



Anwendung von Passivsammlern für das Monitoring hydrophober organischer Schadstoffe in Flüssen

Benjamin Becker¹, Anja Duffek², Peter Lepom², Albrecht Paschke³, Christel Möhlenkamp¹, Evelyn Claus¹, Sabine Schäfer¹

¹ Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz

² Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14193 Berlin

³ UFZ-Helmholtz Zentrum für Umweltforschung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Zusammenfassung

Passivsammler haben eine Sammelphase, die Schadstoffe anreichert, wenn sie in der Umwelt oder einer Umweltprobe exponiert werden. Im Gegensatz zu konventionellen Stichproben können mit dieser Methode zeitgemittelte Konzentrationen (C_{TWA}) von Schadstoffen in der Wasserphase bestimmt werden. In diesem F&E-Projekt wird die Eignung von Passivsammlern mit einer Silikon-Sammelphase für das Gewässermonitoring von hydrophoben organischen Chemikalien (HOC) getestet. Dazu wurden an fünf Standorten in den deutschen Abschnitten der Flüsse Donau, Elbe, Saale, Saar und Rhein über mehrere Wochen Silikonstreifen als Passivsammler in der Wasserphase exponiert. Anschließend wurden im Labor u.a. polychlorierte Biphenyle (PCB) in den Sammlern analysiert.

Hintergrund

Passivsammler besitzen eine Sammelphase z.B. ein Polymer, welches bei Exposition des Sammlers in der Umwelt Chemikalien anreichert. Durch diese Anreicherung sind Bestimmungsgrenzen der Zielanalyten meist niedriger als mit konventionellen Techniken. In der Wasserphase wird diese passive Probenahme in der Regel im kinetischen Bereich durchgeführt, bei der die Anreicherung der Zielanalyten im Polymer mit der Zeit zunimmt. Dadurch können zeitgemittelte Konzentrationen (C_{TWA}), also die mittlere Konzentration der Analyten im Expositionszeitraum des Passivsammlers, bestimmt werden. Somit kann vermieden werden, Konzentrationen stark zu unter- oder überschätzen, wie dies bei der Untersuchung von Stichproben der Fall sein kann. Des Weiteren werden frei gelöste Konzentrationen (C_{free}) der Zielanalyten bestimmt, welche ein Maß für deren Bioverfügbarkeit sind. Dadurch werden wichtige Informationen über die ökotoxikologische Relevanz der Chemikalien in der Umwelt gewonnen. Bei der Verwendung absorptionsbasierter Sammler können Aufnahmezeiten der Zielanalyten durch in situ Kalibrierung mit Referenzverbindungen (engl.: performance reference compound, PRC) ermittelt werden. Diese PRCs werden vor der Exposition des Passivsammlers im Gewässer auf das Polymer des Sammlers dotiert und anschließend deren Abgabe ins Gewässer gemessen, um die Sammelraten (RS) der Zielsubstanzen zu ermitteln.

In einem vom Umweltbundesamt geförderten F&E-Projekt (Forschungskennziffer 3713 22 230) wird die Eignung von

Passivsammlern für das Monitoring von HOC in Flüssen untersucht. Dabei sollen mit Passivsammlern erhobene Ergebnisse von Feld- und Laboruntersuchungen mit denen durch herkömmliche Methoden ermittelten verglichen werden. Als Sammelmateriale wurde Silikon ausgewählt, da sich dieses in zahlreichen Studien (insb. auch in einem vorangegangenen, ebenfalls von UBA geförderten Projekt; siehe Kraus et al. 2015) für die Untersuchung einer breiten Palette an Zielanalyten bewährt hat. Für das Projekt wurden zunächst Passivsammler an fünf Standorten in den deutschen Abschnitten der Flüsse Saar, Rhein, Elbe, Saale und Donau ausgebracht (Abb. 1).



Abb. 1: Lage der Probenahmestationen an Donau, Elbe, Saale, Saar und Rhein. Grüne Punkte markieren die Lage der Probenahmestationen mit Angabe der entsprechenden Ortsbezeichnung. Blaue Linien zeigen deutsche Bundeswasserstraßen. Die fett markierten Linien sind die Flüsse, an denen die Untersuchungen durchgeführt werden. © Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes; © GeoBasis-DE/BKG2012; © Vermessungsverwaltungen der Länder

Material und Methoden

Die Anwendung der Passivsammler wurde in Anlehnung an Smedes und Booij (2012) durchgeführt. Die für die Wasserphase verwendeten Silikonstreifen (AlteSil™, Firma Altec Products Ltd, UK) wurden auf eine geeignete Größe zugeschnitten und anschließend aufgereinigt, um Verunreinigungen beispielsweise durch Silikonoligomere zu entfernen. Die Aufreinigung wurde mittels einer Kombination aus Kalt- und Mikrowellenextraktion mit Ethylacetat durchgeführt. An-

schließlich wurden die Silikonstreifen mit PRCs in einer methanolischen Lösung über zehn Tage beladen. Hierbei wurde die Löslichkeit der PRCs im Methanol durch regelmäßige Zugabe von Wasser reduziert, um deren Beladungseffizienz zu erhöhen. Als PRCs wurden verschiedene PCB, deuterierte PAK und deuteriertes p,p'-DDE mit $\log K_{ow}$ -Werten zwischen 4,0 und 7,6 ausgewählt, die nicht oder nur in vernachlässigbaren Konzentrationen in der Umwelt vorkommen. Nach dem Dotieren wurden die Silikonstreifen bis zur Exposition bei -28°C gelagert. Die Silikonstreifen wurden dann fünf Wochen im Fluss exponiert und anschließend beim Einholen mit Wasser und fusselfreien Tüchern gesäubert (Abb.2).



Abb. 2: Probenahme mit Silikonstreifen. Oben links: Silikonstreifen vor dem Ausbringen auf einer Halterung aus Edelstahl befestigt; oben Mitte: Schutzkäfig beim Ausbringen von Silikonstreifen im Fluss; oben rechts: Schutzkäfig beim Einholen; unten links: Silikonstreifen mit Biofilm nach Exposition; unten rechts: von links nach rechts: Blindwertprobe, exponierter Silikonstreifen mit dickem Biofilm, exponierter Silikonstreifen nach Vorreinigung

Im Labor wurden die Proben mindestens 24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit n-Heptan extrahiert. Die Probenextrakte wurden anschließend mit einer Aluminiumoxidsäule aufgereinigt und die Zielanalyten und PRCs mittels GC-MS/MS quantifiziert.

Ergebnisse und Diskussion

Von Mai bis Oktober 2014 wurden drei Probenahmen an den fünf oben genannten Standorten durchgeführt. Dabei wurden die Passivsammler jeweils fünf Wochen in den Flüssen exponiert.

Die in situ Sammelraten der Zielanalyten wurden anhand der Abgabe der PRCs während der Exposition im Gewässer ermittelt. Dazu wurde der nach der Exposition verbliebene Anteil ($f(\text{PRC})$) der zehn dotierten PRCs gemessen. $f(\text{PRC})$ aller PRCs wurde gegen $\log(K_{PW} \cdot M^{0.47})$ aufgetragen, um eine ungewichtete nichtlineare Regressionsanalyse durchzuführen. Abb. 3 zeigt die Regressionsanalyse einer Probe aus Bad Abbach mit der entsprechenden Kurvenanpassung

(schwarze Linie). Unter Verwendung dieser Regression wurden Sammelraten der Zielanalyten in Abhängigkeit von deren spezifischen Molmassen nach Rusina et al. (2007, 2010) berechnet.

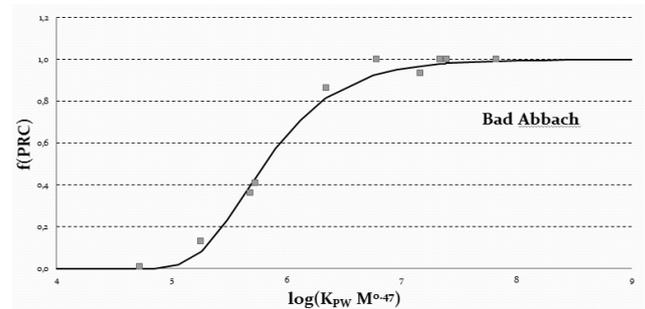


Abb. 3: Ungewichtete nichtlineare Regression des verbliebenen Anteils von PRCs auf den Silikonstreifen nach Exposition im Gewässer ($f(\text{PRC})$) gegen $\log(K_{PW} M^{0.47})$ mit M = Molmasse des Analyten und K_{PW} = Verteilungskoeffizient zwischen Polymer und Wasser. Beispiel: Donauprobe (Bad Abbach) nach fünfwöchiger Exposition im September und Oktober 2014.

Mit den resultierenden Sammelraten sowie analyt- und silikonspezifischer K_{PW} wurde die zeitgemittelte Analytkonzentration c_{TWA} wie folgt bestimmt:

$$c_{TWA} = \frac{N_t}{K_{PW} \cdot m \cdot \left(1 - e^{-\frac{B \cdot t}{K_{PW} \cdot M^{0.47 \cdot m}}} \right)}$$

N_t = Analytmenge auf dem Sammler nach Exposition

m = Sammlergewicht

t = Expositionszeit

B = Proportionalitätskonstante

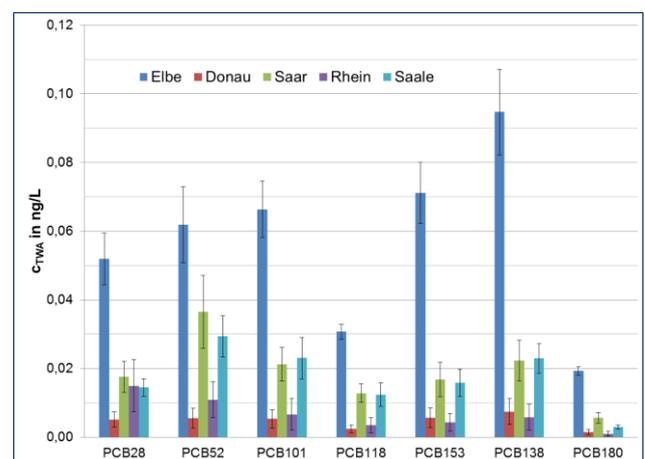


Abb. 4: Vergleich von c_{TWA} für PCB an den fünf Probenahmestationen im Mai/Juni 2014

c_{TWA} der sieben Indikator-PCB lagen bei 1 pg/L für PCB 180 im Rhein bis etwa 100 pg/L für PCB 138 in der Elbe. Die PCB-Konzentrationen in der Elbe waren signifikant höher als in den anderen untersuchten Flüssen (zwei- bis fünfmal

höher). In den folgenden Kampagnen zeigten sich an der Elbe vergleichbare Konzentrationen mit Ausnahme von PCB 28 und PCB 52. Die niedrigsten PCB-Konzentrationen wurden in allen Kampagnen in Rhein und Donau gemessen.

Fazit

Die passive Probenahme ist eine vielversprechende Technik, die die Detektion sehr geringer Konzentrationen an HOC mit Bestimmungsgrenzen bis in den sub-pg/L-Bereich ermöglicht. Im Gegensatz zur konventionellen Untersuchung von Stichproben, bei der Kontaminationspeaks möglicherweise nicht erfasst werden, werden c_{TWA} der Zielanalyten bestimmt. Durch die Bestimmung frei gelöster Konzentrationen erhält man zusätzlich Informationen über den bioverfügbaren Anteil der Schadstoffkonzentrationen im Gewässer.

Dennoch sind verschiedene Problemfelder bei der passiven Probenahme zu benennen: 1. Für viele Analyten oder Polymere fehlen K_{PW} , so dass keine c_{TWA} berechnet werden können. 2. Die Aufreinigung und Probenaufbereitung für die verwendeten Silikonstreifen ist sehr zeitaufwendig. 3. Für eine präzise in situ Kalibrierung mittels PRCs müssen die Expositionsdauer der Passivsammler unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit im Gewässergrenau geplant sowie die PRCs sorgfältig ausgewählt werden. 4. Für die Überwachung von Grenzwerten beispielsweise von Umweltqualitätsnormen nach Wasserrahmenrichtlinie müssen in der Regel Gesamtkonzentrationen der Chemikalien im Wasser, also die Summe aus frei gelösten und an Partikel gebundenen Konzentrationen, bestimmt werden. Mit den Passivsammlern werden jedoch frei gelöste Konzentrationen bestimmt, welche derzeit in bestehenden Richtlinien zur Gewässeruntersuchung nicht gefordert werden. Jedoch wird das Potential der passiven Probenahme als vielversprechend angesehen (Richtlinie 2013/39/EU).

In weiteren Untersuchungen im Rahmen des Projektes soll die Möglichkeit des Einsatzes der passiven Probenahme zur Ermittlung von Kontaminationsschwerpunkten untersucht werden.

Literatur

EU. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. 2013.

Kraus U.R., Theobald N., Gunold R., Paschke A. 2015. Prüfung und Validierung der Einsatzmöglichkeiten neuartiger Passivsammler für die Überwachung prioritärer Schadstoffe unter der WRRL, der MSRL und im Rahmen von HELCOM und OSPAR. Texte 25/2015, Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau-Roßlau, ISSN 1862-4804.

Rusina, T.P., Smedes, F., Klanova, J., Booij, K., Holoubek, I. 2007. Polymer selection for passive sampling: A comparison of critical properties. *Chemosphere* 68, 1344-1351.

Rusina, T.P., Smedes, F., Koblizkova, M., Klanova, J. 2010. Calibration of silicone rubber passive samplers: Experimental and modeled relations between sampling rate and compound properties. *Environ. Sci. Technol.* 44, 362-367.

Smedes, F., Booij, K. 2012. Guidelines for passive sampling of hydrophobic contaminants in water using silicone rubber samplers. *ICES Tech. Mar. Environ. Sci.* 52, 1-20

Korrespondenzadresse

Benjamin Becker
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz
Deutschland
Tel.: +49(0)261 1306-5229
Fax: +49(0)261-1306-5088
E-Mail: Benjamin.Becker@bafg.de