



## Vorkommen von heterocyclischen PAK in niedersächsischen Fließgewässern

Anne-Kathrin Siemers<sup>1</sup> ([Siemers@uni.leuphana.de](mailto:Siemers@uni.leuphana.de)), Jan Sebastian Mänz<sup>1</sup> ([Maenz@uni.leuphana.de](mailto:Maenz@uni.leuphana.de)), Wolf-Ulrich Palm<sup>1</sup> ([Palm@uni.leuphana.de](mailto:Palm@uni.leuphana.de)), Dieter Steffen<sup>2</sup> ([Dieter.Steffen@NLWKN-Hi.Niedersachsen.de](mailto:Dieter.Steffen@NLWKN-Hi.Niedersachsen.de)), Wolfgang K. L. Ruck<sup>1</sup> ([Ruck@uni.leuphana.de](mailto:Ruck@uni.leuphana.de))

<sup>1</sup>Leuphana Universität Lüneburg, Fakultät Nachhaltigkeit, Institut für Umweltchemie

<sup>2</sup>Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, BSt. Hannover-Hildesheim, An der Scharlake 39, 31135 Hildesheim

### Zusammenfassung

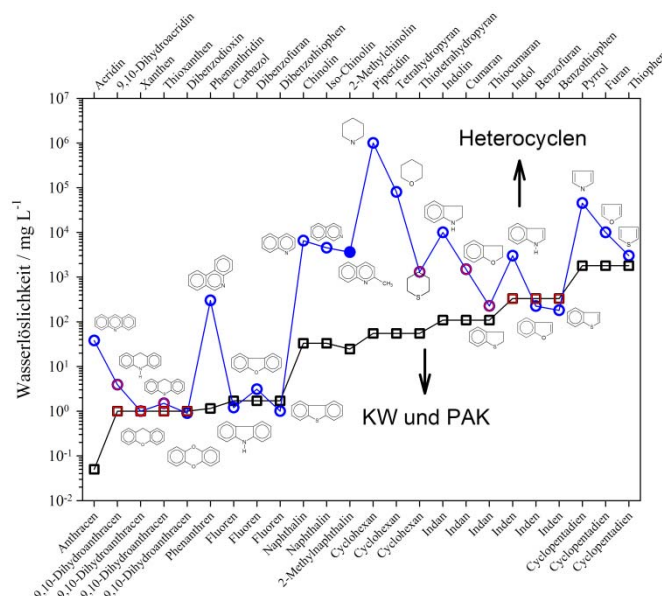
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), insbesondere die 16 von der Environmental Protection Agency (EPA) definierten Leitsubstanzen (EPA-PAK), werden seit Jahrzehnten in Umweltproben analysiert. Die heterocyclischen PAK (HET) rückten durch die Untersuchung teerölkontaminierter Altlaststandorte und deren Sanierung in den wissenschaftlichen Fokus. In der vorliegenden Studie wurde erstmals großflächig das Vorkommen von HET in Fließgewässern untersucht. Dafür sind zwei analytische Methoden zur Extraktion von 86 Verbindungen aus wässrigen Proben im Konzentrationsbereich von wenigen  $\text{ng L}^{-1}$  entwickelt und auf insgesamt 20 Proben aus acht niedersächsischen Flüssen angewandt worden. Die Ergebnisse zeigen, dass HET in vergleichbaren oder höheren Konzentrationen als EPA-PAK gefunden wurden und Stickstoff-Heterocyclen (N-HET) dominieren.

### 1. Hintergrund und Ziel

Zur Gruppe der Heterocyclen (HET) gehören alle polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, in denen zumindest ein Ring-Kohlenstoffatom durch ein Heteroatom, insbesondere durch ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom ersetzt ist. Besonders bei den Stickstoff-Heterocyclen (N-HET) resultiert daraus eine erhöhte Wasserlöslichkeit (Abb. 1). Die Toxizität dieser Verbindungen wurde in verschiedenen Studien belegt und einige Substanzen weisen sogar eine höhere Toxizität auf als die strukturanalogen homocyclischen PAK [1]. Die Ergebnisse aus den BMBF-Projekten KORA und RUBIN verdeutlichen die Relevanz dieser Verbindungen an teerölkontaminierten Altstandorten. Während der Massenanteil von HET in Teerölen bei ca. 5 % liegt, weisen die Schadstofffahnen im Grundwasser einiger Altlaststandorte Massenanteile zwischen 10 und 40 % auf [2].

Grenzen Altlasten unmittelbar an Fließgewässer, so sind sie als direkte Punktquellen anzusehen. Damit kann in Abhängigkeit von der Persistenz der Substanz von einem weiträumigen Transport in die aquatische Umwelt ausgegangen werden. Im Rahmen eines vom Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) geförderten Forschungsprojektes wurden 2009 erstmalig umfangreiche Untersuchungen von 86 Substanzen der

Heterocyclen, Alkylphenole, EPA- und alkylierte PAK (siehe Tab. 1) in niedersächsischen Fließgewässern durchgeführt. Zusätzlich dazu wurden 2010 Wasserproben der Elbe und der Weser im Ästuar bis ca. 100 km flussaufwärts analysiert.



**Abb. 1:** Vergleich der Wasserlöslichkeiten einiger Heterocyclen (blaue Kreise) mit den entsprechenden PAK bzw. Kohlenwasserstoffen (schwarze Quadrate). Experimentelle Daten aus EPI-Suite [3], rote Symbole Schätzungen nach [3], 2-Methylchinolin (ausgefüllter Kreis) eigene Messungen.

### 2. Material und Methoden

#### 2.1. Probenherkunft

Für die Messkampagne im Sommer 2009 wurden acht Flusswasserproben von Messstellen des niedersächsischen Gewässerüberwachungsprogrammes analysiert: Aller (Verden), Elbe (Schnackenburg), Ems (Herbrum), Ilmenau (Bienenbüttel), Jade (Hohenberge), Leine (Neustadt am Rübenberge), Oker (Groß Schwülper) und Weser (Drakenburg). Bei der Messkampagne im Herbst 2010 fand die Probenahme mit Hilfe des Forschungsschiffes Ludwig Prandtl des Helmholtz-Zentrums Geesthacht statt. Dabei wurde die Elbe entlang der Flusskilometer 609, 639, 669, 699 und 724, die Weser entlang der Flusskilometer 2, 32 und 72 beprobt und eine Probe in der Deutschen Bucht genommen.

**Tab. 1:** Analysiertes Substanzspektrum

Homocyclische PAK		Heterocyclische PAK		Alkylphenole
Naphthalin	2-Methylnaphthalin	1-Benzothiophen	6-Methylchinolin	Phenol
Acenaphthylen	1-Methylnaphthalin	2-Methylbenzothiophen	7-Methylchinolin	2-Methylphenol
Acenaphthen	Biphenyl	3-Methylbenzothiophen	3-Methylchinolin	3-Methylphenol
Fluoren	2-Ethyl-naphthalin	Dibenzothiophen	4-Methylchinolin	4-Methylphenol
Phenanthren	1-Ethyl-naphthalin	4,6-Dimethyldibenzo- thiophen	2,6-Dimethylchinolin	2,6-Dimethylphenol
Anthracen	2,7-Dimethylnaphthalin	Benzo(b)furan	2-Phenylpyridin	2,4-Dimethylphenol
Fluoranthren	2,6-Dimethylnaphthalin	2-Methylbenzofuran	3-Phenylpyridin	2,5-Dimethylphenol
Pyren	1,3-Dimethylnaphthalin	2,3-Dimethylbenzofuran	4-Phenylpyridin	3,5-Dimethylphenol
Benzo(a)anthracen	1,6-Dimethylnaphthalin	Dibenzofuran	Acridin	2,3-Dimethylphenol
Chrysen	1,4-Dimethylnaphthalin	Xanthen	9-Methylcarbazol	3,4-Dimethylphenol
Benzo(b)fluoranthren	2,3-Dimethylnaphthalin	2-Hydroxydibenzofuran	Phenanthridin	2,4,6-Trimethylphenol
Benzo(k)fluoranthren	1,5-Dimethylnaphthalin	Xanthon	Carbazol	2,3,6-Trimethylphenol
Benzo(a)pyren	1,2-Dimethylnaphthalin	Chinolin	9-Methylacridin	2,3,5-Trimethylphenol
Indeno(1,2,3-cd)pyren	1,8-Dimethylnaphthalin	Isochinolin	2-Hydroxycarbazol	3,4,5-Trimethylphenol
Dibenzo(a,h)anthracen	1-Indanon	Indol	Phenanthridinon	
Benzo(g,h,i)perylene	1-Cyanonaphthalin	2-Methylchinolin		
Indan	1-Naphthol	8-Methylchinolin		
Inden	2-Naphthol	3-Methylisochinolin		
2-Methylinden	1-Aminonaphthalin	1-Methylisochinolin		

## 2.2. Probenvorbereitung und Analytik

Das analysierte Substanzspektrum ist in Tab. 1 dargestellt. Neben den Heterocyclen wurden EPA-PAK, alkylierte PAK sowie Alkylphenole quantifiziert. Im Rahmen des Forschungsprojektes 2009 wurden zwei Verfahren für die Analytik der 86 Substanzen aus wässrigen Proben entwickelt. Sowohl die Flüssig-Flüssig- (LLE) als auch die Festphasen-Extraktion (SPE) lieferten mit einem Anreicherungsfaktor von 5000 Bestimmungsgrenzen zwischen 0,5 und 10 ng L<sup>-1</sup>. Für das SPE-Verfahren wurden die Proben durch Filtration in Wasser- und Schwebstoffphase getrennt, während bei dem LLE-Verfahren die Gesamtprobe einschließlich Schwebstoff analysiert wurde. Die Analytik erfolgte über GC-MS. Für die Elbe/Weser-Kampagne 2010 wurde die SPE-Methode um eine Fraktionierung der Stickstoff-Heterocyclen erweitert, um eine empfindlichere Analytik über LC-MS/MS zu ermöglichen. Abgetrennte Schwebstoffe und Sedimente wurden separat extrahiert und analysiert (Ergebnisse hier nicht dargestellt).

## 3. Ergebnisse und Diskussion

HET wurden bislang nur wenig in der flüssigen Phase untersucht. Diese Studie liefert erstmals Konzentrationen dieser Substanzen in norddeutschen Fließgewässern. Hervorzuheben ist, dass in nahezu allen Wasserproben aus dem Jahr 2009 die Verbindung mit der höchsten Konzentration ein N-HET (Acridin, Chinolin bzw. 2-Methylchinolin) war. Während in der wässrigen Phase des Rheins keine Stickstoff-Heterocyclen gemessen werden konnten [4], wurden in den hier vorgestellten Messungen der niedersächsischen Fließ-

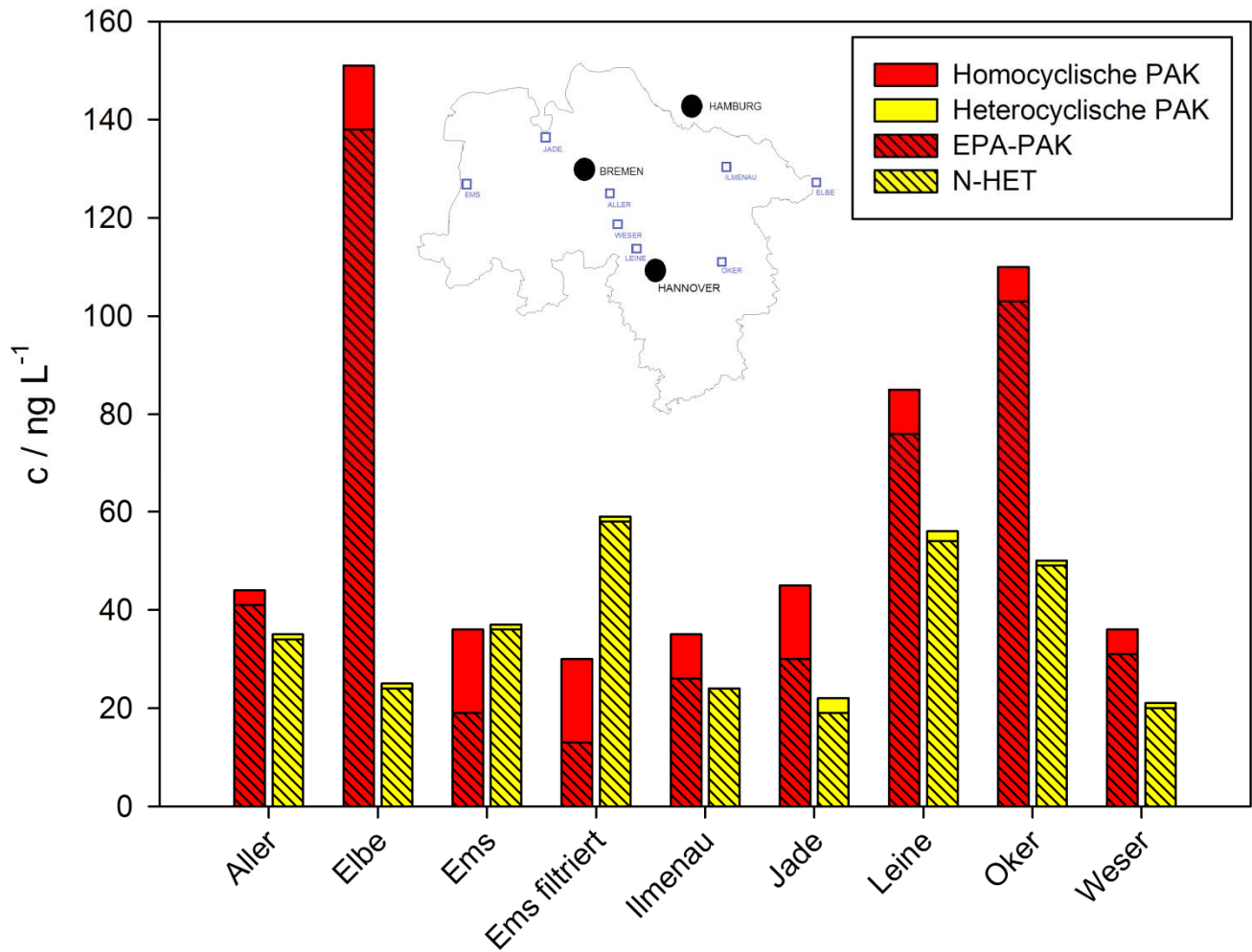
gewässer maximale Konzentrationen zwischen 8 – 20 ng L<sup>-1</sup> pro N-HET gefunden.

Abb. 2 und 3 zeigen Summenkonzentrationen des Substanzspektrums (Tab. 1) der in dieser Studie durchgeführten Messkampagnen. Da die Alkylphenole über das LLE-Verfahren, welches in der Niedersachsen-Kampagne 2009 benutzt wurde, nicht extrahierbar sind, werden deren Konzentrationen hier nicht dargestellt und diskutiert.

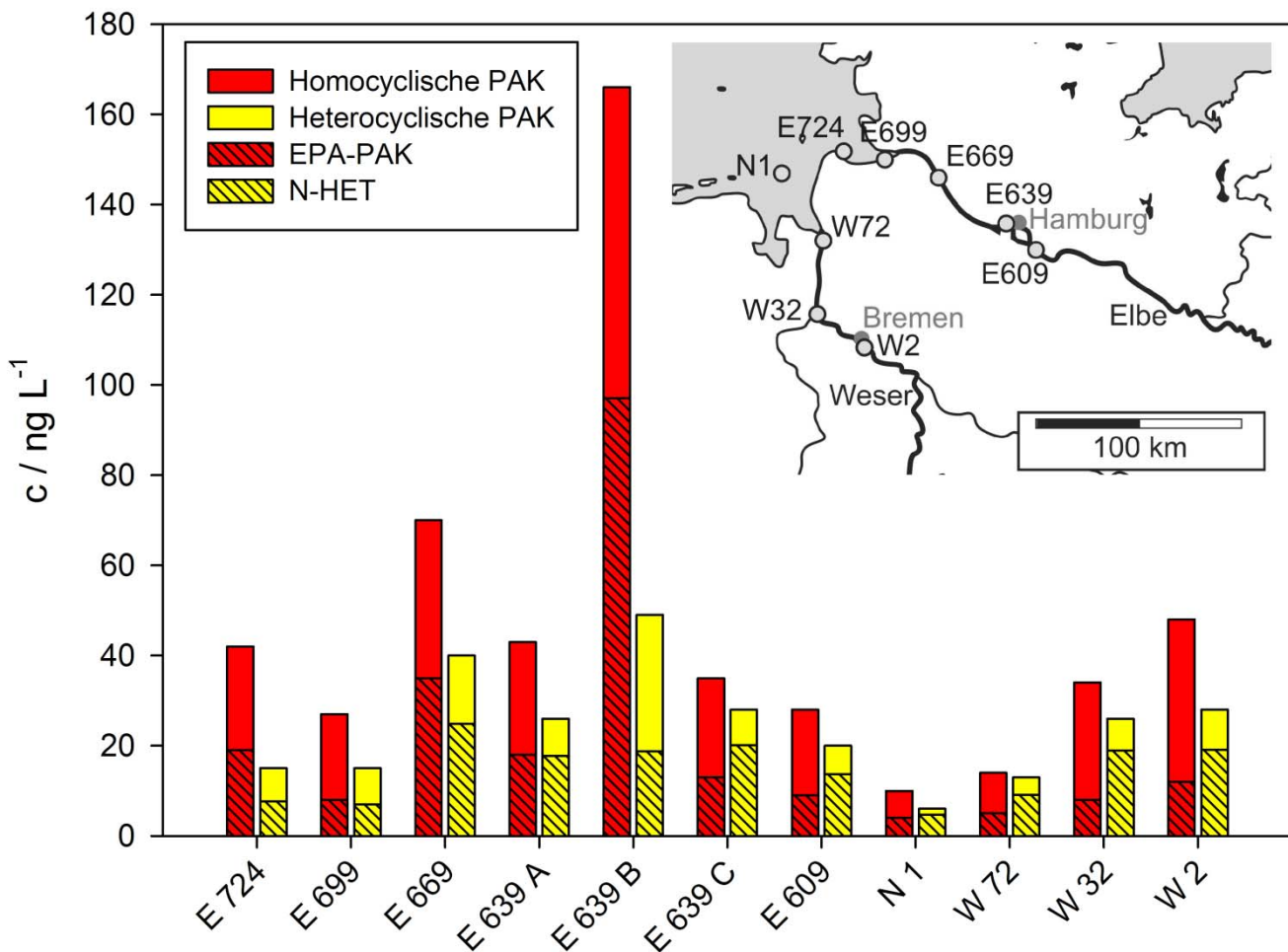
Vor allem vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion über die Beurteilung von prioritären Stoffen und deren Aussagefähigkeit bezüglich der Gewässergütebewertung [5], erscheinen weiterführende Forschungen und Diskussionen der HET notwendig. Insbesondere die in dieser Studie häufig Konzentrationsbestimmenden N-HET könnten eine besondere Relevanz bei der Bewertung der wässrigen Phase besitzen, da diese im Vergleich zu den EPA-PAK als gut wasserlöslich beschrieben werden. Ziel dieser Forschungen ist es, geeignete Leitsubstanzen ergänzend zu den EPA-PAK zu identifizieren.

## Danksagung

Besonderer Dank gilt dem Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) für die Bereitstellung von Forschungsmitteln im Jahr 2009 und dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) für die Probenahme 2010 mit Hilfe des Forschungsschiffes Ludwig Prandtl.



**Abb. 2:** Niedersachsen-Kampagne 2009, extrahiert mittels LLE-Verfahren. Summenkonzentrationen der homo- und heterocyclischen PAK und Anteile der EPA-PAK bzw. der N-HET in  $\text{ng L}^{-1}$ . Bei der Addition wurden nur blindwert- und wiederfindungskorrigierte Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Die genauen Probenahmeorte sind Kapitel 2.1 zu entnehmen.



**Abb. 3:** Elbe/Weser-Kampagne 2010 extrahiert mittels SPE-Verfahren. Summenkonzentrationen der homo- und heterocyclischen PAK und Anteile der EPA-PAK bzw. der N-HET in ng L<sup>-1</sup>. Bei der Addition wurden nur blindwert- und wiederfindungskorrigierte Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Der Buchstabe steht jeweils für den Fluss (E = Elbe, W = Weser, N = Nordsee) und die Zahlen für die Flusskilometer. An der Probenahmestelle E 639 wurden drei Proben unabhängig voneinander genommen. Die Konzentration in der B-Probe wird im Besonderen durch Naphthalin, 1-Methylnaphthalin und Dibenzofuran bestimmt und könnte unter Umständen über die unabhängige Probenahme erklärt werden.

#### Literaturverzeichnis

- [1] J. Blotevogel, A-K. Reineke, J. Hollender, T. Held: Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritäts-substanzen zur Erkundung und Überwachung Teeröl-kontaminierter Standorte. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, 13:147-157, 2008.
- [2] I. Schlanges, D. Meyer, W.-U. Palm, W. Ruck: Identification, Quantification and Distribution of PAC-Metabolites, Heterocyclic PAC and Substituted PAC in Groundwater Samples of Tar-Contaminated Sites from Germany. Polycyclic Aromatic Compounds, 28:310-338, 2008.
- [3] US EPA. Estimation Programs Interface Suite for Microsoft Windows, v 4.00. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 2010.
- [4] R.W.P.M. Laane, P. de Voogt, M.H. Bik: Assessment of Organic Compounds in the Rhine Estuary. Handbook of Environmental Chemistry Vol.5, Part L:307-368, 2005.

- [5] R. B. Schäfer, P. C. von der Ohe, R. Kühne, G. Schüürmann, M. Liess: Occurrence and Toxicity of 331 Organic Pollutants in Large Rivers of North Germany over a Decade (1994 to 2004). Environ. Sci. Technol. in press, 2011.

#### Korrespondenzadresse

Anne-Kathrin Siemers  
 Leuphana Universität Lüneburg  
 Fakultät Nachhaltigkeit  
 Institut für Umweltchemie  
 Scharnhorststraße 1  
 21335 Lüneburg  
 Tel. 04131 677 2885, Fax. 04131 677 2822