

Orientierende Untersuchungen von
NSO-Heterocyclen in niedersächsischen
Oberflächengewässern –
Betrachtung von Sediment- und Wasserphase

J. S. Mänz, A.-K. Siemers, W.-U. Palm, W. Ruck

Leuphana Universität Lüneburg

D. Steffen

Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

November 2010

1 Einführung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestehen aus mindestens zwei kondensierten Benzolringen und werden seit Jahrzehnten in Umweltkompartimenten analysiert. So liegt eine detaillierte Untersuchung der PAK-Konzentrationen für den Zeitraum 1995-2000 in Sedimenten niedersächsischer Gewässer vor [1]. Die den PAK strukturell sehr ähnlichen und ebenfalls toxikologisch relevanten Heterocyclen rückten im vergangenen Jahrzehnt im Rahmen von BMBF Verbundprojekten zur Sanierung von teerölkontaminierten Altlaststandorten (KORA und RUBIN) in den wissenschaftlichen Fokus. Die Heterocyclen zeichnen sich strukturell dadurch aus, dass mindestens ein Kohlenstoffatom im PAK-Gerüst durch ein Stickstoff- (Azaarene), Sauerstoff- (Oxaarene) oder Schwefelheteroatom (Thiaarene) substituiert ist. Für diese gesamte Gruppe der Heterocyclen wird daher häufig die Bezeichnung NSO-HET verwendet. Durch das in den aromatischen Ring eingeführte Heteroatom resultiert insbesondere für die O- und N-HET eine zum Teil deutlich gesteigerte Wasserlöslichkeit der Verbindungen. Die Azaarene sind zudem schwache Basen und können in Abhängigkeit vom pH-Wert als Kation vorliegen.

Über die Belastung durch NSO-HET in Sedimenten und Schwebstoffen ist bislang relativ wenig bekannt. Erste Messungen höherkerniger Azaarene in marinen Sedimenten wurden Ende der siebziger Jahre durchgeführt [2]. Anfang der achtziger Jahre folgten Messungen von zwei- bis dreikernigen Azaarenen im Puget Sund im Bundesstaat Washington [3]. Aktuellere Untersuchungen über Konzentrationen heterocyclischer PAK in der holländischen Küstenregion und im Rhein wurden von Laane und de Voogt [4, 5] beschrieben. Die Sedimentbelastung durch S-Heterocyclen in der Elbe wurde beispielsweise in einer Messkampagne von Heininger et al. im Jahr 1995 untersucht [6]. Darüber hinaus wird die Eignung von Azaarenen als Indikatormaterialien für anthropogene Kontaminationen in Estuarsystemen diskutiert [7].

Im Rahmen der hier präsentierten Untersuchung wurden neben den Konzentrationen der PAK und der Alkylphenole erstmalig auch prospektiv die NSO-HET sowohl im Schwebstoff und Sediment als auch in der wässrigen Phase betrachtet. Diesbezüglich mussten für das angestrebte Substanzspektrum von 86 Verbindungen vorhandene analytische Verfahren erweitert und optimiert werden.

1.1 Veranlassung

Die bisher vom NLWKN im Rahmen der EG-Wasserrahmenrichtlinie auf prioritäre Stoffe durchgeführten langjährigen Gewässeruntersuchungen zeigen, dass bei den PAK teilweise Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen zu verzeichnen sind und für diese Substanzgruppe somit eine besondere Relevanz vorliegt [8, 9, 10]. Da die NSO-HET den PAK sehr ähnlich sind und bisher in Niedersachsen, und wohl auch in den anderen Bundesländern, keine bzw. kaum Untersuchungsergebnisse aus Oberflächengewässern vorliegen, wurde vom NLWKN in Zusammenarbeit mit der Leuphana Universität Lüneburg das folgend aufgeführte Projekt initiiert und durchgeführt.

Zur Steigerung der Effizienz der Untersuchungen wurde Bezug auf ausgewählte Messstellen bzw. Untersuchungsaktivitäten des Gewässerüberwachungssystems Niedersachsen (GÜN) [11] genommen und damit auf bereits vorliegende PAK-Befunde bzw. entsprechende Erkenntnisse zurückgegriffen.

1.2 Stoffbeschreibungen

Tabelle 1: Analysiertes Substanzspektrum

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

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden insgesamt 86 Einzelverbindungen aus den Gruppen der Alkylphenole, PAK und heterocyclischen PAK analysiert (siehe Tabelle 1).

Die Verbindungen sind überwiegend im Steinkohlenteer enthalten [12] und wurden von der Leuphana Universität Lüneburg bereits in BMBF Projekten (RUBIN, KORA) im Grundwasser ehemaliger Kokerei- und Gaswerkstandorte, sowie in Teerölen verschiedener Herkunft analysiert und nachgewiesen [13, 14, 15].

Die Toxizität einiger Vertreter aus der Gruppe der NSO-Heterocyclen konnte in mehreren Studien nachgewiesen werden. So untersuchten beispielsweise Bleeker et al. [16, 17] die Toxizität und Genotoxizität von 11 Azaarenen und Zusammenhänge mit der Substanzstruktur. Black et al. [18] haben die aquatische Toxizität aromatischer Kohlenwasserstoffe, darunter die Azaarene Chinolin und Acridin bestimmt. 2006 veröffentlichten Feldmannova et al. [19] eine Studie über die Wirkungen von Azaarenen auf *Daphnia magna*. In Blotvogel et al. [20] wird auf der Basis einer Literaturstudie sowie Erkenntnissen aus dem BMBF Projekt KORA eine Identifikation NSO-Heterocyclischer Prioritäts-substanzen vorgenommen.

2. Monitoringkonzept

Bei der vorgestellten Untersuchung handelt es sich um eine erstmalige Messkampagne für niedersächsische Fließgewässer, die in Kooperation zwischen dem NLWKN in Hildesheim und der Leuphana Universität Lüneburg im Jahr 2009 durchgeführt wurde.

Die Auswahl der Messstellen (siehe Verzeichnis in Tab. 2) erfolgte auf der Basis des GÜN, wobei bevorzugt die Überblicksmessstellen aus dem Bereich Fließgewässer (einschl. Übergangsgewässer) und des Steinhuder Meers (Seemitte) berücksichtigt wurden.

Je Messstelle und Probenart, Wasser und/oder Sediment, erfolgte im Jahr 2009 jeweils eine Untersuchung. Darüber hinaus wurden Schwebstoffproben aus der Elbe in Schnackenburg und aus der Aller in Verden entnommen und in das Projekt eingebunden.

2.1 Probenahme

Insgesamt wurden im Sommer 2009 acht wässrige Proben, zwei Schwebstoff- und 35 Sedimentproben aus niedersächsischen Fließgewässern entnommen und untersucht (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Untersuchte Proben mit Probenahmedatum und Herkunft: insgesamt 8 wässrige Proben, 2 Schwebstoff- und 35 Sedimentproben. LEUPHANA=Probenahme durch die Leuphana Universität Lüneburg; NLWKN=Probenahme durch den NLWKN.

Gewässer	Messstelle	Probeart	Probenahme	Herkunft
Aller	Verden	Wasser	17.06.2009	LEUPHANA
Elbe	Schnackenburg	Wasser	17.06.2009	LEUPHANA
Ems	Herbrum	Wasser	18.06.2009	LEUPHANA
Ilmenau	Bienenbüttel	Wasser	18.06.2009	LEUPHANA
Jade	Hohenberge	Wasser	18.06.2009	LEUPHANA
Leine	Neustadt	Wasser	17.06.2009	LEUPHANA
Oker	Groß Schwülper	Wasser	17.06.2009	LEUPHANA
Weser	Drakenburg	Wasser	17.06.2009	LEUPHANA
Aller	Grafhorst	Sediment	03.08.2009	NLWKN
Aller - Schwebstoff	Verden	Schwebstoff	02./03.06.2009	NLWKN
Barsseler Tief	Detern-Scharrel	Sediment	06.07.2009	NLWKN
Delme	Holzcamp	Sediment	30.06.2009	NLWKN
Elbe	Grauerort	Sediment	25.06.2009	NLWKN
Elbe	Schnackenburg	Sediment	02.07.2009	NLWKN
Elbe - Schwebstoff	Schnackenburg	Schwebstoff	Juni 2009	NLWKN
Ems	Gandersum	Sediment	06.07.2009	NLWKN
Ems	Herbrum	Sediment	01.07.2009	NLWKN
Große Aue	Steyerberg	Sediment	07.07.2009	NLWKN
Harle	Nenndorf	Sediment	08.07.2009	NLWKN
Hase	Bokeloh	Sediment	01.07.2009	NLWKN
Hunte	Colnrade	Sediment	17.06.2009	NLWKN
Hunte	Reithörne	Sediment	24.06.2009	NLWKN
Ilmenau	Bienenbüttel	Sediment	07.07.2009	NLWKN
Innerste	Sarstedt	Sediment	03.08.2009	NLWKN
Ise	Gifhorn	Sediment	03.08.2009	NLWKN
Jade	Hohenberge	Sediment	18.06.2009	LEUPHANA
Jeetzel	Seerau	Sediment	31.07.2009	NLWKN
Knockster Tief	Buntelsweg	Sediment	08.07.2009	NLWKN
Leine	Neustadt	Sediment	18.08.2009	NLWKN
Leine	Poppenburg	Sediment	01.09.2009	NLWKN
Leine	Reckershausen	Sediment	19.06.2009	NLWKN
Lühe-Aue	Daudieck	Sediment	30.07.2009	NLWKN
Lune	Stotel	Sediment	08.07.2009	NLWKN
Medem	Otterndorf	Sediment	08.07.2009	NLWKN
Neue Aue	Ehlershausen	Sediment	03.08.2009	NLWKN
Oker	Groß Schwülper	Sediment	03.08.2009	NLWKN
Oste	Oberndorf	Sediment	18.06.2009	NLWKN
Rhume	Northeim	Sediment	19.06.2009	NLWKN
Steinhuder Meer	Seemitte	Sediment	03.08.2009	NLWKN
Vechte	Laar	Sediment	01.07.2009	NLWKN
Weser	Brake	Sediment	16.06.2009	NLWKN
Weser	Drakenburg	Sediment	07.07.2009	NLWKN
Weser	Farge	Sediment	29.06.2009	NLWKN
Weser	Hemeln	Sediment	19.06.2009	NLWKN
Weser	Hessisch Oldendorf	Sediment	19.08.2009	NLWKN

Die wässrigen Proben wurden durch die Leuphana Universität Lüneburg in Ufernähe genommen. Dafür wurden je Standort drei vorgespülte Braunglasflaschen mit Flusswasser gefüllt. Die Proben wurden zur Konservierung direkt mit jeweils 2 mL Natriumazid-Lösung ($c = 70 \text{ g/L}$) versetzt, mit Schliffstopfen luftdicht verschlossen und bis zur Analyse bei 4°C gelagert.

Die Sedimentproben wurden vom NLWKN im Rahmen ihrer GÜN-Untersuchungen entnommen, wobei jeweils zusätzlich eine Aluminiumschale abgefüllt, sofort tiefgekühlt (bei etwa -18°C) und gesammelt der Leuphana Universität Lüneburg zur Untersuchung zugestellt wurde. Bis zur Probenvorbereitung erfolgte auch weiterhin eine Lagerung der Proben bei -18°C .

2.2 Analysenverfahren

2.2.1 Probenvorbereitung der Wasserproben

Die mit Natriumazid konservierten und bei 4°C gelagerten Proben wurden mittels eines Flüssig-Flüssig-Verfahrens ohne vorherige Abtrennung der enthaltenen Schwebstoffe extrahiert. Aufgrund der hohen Polarität und der damit verbundenen sehr hohen Wasserlöslichkeit können die Phenole wie erwartet mit diesem Verfahren nur unzureichend erfasst werden. Auf eine Derivatisierung wurde in diesem Zusammenhang verzichtet und stattdessen ein weiteres Extraktionsverfahren über SPE-Kartuschen entwickelt.

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde ein Liter der Flusswasserprobe in einer Probenahme-Braunglasflasche mit 20 ml Hexan versetzt und 60 Minuten im Überkopfschüttler extrahiert. Nach erfolgter Phasentrennung in 2 L-Scheidetrichern und Abtrennen der organischen Phase wurde die Flusswasserprobe erneut mit 10 ml Toluol für 60 min im Überkopfschüttler extrahiert. Nach der erfolgten Phasentrennung im Scheidetricher wurden beide organischen Phasen vereinigt und im Rotationsverdampfer auf 5 ml eingengt. Der verbleibende Extrakt wurde zum Trocknen über eine mit Natriumsulfat gefüllte Glassäule gegeben und abschließend auf 0,2 ml im Rotationsverdampfer eingengt.

Die Festphasenextraktion der Phenole erfolgte mittels SPE-Kartuschen vom Typ Isolute ENV+ der Firma Biotage. Dazu wurde ein Liter filtriertes Flusswasser über die Kartuschen extrahiert und diese anschließend mit einem organischen Lösungsmittelgemisch (Methanol, Ethylacetat, Toluol) eluiert.

2.2.2 Probenvorbereitung der Sedimentproben

Die bei -18°C gelagerten Sedimentproben wurden im ersten Probenvorbereitungsschritt in der Gefriertrocknung bis zur Massenkonstanz getrocknet. Anschließend wurden die Proben gesiebt (< 2 mm) und eine Masse zwischen 2,5 g und 5 g in 20 ml Bördelrandvials eingewogen. Die Extraktion erfolgte mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Methanol und Toluol (10 ml, 3,3 : 1, v:v) im Ultraschallbad bei 40 °C für 30 min und wurde für jede Probe dreifach wiederholt. Der erhaltene Extrakt wurde anschließend im Rotationsverdampfer auf 200 µl eingeengt und zur Fraktionierung auf SPE-Kartuschen (Lichrolut EN, Merck) gegeben und im N₂-Strom eingetrocknet. Um eine kationische Bindung der Azaarene (N-HET) auf dem Festphasenmaterial zu erreichen, wurden die beladenen SPE-Kartuschen nachfolgend mit einer HCl-Lösung (1M) konditioniert und dann erneut im N₂-Strom getrocknet. Die Elution der nicht kationisch gebundenen Verbindungen (Fraktion 1: Alkylphenole, PAK, S-HET, O-HET) erfolgte im folgenden Schritt mit 5 ml Dichlormethan. Die Elution der kationisch gebundenen Azaarene (Fraktion 2: N-HET) wurde nach einer zweiten Konditionierung der SPE-Kartusche mit Natronlauge (1M) ebenfalls mit 5 ml Dichlormethan durchgeführt. Zur Entschwefelung der Fraktion 1 wurde diese über eine mit reaktivem Kupfer und Natriumsulfat befüllte Glassäule gegeben. Vor der Analyse in der GC-MS wurden beide Fraktionen erneut eingeengt.

Das entwickelte Verfahren zur Sedimentextraktion und die nachfolgende Analytik über GC-MS wurde an einem Elbe-Referenzsediment (LGC6188, Promochem) hinsichtlich der 16 EPA-PAK erfolgreich validiert.

2.2.3 Analytik über GC-MS

Alle Proben wurden über GC-MS auf insgesamt 86 Verbindungen aus den Gruppen der Alkylphenole, PAK und NSO-HET analysiert. Dazu wurde eine Kapillarsäule vom Typ Optima 5-MS (0,25 µm Film, 0,25 mm ID, 30 m Länge, Macherey Nagel) verwendet. Die Quantifizierung der Proben wurde über eine Kalibration mit externen Standards realisiert. Zur Absicherung des Gesamtverfahrens wurden den Proben vor der Extraktion und vor der Messung deuterierte interne Standards hinzugefügt. Die Bestimmungsgrenzen in der wässrigen Phase und für das Sediment (bezogen auf die Trockenmasse) sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Gemittelte, rechnerische Bestimmungsgrenzen der analysierten Substanzgruppen beruhend auf einer Kalibrationsreihe mit externen Standards in der GC-MS. Bezüglich der wässrigen Phase wurde um den Faktor 5000 angereichert. Bezüglich der Feststoffphase wurde von einer Einwaage von 5g getrocknetem Sediment und einem Endvolumen von 500µl Extrakt ausgegangen. Die in den Realproben erreichten Bestimmungsgrenzen liegen aufgrund der vorhandenen Matrix für einige Verbindungen höher.

Substanzgruppe	Gewässerproben Bestimmungsgrenzen [ng/L]	Sedimentproben Bestimmungsgrenzen [µg/kg TS]
Alkylphenole	1,9 ± 0,7	0,9 ± 0,3
EPA-PAK	0,7 ± 0,3	0,3 ± 0,2
Methyl-PAK & PAK	1,3 ± 0,8	0,7 ± 0,4
S-HET	0,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1
O-HET	2,6 ± 3,3	1,3 ± 1,6
N-HET*	1,7 ± 1,0	0,8 ± 0,5
Sonstige	4,9 ± 5,7	2,4 ± 2,9

* ohne Isochinolin (21 ng/L, 11 µg/kg TS), 4-Phenylpyridin (48 ng/L, 24 µg/kg TS),

2-Hydroxycarbazol (34 ng/L, 17 µg/kg TS), Phenanthridinon (158 ng/L, 79 µg/kg TS)

2.2.4 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Sediment- und Schwebstoffproben

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC) der Sediment- und Schwebstoffproben wurde in der Leuphana Universität Lüneburg mittels eines C/N-Analyzers mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Firma Elementar durchgeführt. Dazu wurde jeweils ca. 1 g gefriergetrocknetes und gesiebtes Sediment mit Stahlkugeln in einer Schwingmühle feingemahlen und anschließend ein Aliquot (ca. 25 mg) in luftdicht gefalteten Zinnschiffchen analysiert. Die Daten über den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) wurden der Leuphana Universität Lüneburg vom NLWKN zur Verfügung gestellt. Ausschließlich für drei der untersuchten Proben liegen keine TOC-Daten vor. Der TC und der TOC der vorliegenden Sedimentproben unterscheidet sich nur geringfügig. So wurde mit Ausnahme zweier Proben, für die unter Umständen eine Vertauschung vorlag, im Mittel eine Abweichung <15% gefunden (für die u.U. vertauschten Proben werden die TC-Ergebnisse verwendet). Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse werden einerseits bezogen auf die Trockensubstanz als Masse Substanz / kg (TS) und andererseits als Masse Substanz / g C.

3. Ergebnisse der Untersuchungen

3.1 Wasserproben

In Abbildung 1 ist ein Vergleich der gemessenen Summenkonzentrationen der homocyclischen PAK (Summe aus EPA-PAK, methylierte PAK & PAK sowie sonstige Verbindungen; siehe auch Tabelle 1), der NSO-HET und der Alkylphenole dargestellt. Die Ergebnisse belegen, dass die Summenkonzentration der NSO-Heterocyclen in niedersächsischen Fließgewässern in vergleichbaren Größenordnungen wie die der homocyclischen PAK liegt. In der Ems (filtrierte Probe) weisen die NSO-HET beispielsweise einen Massenanteil von bis zu 50% an der Gesamtbelastung auf, wofür insbesondere die Azaarene Acridin, Carbazol, Chinolin, und 2-Methylchinolin verantwortlich sind.

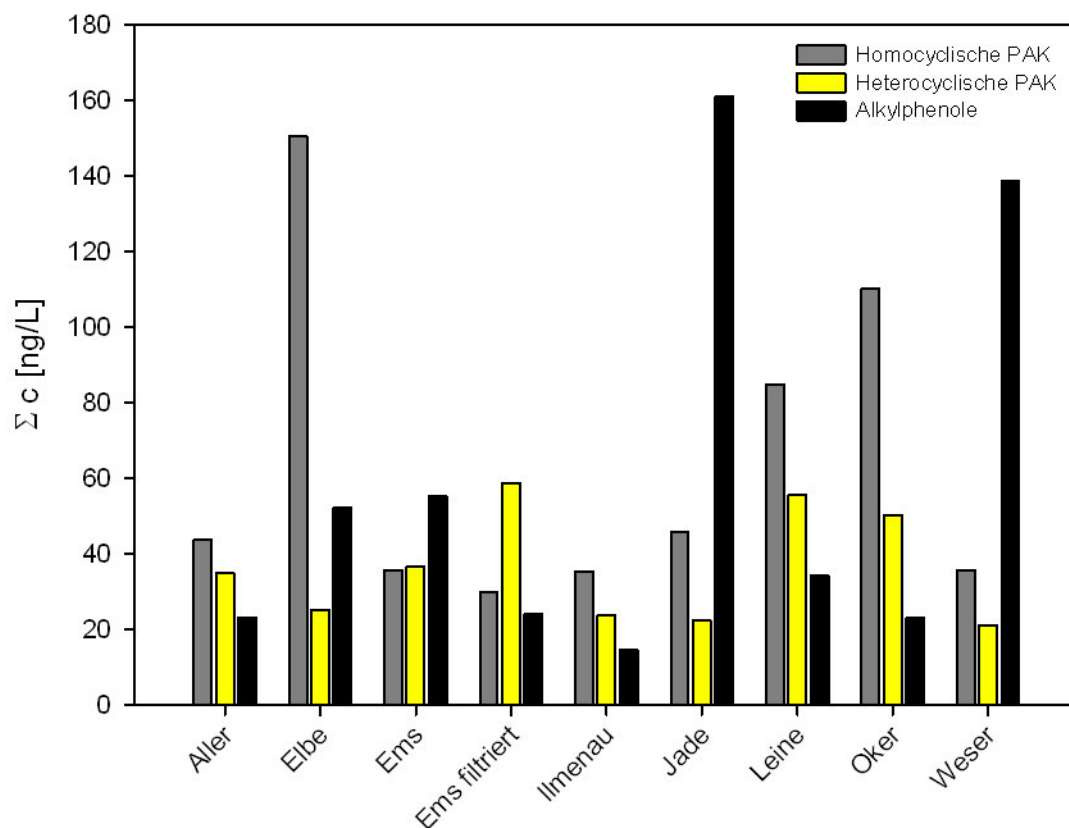


Abbildung 1: Summenkonzentrationen von homocyclischen PAK bzw. NSO-heterocyclischen PAK und Alkylphenolen in niedersächsischen Fließgewässern. Die Ergebnisse der Phenolkonzentrationen beruhen auf einer Extraktion über ein separates SPE-Verfahren. Die Konzentrationen der Cresole und des Phenols sind aufgrund hoher Blindwerte in der Summe nicht berücksichtigt.

In Tabelle 4 sind die Verbindungen dargestellt, die in den acht untersuchten Wasserproben die jeweils höchste Konzentration aufwiesen. In sechs der acht untersuchten Proben handelt es sich dabei um Verbindungen aus der Gruppe der N-HET, insbesondere Acridin, aber auch Chinolin. Diese Ergebnisse unterstreichen die Bedeutsamkeit der polaren Heterocyclen im Fließgewässer.

Tabelle 4: Zusammenstellung der Verbindungen, die in den acht analysierten Wasserproben jeweils die höchste Konzentration aufwiesen.

Fluss	Ort	c _(max) [ng/L]	Substanz
Aller	Verden	17	Acridin
Elbe	Schnackenburg	22	Pyren
Ems	Herbrum	18	Acridin
Ems (filtriert)	Herbrum	19	Acridin
Ilmenau	Bienenbüttel	8	Chinolin
Jade	Hohenberge	11	2-Methylchinolin
Leine	Neustadt am Rübenberge	17	Chinolin
Oker	Groß Schwülper	21	Fluoranthen
Weser	Drakenburg	9	Acridin

3.2 Sediment- und Schwebstoffproben

3.2.1 Konzentrationen bezogen auf die Gesamttrockenmasse (< 2mm)

Die in den Sedimenten und den beiden Schwebstoffproben ermittelten Gesamtkonzentrationen variieren zwischen 0,4 mg/kg TS (in der Vechte, Laar) und 70 mg/kg TS (in der Jade, Hohenberge). Die entsprechenden, nach ansteigenden Summenkonzentrationen geordneten Daten für alle Messstellen sind in der Abbildung 2 dargestellt.

In allen untersuchten Schwebstoff- und Sedimentproben weisen die EPA-PAK mit durchschnittlich 54% den größten Massenanteil auf. Der Anteil der NSO-Heterocyclen an der Gesamtbelastung liegt zwischen 6% (Ems-Herbrum und Jade-Hohenberge) und 28% (Steinhuder Meer-Seemitte und Hase-Bokeloh).

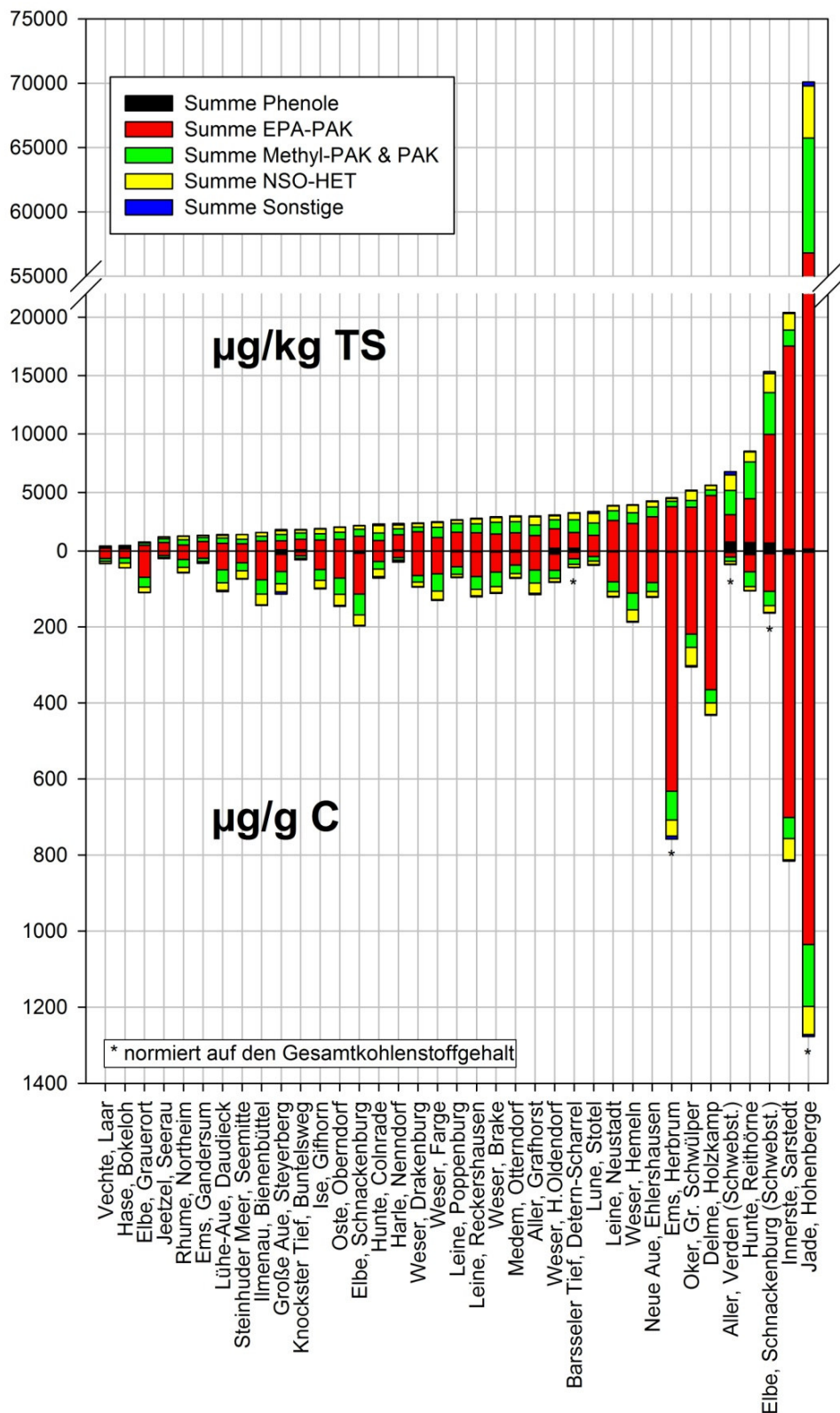


Abbildung 2: Summenkonzentrationen der Phenole, EPA-PAK, Methyl-PAK & PAK, NSO-HET und sonstigen Verbindungen (siehe auch Tabelle 1) in den analysierten Schwebstoff- und Sedimentproben bezogen auf die Gesamttrockenmasse (Fraktion <2 mm, in µg/kg TS) und bezogen auf den organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) der Probe (Fraktion <2 mm, in µg/g C). Die mit (*) gekennzeichneten Proben sind auf den Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) normiert. Zu beachten sind die unterschiedlichen Einheiten.

Die größte Belastung wird für die Sedimentproben aus der Jade (Hohenberge) mit 70 mg/kg TS gefunden, gefolgt von den Sedimenten aus der Innerste (Sarstedt), der Hunte (Reithörne) und der Delme (Holzkamp), wobei die Gehalte aus der Delme schon mehr als einen Faktor 10 geringer sind als in der Jade.

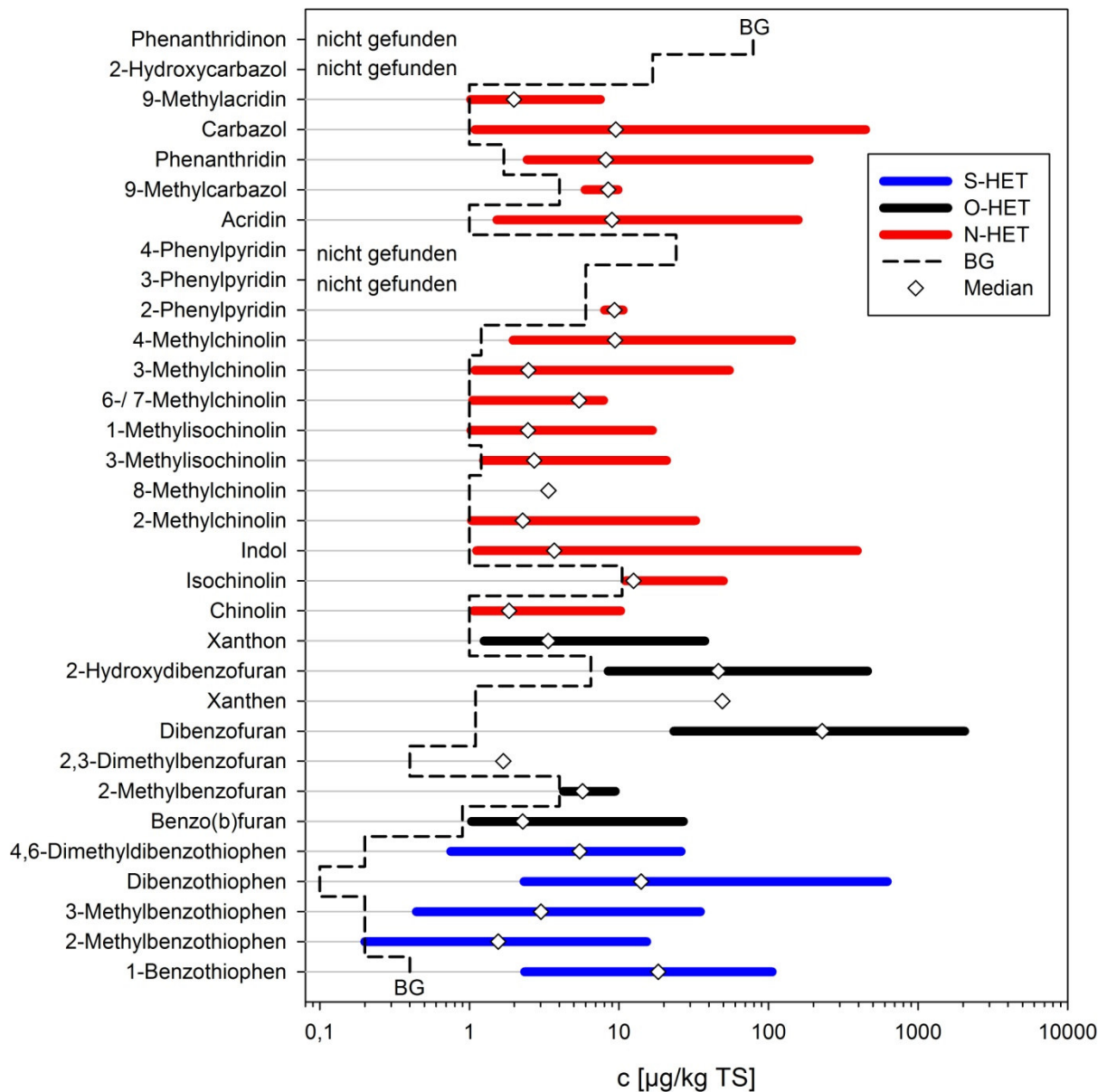


Abbildung 3: Minimal- und Maximalkonzentrationen (in µg/kg TS) der in den untersuchten Schwebstoff- und Sedimentproben analysierten Heterocyclen bezogen auf die Gesamttrockenmasse (Fraktion < 2 mm). Weiterhin dargestellt ist der jeweilige Medianwert (Rauten) und die Bestimmungsgrenzen (gestrichelte Linie). Xanthen, 2,3-Dimethylbenzofuran und 8-Methylchinolin wurde nur in einer Probe detektiert. 2,6-Dimethylchinolin ist aufgrund einer Coelution nicht quantifizierbar und wird deshalb nicht dargestellt.

Die Gehalte in den Schwebstoffproben aus der Elbe (Schnackenburg) und der Aller (Verden) liegen mit 6-15 mg/kg TS im oberen Bereich der gefundenen Gehalte aller untersuchten Proben.

Die minimal und maximal gefundenen Konzentrationen der analysierten heterocyclischen Verbindungen mit den entsprechenden Bestimmungsgrenzen und den Medianwerten in den Schwebstoff- und Sedimentproben sind in der Abbildung 3 dargestellt.

In keiner Schwebstoff- bzw. Sedimentprobe konnte 3- und 4-Phenylpyridin, Phenanthridinon sowie 2-Hydroxycarbazol gefunden werden. Hierbei handelt es sich jedoch um Verbindungen, die über GC-MS nur mit hohen Bestimmungsgrenzen analysierbar sind. Dibenzofuran wurde in maximalen Konzentrationen von >1 mg/kg TS, Carbazol, Phenanthridin, Acridin, 4-Methylchinolin, Indol, 2-Hydroxydibenzofuran, Dibenzofuran, Dibenzothiophen und 1-Benzothiophen wurden in maximalen Konzentrationen oberhalb von 0,1 mg/kg TS gefunden.

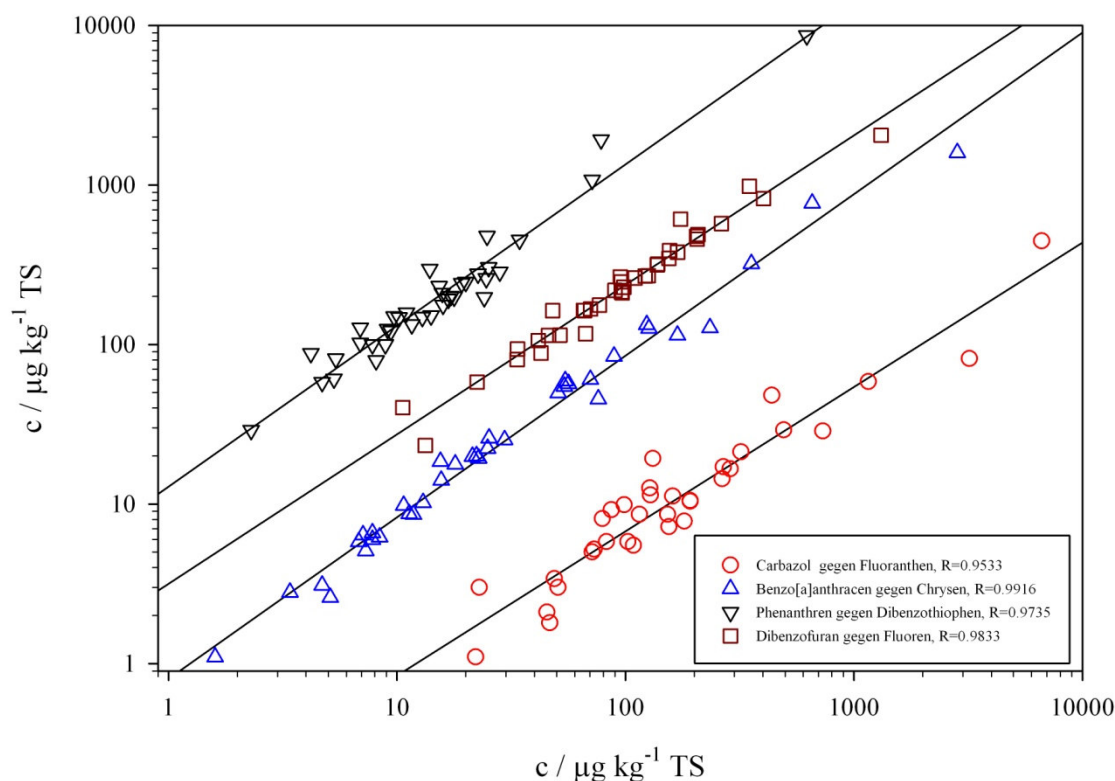


Abbildung 4: Korrelationen ausgesuchter Einzelverbindungen in den analysierten Schwebstoff- und Sedimentproben bezogen auf die Gesamttrockenmasse (Fraktion <2 mm). Bis auf das hier dargestellte Paar Carbazol/Fluoranthren (34 aus 37 Datenpaare, $R=0,9533$) liegen die gefundenen Korrelationen oberhalb $R>0,97$ mit $N=37$ (d.h. diese Substanzen wurden an allen Messstellen gefunden).

Weiterhin wurden alle potentiellen Korrelationen der analysierten Verbindungen untereinander untersucht. Aus den 698 möglichen Substanzpaaren, die in mindestens 34 von N=37 Proben (92%) gefunden wurden, werden 19 lineare Korrelationen der logarithmierten Konzentrationen ($0,97 < \text{Steigung} < 1,04$) mit $R > 0,95$ gefunden (davon 14 Korrelationen mit N=37). Einige beispielhafte Korrelationen sind in der Abbildung 4 dargestellt.

3.2.2 Ergebnisdarstellung normiert auf den Kohlenstoffgehalt

Von allen Sedimenten liegen Siebanalysen vor, eine Analytik in den unterschiedlichen Fraktionen wurde jedoch nicht durchgeführt. Unter der Annahme einer bevorzugten Ad- bzw. Absorption an bzw. in den Kohlenstoffpartikeln der untersuchten Schwebstoff- und Sedimentproben erscheint eine Normierung auf den organischen Kohlenstoffgehalt der gemessenen Konzentrationen sinnvoll. Eine Normierung auf den Kohlenstoffgehalt wird demnach als ein möglicher Ansatz zur besseren Vergleichbarkeit der in sehr unterschiedlichen Oberflächengewässern gemessenen Konzentrationen angesehen.

Wie im Abschnitt 2.2.4 diskutiert, erfolgte in fünf Proben die Normierung auf den Gesamtkohlenstoff (Messung der Leuphana Universität Lüneburg). In Abbildung 2 sind zum Vergleich die Messergebnisse bezogen auf die Gesamttrockenmasse dargestellt sowie die auf den Kohlenstoffgehalt normierten Konzentrationen. Bezüglich der Gesamtbelastung konnten im Sediment der Flüsse Ems, Innerste und vor allem in der Jade die vergleichsweise größte Belastung bezüglich des Gesamtkohlenstoffgehalts nachgewiesen werden. Während an den meisten Messstellen (30 von 37) eine Gesamtbelastung von $200 \mu\text{g/g C}$ nicht überschritten wird, liegt die Belastung im Jadesediment in Hohenberge bei über $1200 \mu\text{g/g C}$ (siehe Abbildung 2). Insbesondere die Verbindung Dibenzofuran (O-HET) konnte in hohen Konzentrationen von bis zu $39 \mu\text{g/g C}$ gemessen werden (siehe zum Vergleich auch Abbildung 3). Aus der Gruppe der Schwefel-Heterocyclen konnten die Substanzen Dibenzothiophen (bis zu $11 \mu\text{g/g C}$) und 1-Benzothiophen (bis zu $2 \mu\text{g/g C}$) in den größten Konzentrationen nachgewiesen werden. Unter den Azaarenen (N-HET) wurden vor allem Carbazol (bis zu $8 \mu\text{g/g C}$), 4-Methylchinolin (bis zu $7 \mu\text{g/g C}$) und Acridin (bis zu $4 \mu\text{g/g C}$) gefunden.

4. Fazit

Von dem in Tabelle 1 dargestellten Substanzspektrum konnten nur 3- und 4-Phenylpyridin, Phenanthridinon sowie 2-Hydroxycarbazol in keiner der Sediment- und Schwebstoffproben gefunden werden. Hierbei handelt es sich jedoch um Verbindungen, die über GC-MS nur mit hohen Bestimmungsgrenzen analysierbar sind. Eine wesentliche Verbesserung in der Analytik der sehr polaren Azaarene wird über eine sich an der Leuphana Universität Lüneburg in Entwicklung befindliche LC-MS/MS Methode erhalten. Die Cresole konnten aufgrund großer Blindwertkonzentrationen mit dem angewendeten Verfahren zur Probenvorbereitung nicht analysiert werden. Diesbezüglich ist noch eine Weiterentwicklung der Probenvorbereitungsmethode erforderlich.

In sechs der acht analysierten Flusswasserproben wurden die höchsten Konzentrationen für Verbindungen aus der Gruppe der N-HET gefunden, und auch die Summenkonzentration der Gruppe der Heterocyclen ist in den wässrigen Proben mit der der homocyclischen PAK vergleichbar. In den Sediment- und Schwebstoffproben hingegen weisen die homocyclischen PAK den überwiegenden Anteil an der Gesamtbelastung auf. Eine mögliche Erklärung der gefundenen relativ hohen Konzentrationen der N-HET in der wässrigen Phase könnte in der vergleichsweise guten Wasserlöslichkeit der Heterocyclen liegen. Inwieweit überhaupt das Gleichgewicht zwischen den Kompartimenten eingestellt ist und beispielsweise durch Abbau- und Transportprozesse beeinflusst wird, ist nicht bekannt und muss zum besseren Verständnis eingehender untersucht werden.

An den acht Messstellen, an denen sowohl Feststoff- als auch Wasserproben vorlagen, konnte für die heterocyclischen Verbindungen keine Korrelation zwischen den Kompartimenten in den Substanzkonzentrationen erkannt werden. Beispielsweise ist die Verbindung Dibenzofuran trotz einer geringen Bestimmungsgrenze in der wässrigen Phase (2,2 ng/L) und einer sehr hohen Konzentration in der Feststoffphase (z.B. Jade: 37 µg/g C) ausschließlich im Sediment bzw. Schwebstoff nachweisbar. Einschränkend muss in diesem Zusammenhang jedoch erwähnt werden, dass für die meisten Proben keine zeitgleiche Probenahme stattfand.

Bei der Betrachtung der Gesamtbelastung der Sediment- und Schwebstoffproben zeigt sich, dass die höchsten Gehalte in der Jade bei Hohenberge und auf einem geringeren Niveau in der Innerste bei Sarstedt und der Ems bei Herbrum festgestellt wurden. Zusammenfassend ist zu konstatieren, dass NSO-HET in den betrachteten niedersächsischen Oberflächengewässern nachgewiesen wurden und durchaus weit verbreitet sind. Es stellt sich die Frage, inwieweit

die ermittelten Konzentrationen als problematisch anzusehen sind. Eine fundierte und abschließende Bewertung der erhobenen NSO-HET-Ergebnisse ist jedoch aufgrund nicht existierender Umweltqualitätsnormen, die sich auf die aquatischen Lebensgemeinschaften beziehen, nicht möglich.

Es ist bekannt, dass - wie beschrieben - ehemalige Kokerei- und Gaswerkstandorte als potentielle Punktquellen anzusehen sind. Es stellt sich die weitere Frage, ob sich die im Rahmen dieses Projektes ermittelten NSO-HET-Konzentrationen auf dem für Oberflächengewässer üblichen Niveau befinden, somit als quasi ubiquitär anzusehen sind, oder aber bereits eine entsprechende Beeinflussung durch bestimmte Alt-Standorte vorliegen könnte.

Über das Abbauverhalten der NSO-HET in der wässrigen Phase und im Sediment sowie deren typische Eintragspfade und ihre Senken ist bislang nur wenig bekannt. Um diesen noch offenen Fragen nachgehen zu können, werden weitere Untersuchungen empfohlen, in die auch potentielle Punktquellen (ehemalige Kokerei-/Gaswerkstandorte) in geeigneter Weise einzubeziehen sind.

Bei Interesse an den detaillierten Untersuchungsbefunden können diese bei den unten aufgeführten Ansprechpartnern angefordert werden.

5. Literatur

- [1] Pelzer, G., Steffen, D., Lach, G., *Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Schwebstoffen und Sedimenten niedersächsischer Fließgewässer (1995-2000)*. Oberirdische Gewässer 17, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, 2003.
- [2] Blumer, M., Dorsey, T., Sass, J., *Azaarenes in Recent Marine Sediments*. Science 195: 283-285, 1977.
- [3] Furlong, E.T., Carpenter, R., *Azaarenes in Puget Sound sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta 46: 1385-1396, 1982.
- [4] Laane, R.W.P.M., de Voogt, P., Bik, M.H., *Assessment of Organic Compounds in the Rhine Estuary*. Handbook of Environmental Chemistry Vol.5, Part L:307-368, 2005.
- [5] De Voogt, P., Laane, R.W.P.M., *Assessment of azaarenes and azaarones (oxidized azaarene derivatives) in the Dutch coastal zone of the North Sea*. Chemosphere 76: 1067-1074, 2009.
- [6] Heininger, P., Claus, E., *Determination of organic sulphur compounds in sediments of the river Elbe using gas chromatography with flame photometric detection*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 353: 88-92, 1995.
- [7] Chen, H.Y., Su, C.-C., Hung, C.-C., Yeh, T.-C., Shen, Y.-H., Tsai, C.-H., Chen, L.-D., Gong, G.-C., *Occurrence of Azaarenes in Sediments of the Danshuei River, Taiwan – The Use of Azaarenes as Indicator of Anthropogenic Source to the Estuarine System*. Environmental Toxicology 23:1, 25-35, 2008.
- [8] Jandel, B., Janning, J., Lau, K., Schulze, M., Steffen, D., *Leitfaden Maßnahmenplanung Oberflächengewässer, Teil C Chemie*. Wasserrahmenrichtlinie Band 4, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Norden 2008.
- [9] Steffen, D., *Untersuchungen auf prioritäre und flussgebietspezifische Schadstoffe in niedersächsischen Oberflächengewässern – unter besonderer Berücksichtigung der endokrinen Stoffe*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Norden 2010.

- [10] Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) Veröffentlichungen zur Gewässergüte zum Downloaden (Letzter Zugriff November 2010).
http://www.nlwkn.niedersachsen.de/live/live.php?navigation_id=8484&article_id=44049&_psmand=26
- [11] GÜN, *Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN) – Gütemessnetz Fließgewässer und stehende Gewässer*. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Oberirdische Gewässer Band 31, Norden 2010.
- [12] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 22, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- [13] Mänz, J.S., Naumann, E., Palm, W.-U., Ruck, W. *Impact and Importance of Heterocyclics in Remediation: Adsorption on Activated Carbon*. In: Werner, P., Bilitewski, B., und Hüsters, N. (Hrsg.), Gasworks Europe. Redevelopment, Site Management and Contaminant Issues of former MGP's and other Tar Oil Polluted Sites. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten 56:276, 2008.
- [14] Mänz, J.S., Siemers, A.-K., Palm, W.-U., Ruck, W. *Einfluss der Teerölastlast "Zeche Victoria" in Lünen auf die Belastung des Fließgewässersedimentes der Lippe durch NSO-Heterocyclen, PAK und Phenole*. (Tagung Umwelt 2010, Dessau-Roßlau 6.-9.9.2010). UWSF 22, 2010.
- [15] Schlanges, I., Meyer, D., Palm, W.-U., Ruck, W., *Identification, quantification and distribution of PAH-metabolites, NSO-(hetero)PAH and substituted PAH in groundwater samples of tar-contaminated sites from Germany*. Polycyclic Aromatic Compounds 28: 320-338, 2008.
- [16] Bleeker, E.A.J., van der Geest, H.G., Kraak, M.H.S., de Voogt, P., Admiraal, W., *Comparative ecotoxicity of NPAHs to larvae of the midge Chironomus riparius*. Aquatic Toxicology 41: 51-62, 1998.
- [17] Bleeker, E.A.J., van der Geest, H.G., Klamer, H.J.C., de Voogt, P., Wind, E., Kraak, M.H.S., *Toxic and Genotoxic Effects of Azaarenes: Isomers and Metabolites*. Polycyclic Aromatic Compounds 13:3, 191-203, 1999.

- [18] Black, J.A., Birge, W.J., Westerman, A.G., Francis, P.C., *Comparative Aquatic Toxicology of Aromatic Hydrocarbons*. *Fundamental and Applied Toxicology* 3: 353-358, 1983.
- [19] Feldmannova, M., Hilscherova, K., Marsalek, B., Blaha, L., *Effects of N-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Survival, Reproduction, and Biochemical Parameters in Daphnia magna*. *Environmental Toxicology* 21: 425-431, 2006.
- [20] Blotevogel, J., Reineke, A.-K., Hollender, J., Held, T., *Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritätsstoffe zur Erkundung und Überwachung Teerölkontaminierter Standorte*. *Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 13: 147-157, 2008.

Ansprechpartner:

Jan Sebastian Mänz, A.-K. Siemers, Dr. Wolf-Ulrich Palm, Prof. Dr. Wolfgang Ruck

Leuphana Universität Lüneburg, Institut für Umweltchemie

Scharnhorststraße 1 • 21335 Lüneburg

e-Mail: maenz@uni.leuphana.de / siemers@leuphana.de / palm@uni.leuphana.de / ruck@uni.leuphana.de

Internet: www.leuphana.de/

Dr. Dieter Steffen

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) -

Betriebsstelle Hannover-Hildesheim

An der Scharlake 39 • 31135 Hildesheim

e-Mail: Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de

Internet: www.nlwkn.niedersachsen.de