

Endbericht

*„Umweltprobenbank des Bundes - Probenahme polarer Wasserinhaltsstoffe an
Probenahmeflächen der UPB“ (UBA FKZ 301 02 026)*

Freie Universität Berlin
Fachbereich Geowissenschaften
AB Hydrogeologie
Malteserstr. 74 -100
12249 Berlin

Projektleitung

Prof. Dr. Asaf Pekdeger
Dr. Andreas Winkler

Autor

Mathias Ricking

Mitarbeiter

Joachim Bartels
Oliver Menzel
Martin Recker

Auftraggeber

Umweltbundesamt
Fachgebiet II 1.2
Corrensplatz 1
14195 Berlin

Berlin, August 2009

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|---|-----------|
| 1 EINLEITUNG | 3 |
| 2 ZIELE UND METHODEN..... | 3 |
| 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION..... | 6 |
| 4 ZUSAMMENFASSUNG | 17 |

1 Einleitung

Polare Wasserinhaltsstoffe (z.B. Arzneimittel, neuartige polare Pflanzenschutz- und Behandlungsmittel, Körperpflegemittel) spielen für die Beschreibung und Bewertung eines Ökosystems eine wichtige Rolle. Der Einfluss von hormonähnlichen, östrogenen und antiöstrogenen Stoffen kann zu Veränderungen innerhalb eines Ökosystems führen. In Vergleichsexpositionen wurde die Übertragbarkeit mit der chemischen Veränderung in Fischen belegt (Vermeirssen et al. 2005). Für die Umweltprobenbank des Bundes (UPB) wurden polare Wasserinhaltsstoffe bisher nicht oder nur sehr unzureichend erfasst.

In der Schweiz, in Frankreich und Großbritannien sowie den USA wurde die Anreicherung mit speziellen Passivsammlern bereits erfolgreich getestet (Alvarez et al. 2004, Alvarez et al. 2005, Togola and Budzinski 2007 und Mazzella et al. 2007).

Die Passivsammler enthalten einen Träger, der aus einer Mischung verschiedener Adsorberharze besteht, an denen die Wasserinhaltsstoffe anhaften. Durch diese Anreicherung an den Harzen konnten in den o. g. Untersuchungen über 32 Verbindungen nachgewiesen werden, die durch die Beprobung von Wasser nicht erfasst wurden - hier wurden nur 9 bis 24 Verbindungen detektiert (Alvarez et al. 2005).

Eine kontinuierliche Probenahme mit Passivsammlern wurde über einen Zeitraum von bis zu 34 Tagen getestet (Togola and Budzinski 2007). Dabei kam es zu keinem Verlust der angereicherten Verbindungen.

Laborexperimente haben die Anreicherung unter fließenden und stehenden Bedingungen ohne Einfluss der Salinität in einem Temperaturbereich von 5 - 27°C belegt (Togola and Budzinski 2007).

Um zusätzliche Informationen zu bioakkumulierbaren Stoffen, die nicht in den Schwebstoffen angereichert sind, zu gewinnen, sollten an drei ausgewählten Probenahmeflächen (PNF) der UPB polare Wasserinhaltsstoffe während unterschiedlicher Jahreszeiten exemplarisch beprobt und untersucht werden.

2 Ziele und Methoden

Zur Erfassung hydrophober Wasserinhaltsstoffe stehen diverse Passivsammler zur Verfügung, die zuvor langjährig getestet wurden.

Für die Anreicherung hydrophiler Wasserinhaltsstoffe sind dagegen momentan nur zwei Passivsammler-Typen verfügbar, die beide mit Adsorbermaterialien arbeiten:

1. der POCIS-Sammler (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) mit Granulat als Adsorber
2. der Chemcatcher mit einer Membran als Adsorber (siehe Abbildung 1).

Die Membran des Chemcatcher ist für eine Cryolagerung und somit für die UPB nicht geeignet.

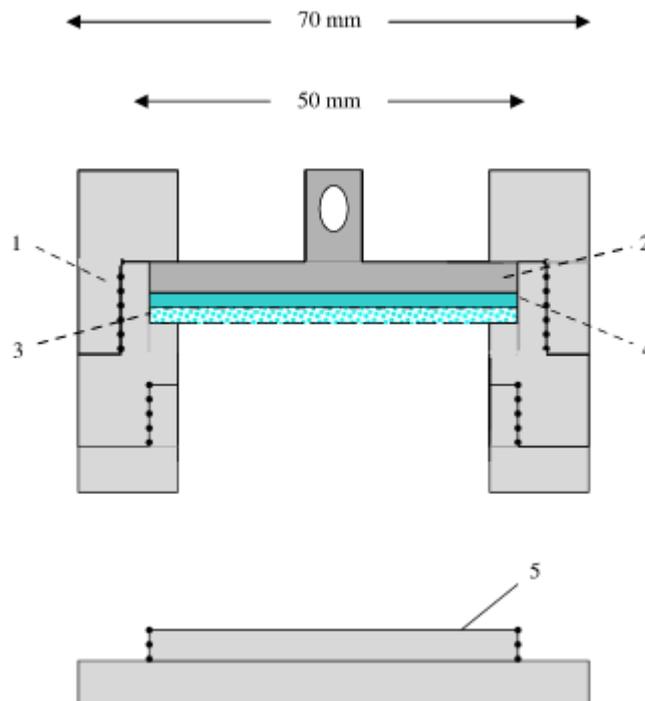


Abbildung 1: Passivsammler Chemcatcher®. Komponente Nr. 2 ist die Anreicherungsphase und Komponente Nr. 3 ist die Diffusionsmembran (Quelle: Vrana et al. 2006)

Von 17 limnischen Probenahmeflächen (PNF) der UPB wurden für diese Untersuchungen drei PNF ausgewählt, die bekanntermaßen eine breite Palette an Kontaminationen aufweisen. An diesen drei ausgewählten PNF der UPB werden bereits Brassens, Dreikantmuscheln und Schwebstoffe durch die UPB routinemäßig entnommen:

- PNF Mulde/Dessau (Probenahmegebiet [PNG] Dübener Heide)
- PNF Saale bei Wettin (PNG Dübener Heide)
- PNF Staustufe Rehlingen (Saar)(PNG Saarländischer Verdichtungsraum).

Die Saale bei Wettin ist durch die petrochemischen Kontaminationen von Leuna und Buna sowie die Kleinstadt Wettin geprägt, die Mulde in Dessau durch das Chemieareal Bitterfeld und die Stadt Dessau. Die Staustufe Rehlingen liegt stromabwärts des Saarländischen Verdichtungsraumes und ist neben den urbanen Einleitungen des Großraumes durch industrielle Einträge geprägt. An allen drei PNF sind mobilisierte Altlasten und aktuelle Kontaminationen erfassbar.

Im Frühjahr (Mai/Juni), Sommer (August/September) und Herbst/Winter (Oktober/November) 2008 wurden an diesen Stellen je ein POCIS-Passivsammler (Exposmeter AB-SE; siehe Abbildungen 2-4) für einen Monat exponiert. Die Probenahme erfolgte zeitgleich mit der monatlichen Schwebstoffbeprobung.

Nach der Probenahme wurden die gewonnenen Granulat-Proben hinsichtlich der angereicherten Substanzen mittels GC-MS, GC-MS/MS und LC-MS in Kooperation mit der *Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen* (RWTH - PD J. Schwarzbauer) analysiert.

Um die Eignung des Verfahrens inkl. der zugehörigen Materialien für eine mögliche Aufnahme in den Routinebetrieb der UPB abzusichern, wurden Laborversuche zu einer veränderungsfreien Langzeitlagerung der Adsorberharze unter Cryobedingungen durchgeführt.

Die Ergebnisse sollen eine fundierte Aussage über die Möglichkeit einer routinemäßigen Beprobung polarer Wasserinhaltsstoffe für die UPB ermöglichen. Dazu wurde die prinzipielle Installationsmöglichkeit an allen PNF der UPB, an denen Schwebstoffe entnommen werden, geprüft sowie Ausführungen über ein zu erwartendes Probenvolumen pro PNF und Jahr gemacht.

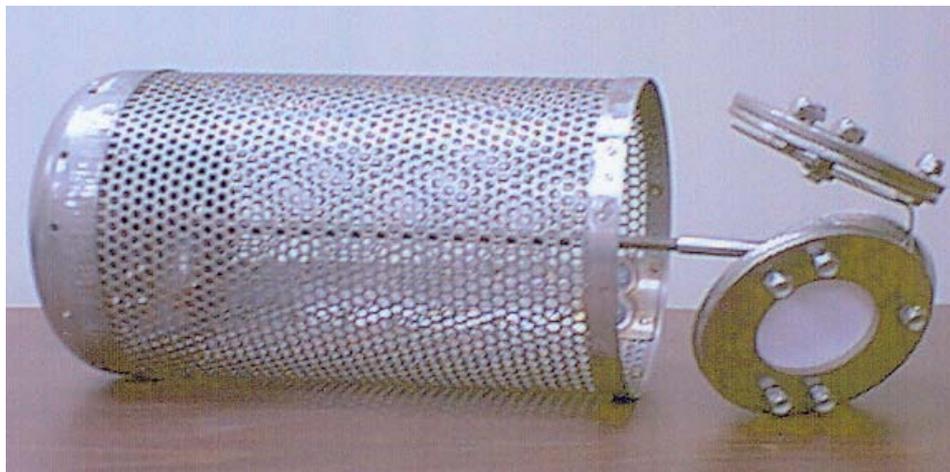


Abbildung 2: Passivsammler der Firma Exposmeter.

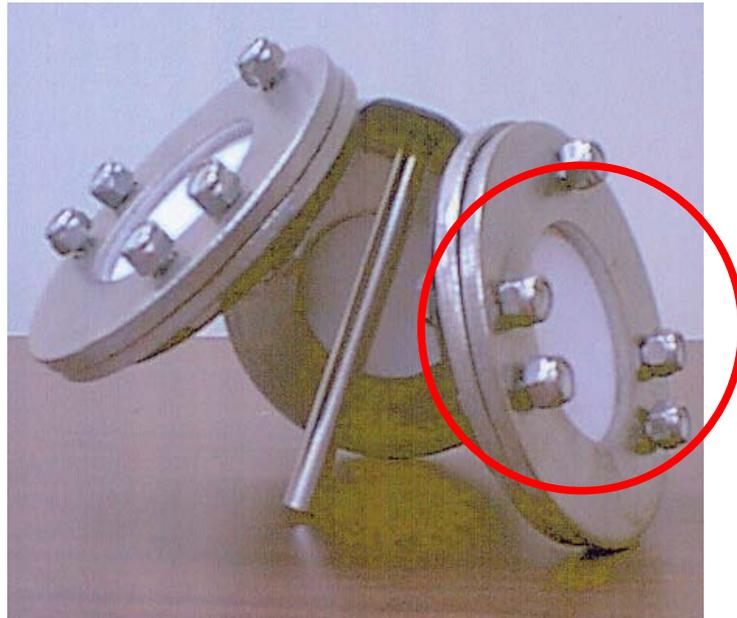


Abbildung 3: Detail des Passivsammlers der Firma Exposmeter mit rot markierter Membran.

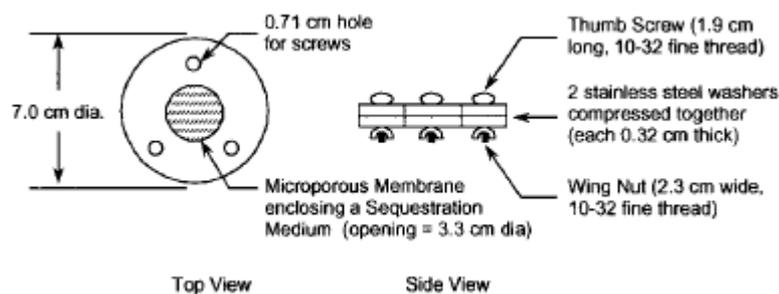


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Membran und Halterung des Passivsammlers (Quelle: Alvarez et al. 2004).

3 Ergebnisse und Diskussion

An allen drei PNF der Mulde, Saale und der Saar wurden parallel zu den Schwebstoffproben Passivsammler für jeweils einen Monat exponiert und im Juni, September und November beprobt. Gleichzeitig wurde den Schwebstofffallen bei der Routinebeprobung Schwebstoffmaterial entnommen.

In den Abbildungen 5-11 sind die Passivsammler vor und nach der Exposition abgebildet. In den Messstationen besteht die Möglichkeit, diese in den Sedimentationsbecken für schwebstoffbürtige Sedimente zu installieren, wie in Abbildung 5 - 8 für die PNF Dessau abgebildet.



Abbildung 5: Installation des Passivsammlers in der Messstation Dessau/Mulde.

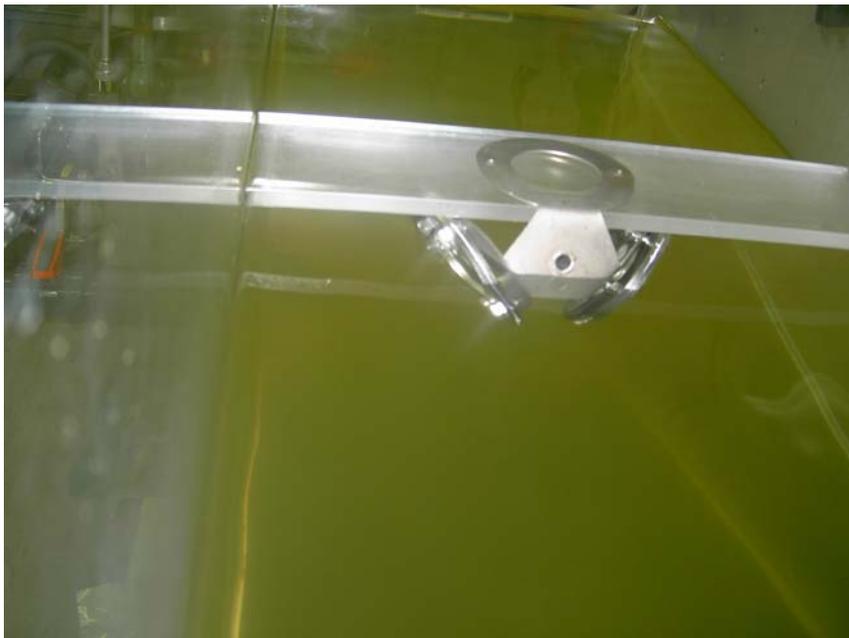


Abbildung 6: Detail der Installation des Passivsammlers in der Messstation Dessau/Mulde.



Abbildung 7: Passivsammler an der PNF Mulde in Dessau nach einem Monat Exposition.



Abbildung 8: Detail des Passivsammlers an der PNF Mulde in Dessau nach einem Monat Exposition.



Abbildung 9: Passivsammler an der PNF Saale in Wettin vor der Exposition.

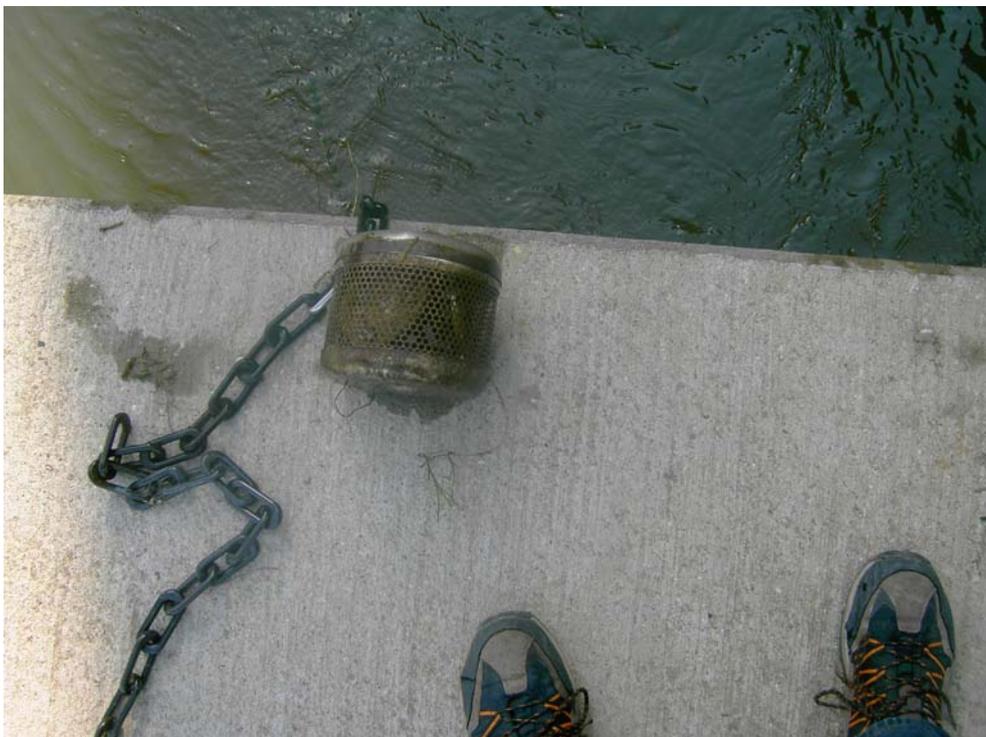


Abbildung 10: Passivsammler an der PNF Saale in Wettin nach einem Monat Exposition.



Abbildung 11: Detail des Passivsammlers an der PNF Saale in Wettin nach einem Monat Exposition.

Während der 4-wöchigen Exposition trat kein massives Biofouling auf, so dass die Diffusion durch die Membran und die Anreicherung in den Adsorberharzen nicht behindert wurde.

Die Membranen wurden nach der Entnahme mit demineralisiertem Wasser ab gespült und in Aluminiumfolie unter Cryobedingungen transportiert. Bei dieser Vorgehensweise sind die Membranen allerdings zerplatzt (siehe Abbildung 12). Nach weiteren Tests zum Transport hat sich herausgestellt, dass eine Entnahme der Adsorberharze vor Ort sinnvoll und praktisch ist. Dadurch werden die oben beschriebenen Transportverluste minimiert und eine mögliche anschließende Aufbereitung des Granulats zu einem Jahreshomogenat erleichtert.



Abbildung 12: Detail der Passivsammlermembran nach Cryotransport.

Für die Probenlagertests wurde das Adsorberharzgranulat (siehe Abbildung 13) nach der Entnahme bei -150 °C für bis zu 12 Monate gelagert. Eine spezielle Simulationen der Cryolagerung mit dotierten Standardsubstanzen verlief über einen Zeitraum von drei Monaten erfolgreich. Die Cryolagerung über einen Zeitraum von einem Jahr hat optisch zu keiner Veränderung der Adsorberharze geführt (siehe REM-Abbildungen 14 bis 16). Nach Auskunft der Firma Exposmeter (Dr. P.-A. Bergqvist, Juni 2008) gibt es bisher auch keine Hinweise auf Materialveränderungen durch Cryobedingungen, was durch eigene Experimente an der FU bestätigt werden kann.

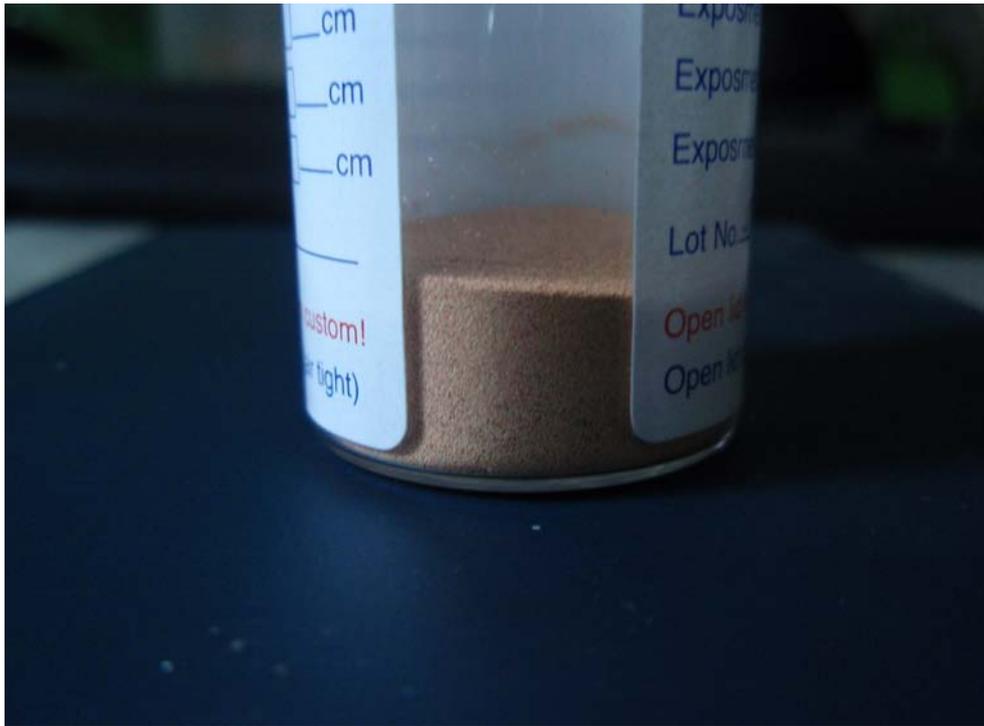


Abbildung 13: Detailphoto des Passivsammlergranulats.

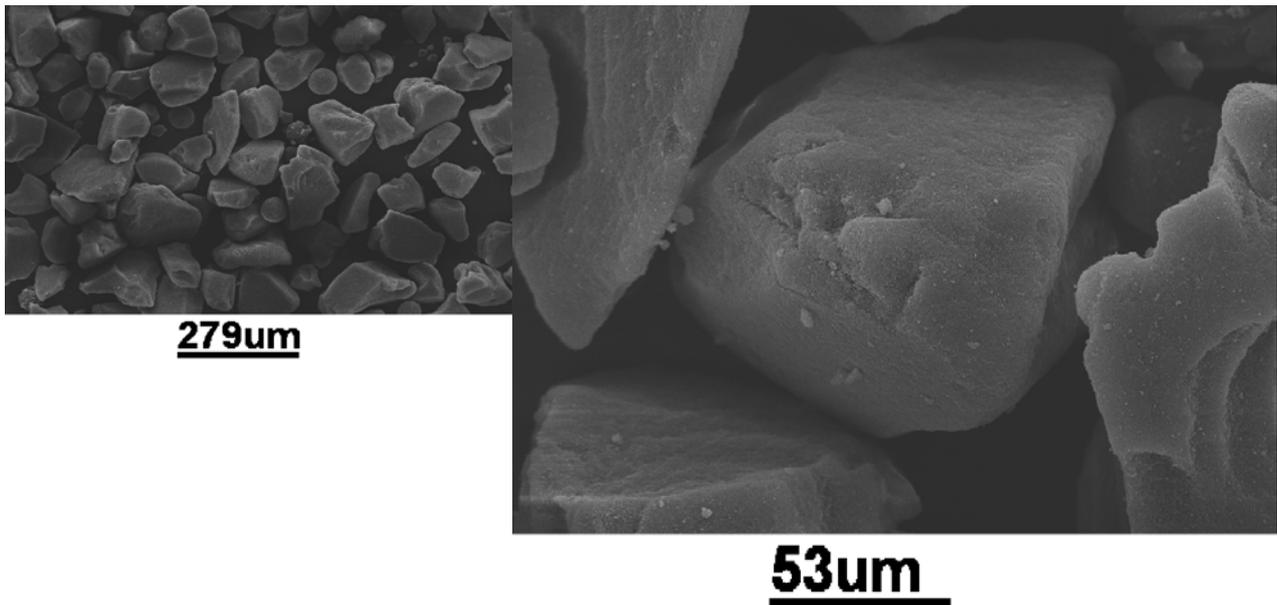


Abbildung 14: REM-Bilder der Original-Adsorberharze.

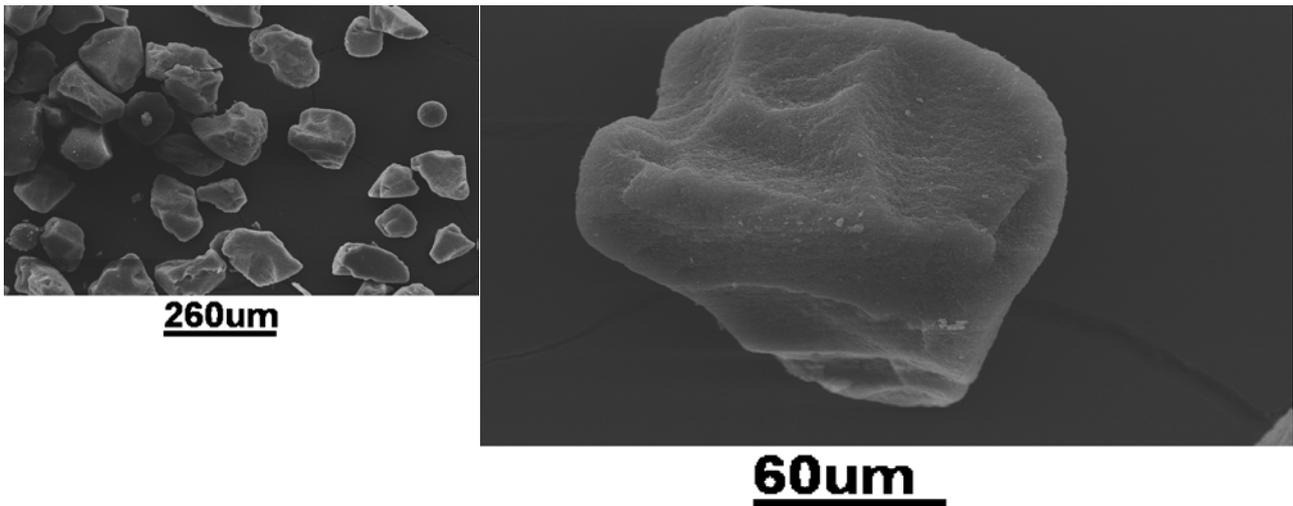


Abbildung 15: REM-Bilder der Adsorberharze aus der Cryolagerung ohne chemische Dotierung.

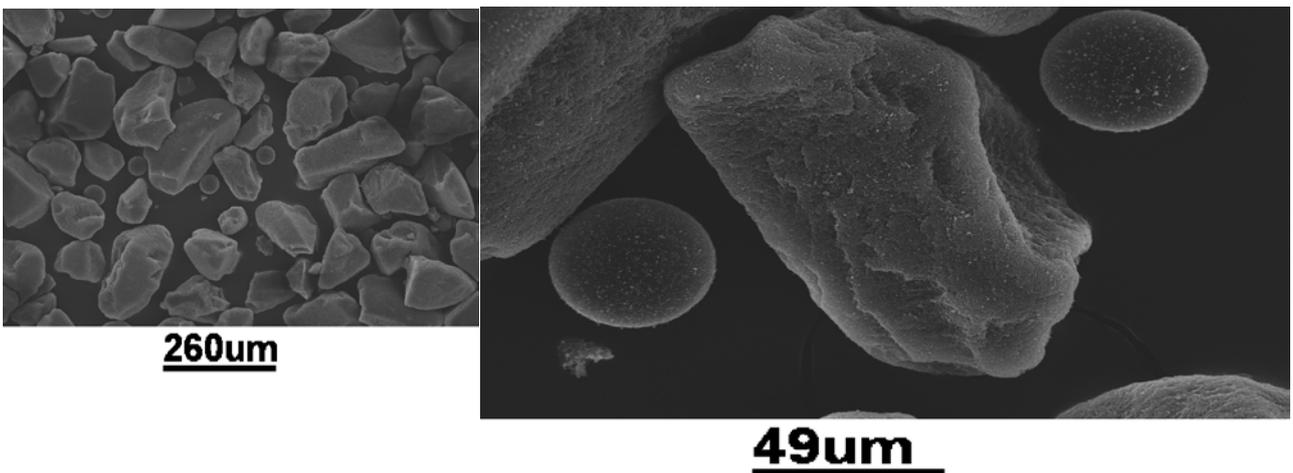


Abbildung 16: REM-Bilder der Adsorberharze aus der Cryolagerung nach Extraktion der chemischen Dotierung in Aceton.

In der aktuellen Literatur zu POCIS-Sammlern sind ca. 60-80 Verbindungen aus der über 3000 Verbindungen umfassenden Gruppe der Arznei- und Körperpflegemittel (Pharmaceutical and Personal Care Products = PPCP) untersucht.

Die Analysen wurden in Anlehnung an Mazzella et al. 2007 und Löffler et al. 2003 (jeweils modifiziert) durchgeführt und sind in Abbildung 17 schematisch dargestellt. Bei der Analyse des Probenmaterials lag der Fokus auf einem Non-target Screening Ansatz; die Durchführung einer gezielten Analyse mittels GC-MS/MS und LC-MS/MS wird in Abbildung 17 unter der Bezeichnung *T* (Target) als mögliche Variante dargestellt.

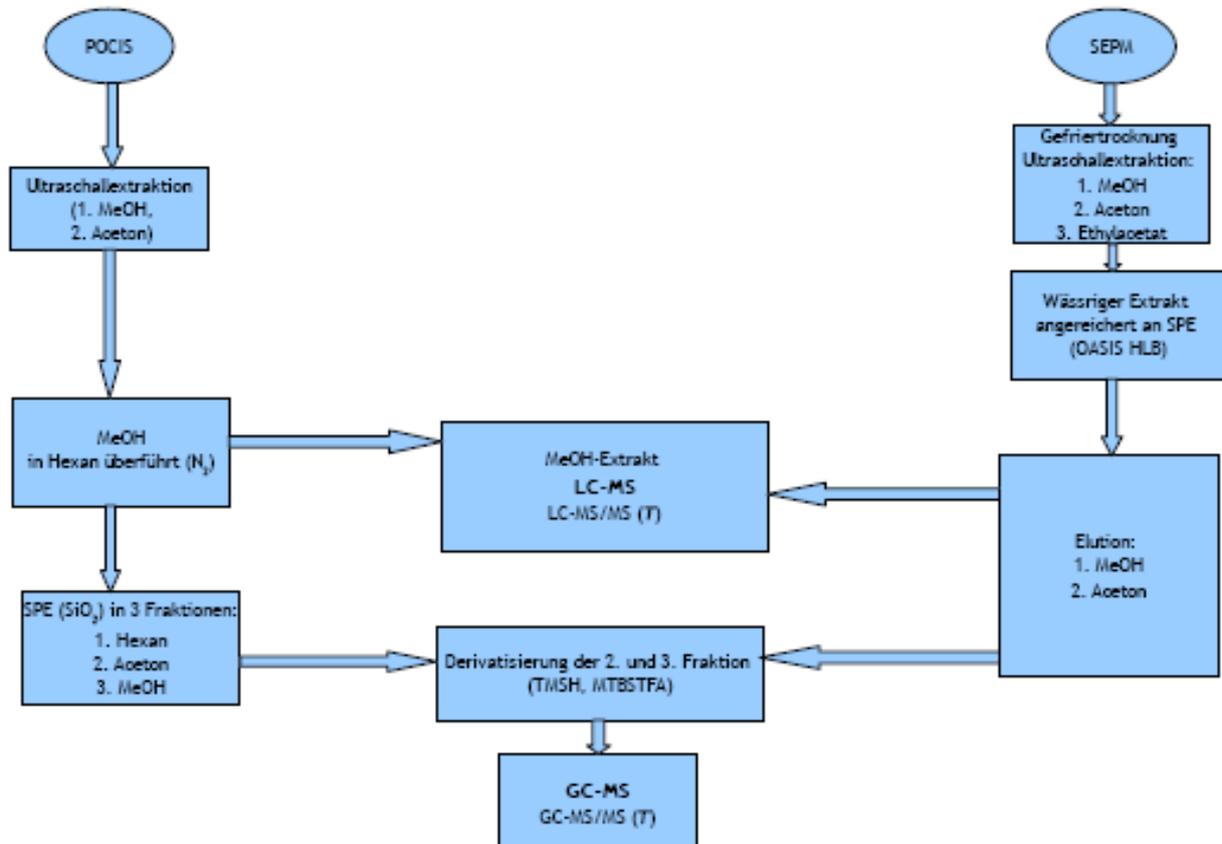


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Aufbereitung der Passivsammlerproben (POCIS = Passivsammler; SEPM = Schwebstoffproben).

Für die Non-target-Untersuchungen wurden die Proben mittels LC-MS und GC-MS gescreent. Durch eine zusätzliche Ultraschallbehandlung der Sammleradsorbentien wurde die Ausbeute erhöht. Dazu wurden die mit suprapurem Wasser gereinigten Adsorberharze nach Trocknung sequentiell mit Methanol und Aceton im Ultraschallbad extrahiert und der Methanolextrakt gesplittet. Ein Aliquot wurde für die LC/MS-Messung im positiven und negativen atmospheric pressure chemical ionisation-Modus (APCI) verwendet und das andere Aliquot in Hexan umextrahiert und an Silika-Gel in drei Fraktionen getrennt. Die 2. und 3. Fraktion (in die Reste des nicht aufgenommenen Extraktes hineingespült wurden) wurden mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) und N-(t-butyl-dimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA) derivatisiert (jeweils 50 % der Extrakte).

Eine Auswahl der Ergebnisse des Non-target Screenings ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die mit (o) markierten Verbindungen wurden in den insgesamt neun gewonnenen UPB-POCIS-Proben nicht detektiert, konnten aber in Probensammlern anderer Untersuchungen angereichert werden.

Tabelle 1: Auswahl der detektierten und potentiell detektierbaren Verbindungen und Kontaminantengruppen.

| Analytengruppe | Beispiel | POCIS | SEPM |
|-----------------|--|-------|------|
| Analgetikum | Diclofenac | x | x |
| | Ibuprofen | (o) | x |
| | Naproxen | (o) | (o) |
| Antibiotika | Triclosan | (o) | (o) |
| | Methyl-Triclosan | (o) | x |
| | schwefelhaltige Antibiotika (Sulfadiazin, Sulfamerizin) | x | - |
| Krampflöser | Ethotion; Mephenytoin | (o) | |
| | Carbamazepin | x | (o) |
| Anti-Depressiva | Phenelzine | (o) | - |
| Decongestiva | Ephedrine azetat | (o) | - |
| Duftstoffe | 4-Hydroxyindole | (o) | (o) |
| | HHCB | x | x |
| | AHTN | x | x |
| Herbizide | Atrazin | (o) | (o) |
| Hormone | 17 alpha-Ethylestradiol | (o) | (o) |
| | Östrogen | (o) | (o) |
| | Koffein | x | (o) |
| Detergentien | Octylphenol | (o) | (o) |
| | Nonylphenol | (o) | (o) |
| | Bisphenol A | (o) | (o) |
| Weichmacher | Tributylphosphat | x | x |

Tabelle 2: Zusammenstellung der mittels LC/MS detektierten Kontaminantengruppen in selektierten Proben.

| m/z | Wet 11/08 SEPM | Des 06/08 SEPM | Wet 11/08 POCIS | Des 11/08 POCIS | Reh 11/08 POCIS |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| LC/MS + APCI | | | | | |
| Trimethoprim | | + | | | |
| Sulfamethoxazol | | | + | | + |
| Roxithromycin | | | + | | + |
| Clarithromycin | | | | | + |
| 217,1 | + | + | + | + | |
| 195,3 | + | + | + | + | + |
| 197,1 | + | + | + | + | |
| 189,1 | + | + | | | |
| 147,0 | + | + | | | |
| 259,4 | + | + | + | | |
| 191,1 | + | + | | | |
| 635,3 | | | + | + | + |
| m/z | | | | | |
| LC/MS - APCI | | | | | |
| Ibuprofen | + | + | | | |
| 225,3 | | | | + | |
| 258,9 | | | | + | + |
| 331,3 | | | + | | |
| 259,1 | | | + | + | |
| 293,3 | | | + | | |
| 258,1 | | | + | | |
| 213,1 | + | + | - | - | - |

Legende:

Die blaue Markierung umfasst Stoffe, die bis auf Spuren von Carbamazepin nur in Passivsammlerproben nachgewiesen wurden.

Die rote Markierung umfasst Stoffe, die mit der verfügbaren MS-Technik nicht identifiziert werden konnten.

Die rot/blau Markierung umfasst Stoffe, für die beide Kriterien zutreffen.

Detailliertere Angaben zu den Messungen mittels LC/MS sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Daten der Messungen weisen eine Reihe mit der zur Verfügung stehenden MS-Technologie nicht identifizierbarer Substanzen (m/z der Massenpeaks unter den detektierten Verbindungen) auf. Diese Substanzen können nur mittels GC-/HPLC-HRMS (z.B. Orbitrap-MS oder ToF-MS) und HPLC-NMR identifiziert werden. Sie sind in der Tabelle 2 für die LC-Analysen mit einem roten Rahmen markiert.

Interessanterweise werden in den POCIS-Sammlern Verbindungen mit einem $\log K_{ow}$ -Wert von über 5 (z.B. n-Octylphenol mit 5,28) angereichert. Andererseits wurden sehr polare Stoffe wie Koffein, Diclofenac und Ibuprofen in geringem Maße in Schwebstoffen/Sedimenten detektiert. Die beiden Probenarten weisen damit einen größeren Übergangsbereich auf, als ursprünglich erwartet und in der Publikation von Alvarez et al. 2007 graphisch dargestellt.

Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Stoffen sind in den Passivsammlerproben weitere Stoffe detektiert worden. In allen Proben aus Dessau und Rehlingen war Dioctyldiphenylamine (DODPA), eine Antioxidantie für Elastomere, zu detektieren. Die Passivsammlerproben waren durch diverse Phthalate kontaminiert und es reicherten sich Biomarker (z.B. Cholesterol und Derivate) und Fettsäuremethylester an.

Speziell in den Proben aus Dessau wurden die Additive Methylbenzothiazolin, Methylmercaptobenzothiazol und Methylbezothiazolinthion nachgewiesen sowie Hexamethoxymethylmelamin (Textil- und Gummiadditiv), Pentobarbital und ein Salz davon. In den Proben aus Dessau und Rehlingen war Trimethyloconitat (ein Additiv in Zementabdeckungen) und Benzophenothiazin (Photosensitizer in der Krebstherapie) identifizierbar. In Proben aus Rehlingen wurden sauerstoffhaltige PAH wie Acetophenon detektiert.

4 Zusammenfassung

Der für die UPB durchgeführte Test mit Passivsammlern für polare Wasserinhaltsstoffe verlief erfolgreich: die Passivsammler stellen zu den limnischen Probenarten der UPB eine sinnvolle Ergänzung dar.

Einige Substanzen werden nur durch Passivsammler erfasst, sie sind in parallel dazu analysierten Schwebstoffproben (siehe Tabelle 2, blaue Markierung) nicht detektiert worden. Auf dem *Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants* (NORMAN) Workshop am 17.03. und 18.03.2008 in Lyon wurden Passivsammler für polare Stoffe (z.B. der POCIS-Sammler oder der Chemcatcher) als sinnvolle Ergänzung zur Erfassung von potentiell bioverfügbaren und bioakkumulierbaren Stoffen angesehen und für Monitoringprogramme empfohlen. Dabei ist zu beachten, dass der Chemcatcher für die speziellen Lagerbedingungen der UPB nicht geeignet ist, da dessen Membranen bei -20°C platzen (persönliche Mitteilung von Dr. A. Paschke, UFZ, August 2009).

Aktuelle Publikationen weisen polare organische Kontaminanten wie Triclosan in marinen Biota nach (Fair et al. 2009). Erste Daten dazu von Dr. N. Theobald (Präsentation im AK Umweltmonitoring, GdCh-Arbeitskreis-Treffen, Juni 2009, Dessau) belegen, dass polare Stoffe wie Carbamazepin in marinen Proben der Deutschen Bucht im gleichen Konzentrationsniveau wie Pestizide (z. B. Atrazin) nachweisbar sind und keine Degradation aufweisen.

Die Passivsammler sind an allen PNF der UPB einfach zu installieren und können zum Zeitpunkt der Routineprobenahme der Schwebstoffe ausgetauscht werden. Die Halter der Adsorberharze können ohne großen Aufwand vor Ort entnommen werden. Es wird empfohlen, nach schonender Gefriertrocknung aus den Monatsproben der Adsorberharze Jahreshomogenate für die Langzeitlagerung unter Cryobedingungen herzustellen. Zu den notwendigen Schritten der Aufbereitung und Homogenisierung müssten vorab in Zusammenarbeit mit dem IME Schmallenberg entsprechende Tests durchgeführt werden. Darüber hinaus müssen Aussagen über die notwendige Menge für die Herstellung von Jahreshomogenaten vorliegen.

Nach Auskunft von Dr. P.-A. Bergqvist (August 2009) sind ab 2011 Adsorbentien mit Performance Reference Compounds (PCR) verfügbar. Anhand dieser Substanzen kann die Freisetzung aus den Adsorberharzen über einen definierten Zeitraum gemessen werden. Dadurch kann bei vorliegenden Abflussmengen näherungsweise die Sammelleistung durch Messung der Gehalte der PCR nach der Exposition bestimmt werden.

Um die Aussagen zu polaren Inhaltsstoffen im Rahmen der UPB erweitern zu können, wird eine zusätzliche Probenahme an den PNF Prossen (Eintrag aus der Tschechischen Republik) und Blankenese (Abstrom der Großstadt Hamburg) empfohlen.

Da die Routinebeprobung aller PNF nicht sinnvoll ist, soll durch eine vergleichende Auswertung aller Ergebnisse die Empfehlung einer ausgewählten Anzahl von PNF für eine regelmäßige UPB - Routine ermöglicht werden.

Literaturverzeichnis:

- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P. and Mahanah, S.E. 2004: Development of a passive in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments; *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 1640-1648.
- Alvarez, D.A., Stackelberg, P.E., Petty, J.D., Huckins, J.N., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2005: Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with waste water effluents entering a New Jersey stream; *Chemosphere*, 61, 610-622.
- Fair, P.A., Lee, H-B., Adams, J., Darling, C., Pacepavicius, G., Alaei, M., Bossart, G.D., Henry, N., Muir, D. 2009: Occurrence of triclosan in plasma of wild Atlantic bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) and their environment; *Environmental Pollution*, 197, 2248-2254.
- Mazzella, N., Dubernet, J-F., Delmas, F. 2007: Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers - Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments; *Journal of Chromatography, A*, 1154, 42-51.
- Togola, A. and Budzinski, H. 2007: Development of polar integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems; *Analytical Chemistry*, 79, 6734-6741.
- Vermeirssen, E.L.M., Körner, O., Schönenberger, R., Suter, M.J.-F., and Burkhardt-Holm, P. 2005: Characterization of environmental estrogens in river water using a three pronged approach: Active and passive water sampling and the analysis of accumulated estrogens in the bile of caged fish; *Environmental Science and Technology*, 39, 8191-8198.
- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E. Greenwood, R. 2006: Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water; *Environmental Pollution*, 142, 330-343.