



Evaluierung der Persistenz ausgewählter prioritärer Substanzen in der aquatischen Umwelt

Manuela Peschka (ManuelaPeschka@eurofins.de)

Abstract

Werden Kontaminanten in der aquatischen Umwelt abgebaut bzw. metabolisiert, erhöht sich das Spektrum der vorliegenden Substanzen um ein Vielfaches. Die Struktur dieser Transformationsprodukte ist in vielen Fällen unbekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Substanzen Abbautests unterzogen, um deren Verbleib in der Umwelt nachzuvollziehen. Unter anderem wurden fluorierte Tenside, Bentazon, Clotrimazol und Barbiturate ausgewählt. Die mikrobiellen Abbaustudien wurden in einem Festbettbioreaktor oder einem einfachen Flaschentest durchgeführt. Für Photoabbaustudien stand ein SUNTEST® zur Verfügung. Die Identifikation der Transformationsprodukte und die Aufklärung der Abbauewege erfolgten mit Hilfe der Massenspektrometrie. Die systematische Untersuchung von Serien ähnlicher Analyten erlaubte es zudem Strukturmerkmale zu identifizieren, die für einen mikrobiellen Abbau erforderlich sind.

Einleitung, Zielsetzung und Methodik

In die aquatische Umwelt eingetragene organische Schadstoffe unterliegen biotischen und abiotischen Einflüssen, welche zum Abbau, Umbau oder zur Mineralisation führen können. Diese Prozesse vergrößern das Spektrum der vorliegenden Umweltkontaminanten um ein Vielfaches. Um das (Abbau-)Verhalten von organischen Schadstoffen zu verstehen, ist es erforderlich, adäquate Tests durchzuführen sowie analytische Methoden zu entwickeln, die es ermöglichen, geringe Konzentrationen in der Umwelt zu detektieren und zu quantifizieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Substanzen ausgewählt, die unterschiedlichen Abbautests unterzogen wurden, unter anderem fluorierte Tenside, Bentazon, Clotrimazol oder Barbiturate. Gemeinsames Merkmal aller ausgewählten Substanzen war ihre Relevanz hinsichtlich der Persistenz, Toxizität oder Bioakkumulation in der aquatischen Umwelt.

Ziel der Arbeit war es die Persistenz dieser Substanzen zu beurteilen und somit deren Verbleib in der Umwelt nachzuvollziehen. Für den analytischen Nachweis war es außerdem erforderlich, sensitive Extraktions- und Detektionsmethoden zu entwickeln. Im Rahmen dessen stand die Aufklärung von Transformationsprodukten und Abbauewegen im Fokus. Serien ähnlicher Analyten erlaubten es Strukturmerkmale zu identifizieren, die für einen mikrobiellen Abbau erforderlich sind. Zur Detektion und Strukturaufklärung standen verschiedene Massenspektrometer zur Verfügung, z.B. HPLC-QqLIT, UPLC-QToF oder GC-MS. Für die Abbaustudien wurden drei verschiedene Reaktoren gewählt. Zum einen ein Festbett-

bioreaktor, welcher unter aeroben Bedingungen dotiertes Oberflächenwasser oder Kläranlageneffluent im Kreis durch ein Festbett (poröse Glaskugeln) pumpt, an welchem sich Mikroorganismen ansiedeln können. Bei dem zweiten Reaktor handelte es sich um ein SUNTEST®-Gerät, mit dem Photoabbaustudien durchgeführt wurden. Der SUNTEST® ist mit einem Xenonstrahler ausgestattet, dessen Spektrum dem des Sonnenlichts sehr nahe kommt. Bei dem dritten System handelte es sich um einen einfachen Flaschentest. Hierbei wurde wiederum Oberflächenwasser oder Kläranlageneffluent in eine Braunglasflasche gefüllt, mit den entsprechenden Analyten dotiert und belüftet.

Ergebnisse

Die Barbiturate wurden im Festbettbioreaktor nicht biologisch abgebaut^[1]. Auch ein Photoabbau kann ausgeschlossen werden, da die untersuchten Barbiturate im Wellenlängenbereich von natürlichem Sonnenlicht keine elektromagnetische Strahlung absorbieren. Demzufolge wurden mehrere Fließgewässer (Rhein, Elbe, Main, Mulde) und Grundwasser auf Barbiturate untersucht. In der Mulde, einem Zufluss der Elbe, konnten diese permanent mit einer durchschnittlichen Konzentration von $0,89 \mu\text{g L}^{-1}$ (Minimum $<\text{LOD}$, Maximum $5,4 \mu\text{g L}^{-1}$) in allen Proben, die zwischen April 2004 und Juli 2005 untersucht wurden ($n = 18$), nachgewiesen werden. In Wasserproben, welche 35 km flussaufwärts genommen wurden, konnten keine Barbiturate nachgewiesen werden. Der Eintragpfad liegt demnach im Raum Bitterfeld. Auch im Grundwasser von Berlin wurden Barbiturate detektiert - Phenobarbital im Bereich von $0,2$ bis $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$, andere Barbiturate im Bereich von $0,05$ and $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$.

Clotrimazol wurde trotz seiner Klassifizierung als persistente Substanz durch die OSPAR-Kommission primär abgebaut. Mit Hilfe der linearen Ionenfalle (QqLIT) konnte nachgewiesen werden, dass nach einer Hydroxylierung des Imidazolrests (Phase I) eine Konjugation (II) erfolgte. Clotrimazol konnte in der Umwelt im unteren ng/L-Bereich nachgewiesen werden^[2].

Bentazon ist photolytisch abbaubar. Es wurden mittels hochauflösender Massenspektrometrie zwei Abbauprodukte identifiziert, wovon eines in den Bewässerungskanälen des Ebro-Deltas (Spanien) detektiert wurde^[3].

Zwei der teilfluorierten Tenside wurden im Festbettbioreaktor mineralisiert, d. h. anorganisches Fluorid wurde freigesetzt. Die Tenside bestanden aus linearen Alkylsulfonaten verknüpft mit chemisch labilen Fluorverbindungen (siehe Abbildung 1),

z. B. Trifluormethanol, para-Trifluormethylphenol oder bis-Trifluormethylamin. Im Idealfall sollte die labile Fluorverbindung nach Desulfonierung und Abbau der Alkylkette freigesetzt werden und zerfallen.

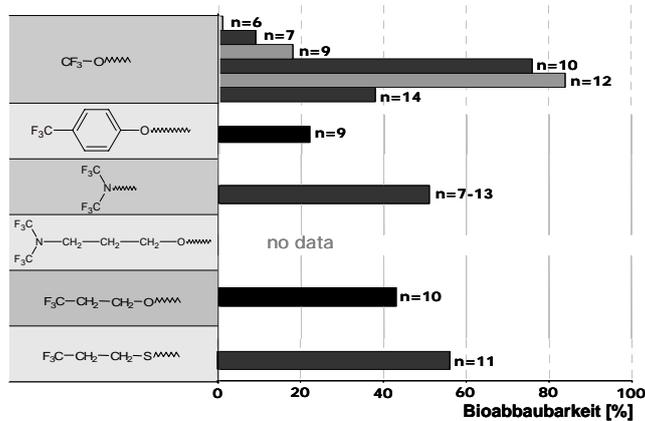


Abb. 1: Übersicht der Endgruppen der untersuchten teilfluorierten Tenside und ihre erzielte Bioabbaubarkeit im Zahn-Wellens-Test (n = Anzahl der Methylengruppen des Alkylsulfonatrests)

Es wurden zwei verschiedene Abbauewege aufgedeckt (siehe Abbildung 2): (I) eine Desulfonierung und anschließende β -Oxidation und (II) eine Oxidation der Alkylkette an verschiedenen Positionen wonach eine Spaltung und weiterer Abbau des Metabolits erfolgte.

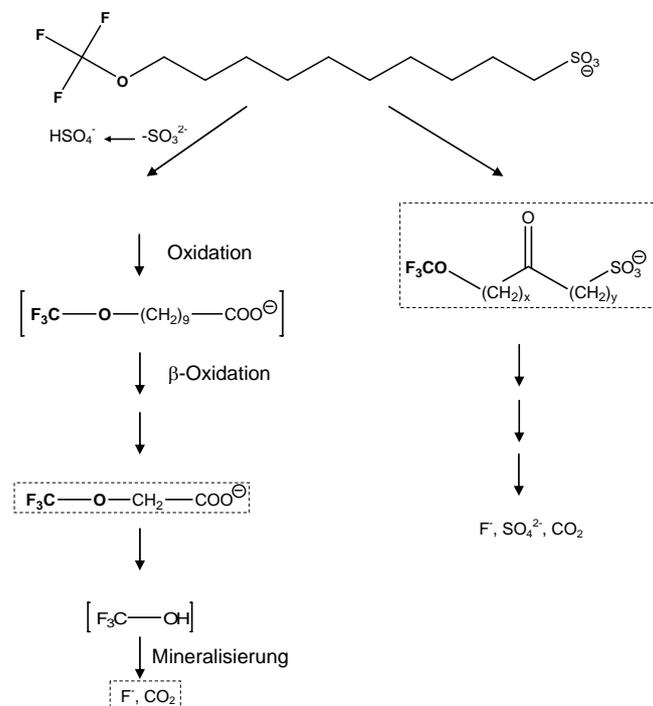


Abb. 2: Nachgewiesener Abbaueweg von 10-(Trifluoromethoxy)decan-sulfonat^[4] (---- analytisch detektiert)

Es zeigte sich, dass die Desulfonierung als primärer Abbauschritt von der Kettenlänge als auch von dem fluorierten Rest abhängt (Abbildung 1). Bis auf zwei Tenside^[4,5] wurden entweder persistente Metabolite gebildet^[6] oder es erfolgte kein Abbau.

Literatur

- [1] M. Peschka, J.P. Eubeler, T.P. Knepper, Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 7200-7206.
- [2] M. Peschka, P.H. Roberts, T.P. Knepper, Analysis, fate studies and monitoring of the antifungal agent clotrimazole in the aquatic environment, *Anal Bioanal Chem* 389 (2007) 959-968.
- [3] M. Peschka, M. Petrovic, T.P. Knepper, D. Barceló, Determination of two phototransformation products of bentazone using quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 388 (2007) 1227-1234.
- [4] M. Peschka, N. Fichtner, W. Hierse, P. Kirsch, E. Montenegro, M. Seidel, R.D. Wilken, T.P. Knepper, Synthesis and analytical follow-up of the mineralization of a new fluorosurfactant prototype, *Chemosphere* 72 (2008) 1534-1540.
- [5] M. Peschka, T. Frömel, N. Fichtner, W. Hierse, M. Kleineidam, E. Montenegro, T.P. Knepper, Mechanistic studies in biodegradation of the new synthesized fluorosurfactant 9-[4-(trifluoromethyl)phenoxy]nonane-1-sulfonate, *J. Chromatogr. A* 1187 (2008) 79-86.
- [6] T. Frömel, M. Peschka, N. Fichtner, W. Hierse, M. Kleineidam, K.H. Bauer, T.P. Knepper, Simultaneous Aerobic Biotransformation Study and Synthesis of ω -(bis(tri-fluoromethyl)amino)alkane-1-sulfonates, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22 (2008) 3957-3967

Korrespondenzadresse:

Manuela Peschka
Eurofins | Dr. Specht Laboratorien GmbH
Großmoorbogen 25
21079 Hamburg