Acetaldehyd- und Aceton-2,4-DNPHo, "Reverse Phase"-Chromatographie

Säule: 1000 x 4 mm, 40 °C

Stat.Ph.: Bondapak C-18/Porasil B

Mob.Ph. : Acetonitril/Wasser 1 : 1,2; 2 ml/min

Detektor: UV, 350 nm

Mit Hilfe dieser Methode konnte ermittelt werden, daß die aus dem Wasserdampfdestillat einer Duisburger Wasserwerksaktivkohle isolierten Carbonylverbindungen zu 95 % aus Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton bestehen, wobei für die Einzelsubstanzen folgende Anteile gelten:

Formaldehyd :	25,5 %
Acetaldehyd :	22,8 %
Aceton :	46,5 %

5. Diskussion

Diese ersten Untersuchungen über das Auftreten von Carbonylverbindungen im Rhein haben gezeigt, daß sie einen beachtlichen Anteil der organischen Verschmutzung ausmachen. Die summarische Bestimmung dieser Substanzklasse im Verlauf der Trinkwasseraufbereitung eines Wasserwerkes am Niederrhein hat ergeben, daß die Menge der Carbonylverbindungen bei der Uferfiltration abnimmt. Sie nimmt jedoch bei der weiteren Auf-

bereitung wieder erheblich zu; eine Erscheinung, die vermutlich auf die Ozonung des Uferfiltrates zurückzuführen sein dürfte. Auffällig ist weiterhin der Befund, daß das mittlere Molekulargewicht der Karbonyle nach der Ozonung kleiner ist als vorher. Beide Ergebnisse deuten darauf hin, daß durch die Ozonung überwiegend Karbonylverbindungen mit niedrigem Molekulargewicht neu gebildet werden. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, daß durch die Aktivkohle-Filtration die Karbonylverbindungen nicht vollständig aus dem Wasser entfernt wurden.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß im Mittel etwa 10 % der auf Großfiltern vorhandenen Karbonylverbindungen wasserdampflich sind und daß es sich hierbei um niedermolekulare Karbonyle handelt, von denen inzwischen vier Substanzen, nämlich Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und Cyclohexanon, identifiziert werden konnten. Zusammen mit drei weiteren, noch nicht identifizierten Substanzen beträgt ihre Menge in Düsseldorf etwa 70 % der wasserdampflichen Karbonyle, wobei Formaldehyd eindeutig den größten Anteil besitzt. Anders liegen die Mengenverhältnisse in Duisburg. Hier beträgt der Anteil von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton an den wasserdampflichen Karbonylverbindungen 95 %, wobei Aceton nahezu die Hälfte dieser Substanzen ausmacht.

6. Literatur

- (1) Zürcher, F. und Giger, W.
Flüchtige organische Spurenkomponenten in der Glatt
Vom Wasser 47, 37-55 (1976)
- (2) Götz, H. und Schmidt, A.
Die Entstehung von Formaldehyd bei der Verbrennung
von Erdgas in Haushaltsgeräten
Gwf-gas/erdgas 118, 112-115 (1977)
- (3) Gilbert, E.
Reactions of ozone with organic compounds in dilute
aqueous solutions
Identification of their oxidation products
Proceedings of a conference held in Cincinnati,
Ohio, Nov. 17-19, 1976, Seite 227
- (4) Organikum, Autorenkolleg, VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1967, S. 371
- (5) Selin, S.
Separation and quantitative determination of traces
of carbonyl compounds as their 2.4-Dinitrophenyl-
hydrazones by high-pressure liquid chromatography
Journ. of Chromatography 136, 271-277 (1977)