

November 2013

## Explorative Messungen zur Konzentration von NSO-Heterocyclen (NSO-HET) in Sedimenten der Nordsee 2012

A.-K. Siemers, J. S. Mänz, W.-U. Palm, W. Ruck (Leuphana Universität Lüneburg)

D. Steffen (NLWKN)

### Einleitung

NSO-Heterocyclen (NSO-HET) sind toxikologisch relevante organische Spurenstoffe, die im vergangenen Jahrzehnt im Rahmen von BMBF Verbundprojekten zur Sanierung von teerölkontaminierten Altlaststandorten (KORA und RUBIN) in den wissenschaftlichen Fokus rückten. Strukturell ähneln sie den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), von denen 16 Stellvertretersubstanzen aufgrund von Persistenz, Toxizität und ubiquitärer Verbreitung in den 1980er Jahren von der amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) als prioritäre Schadstoffe definiert wurden. Sie sind gesetzlich reguliert und werden in allen Umweltkompartimenten analysiert. Bei den NSO-HET ist mindestens ein Kohlenstoffatom im PAK-Gerüst durch ein Stickstoff- (N-HET), Sauerstoff- (O-HET) oder Schwefelheteroatom (S-HET) substituiert. Strukturformeln einiger ausgewählter Substanzen sind in Abbildung 1 dargestellt. In den letzten Jahren wurden an der Leuphana Universität Lüneburg verschiedene Untersuchungen zum Vorkommen und Verhalten der NSO-HET in der Umwelt z.B. an Altlaststandorten oder in Fließgewässersystemen durchgeführt. Im laufenden Forschungsprojekt konnten Kläranlagen als Quelle für insbesondere N-HET in Flüssen identifiziert werden.

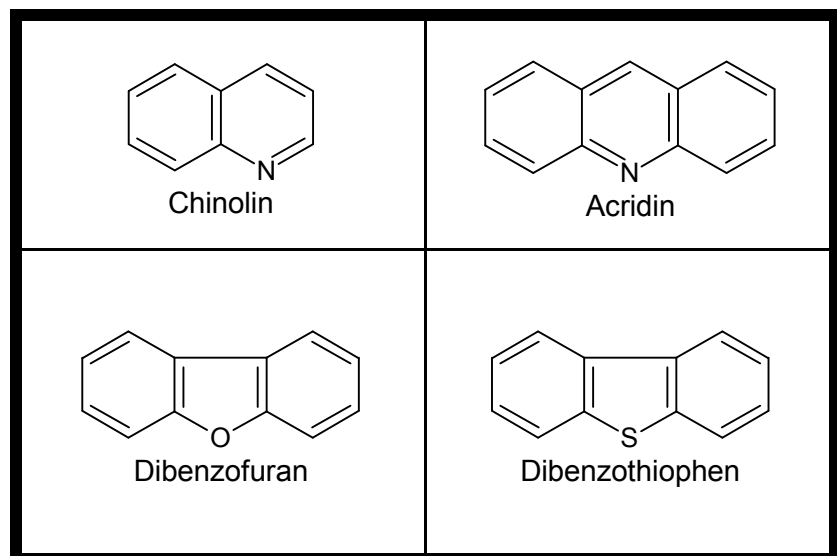


Abbildung 1: Strukturformeln ausgewählter NSO-Heterocyclen

In räumlicher Distanz zu Altlasten und Kläranlagen insbesondere in Küstenregionen liegen nur wenige Informationen über das Vorkommen von NSO-HET vor. Aus diesem Grunde wurden 2012 explorativ zehn Sedimentproben der Nordseeregion auf NSO-HET analysiert.

## Material und Methoden

### Probenherkunft

Die Sedimente wurden vom NLWKN an den folgenden zehn Messstellen (siehe Tab. 1 und Abb. 2) entnommen und zur Verfügung gestellt:

Tabelle 1: Übersicht der Messstellen

Bezeichnung	Messstelle	Watt-Typ/ Zone
Bork_S_A	Borkum A	Schlick
EmD0_S_A	Dollart A	Schlick
JaBu_S_B	Jadebusen B	Schlick
Jade_S_C	Hoher Weg C	Schlick
Ley_S_A	Leybucht A	Sand
Nney_S_A	Norderney A	Schlick
Spog_S_A	Spiekeroog A	Schlick
WeMu_S_A	Tettens A	Schlick
Woge_S_B	Elisabeth-Groden B	Schlick
WuKu_S_B	Cappel-Neufeld B	Schlick

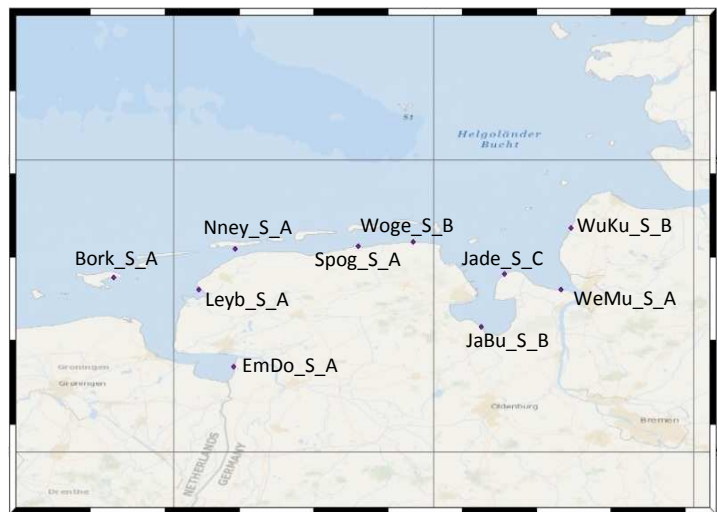


Abbildung 2: Karte der Messstellen entlang der niedersächsischen Küste

### Substanzspektrum

Das Substanzspektrum besteht insgesamt aus 91 Analyten und 7 deuterierten internen Standards. Es werden 14 Phenole, 17 alkylierte PAK, 39 NSO-HET, die klassischen 16 EPA-

PAK und 5 sonstige Substanzen untersucht. Für NSO-HET wurden 2010 basierend auf vorhandenen Toxizitätsdaten von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) Geringfügigkeitsschwellenwerte für Grundwasser erarbeitet. Sieben der dort vorgeschlagenen 12 Substanzen werden mit dem hier bearbeiteten Substanzspektrum abgedeckt. Benzo[a]acridin und Benzo[c]acridin (N-HET, Vierringsystem) stehen seit 2013 auf der Liste der International Agency for Research on Cancer (IARC). Derzeit sind sie der Gruppe 3 (not classifiable as to its carcinogenicity to humans) zugeordnet.

### Extraktionsmethode

Die gefrorenen Sedimentproben wurden in der Gefriertrocknung bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die Extraktion erfolgte dreimal mit einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus Methanol und Toluol (3,3:1, v:v) im Ultraschallbad. Der erhaltene Extrakt wurde im Rotationsverdampfer eingengt und zur Fraktionierung auf SPE-Kartuschen (Lichrolut EN, Merck) gegeben. Eluiert wurde zuerst im sauren und dann im alkalischen pH-Wertbereich: Fraktion 1: Phenole, PAK, S-HET, O-HET und nicht-basische N-HET und Fraktion 2: N-HET. Fraktion 1 wurde mittels reaktivem Kupfer entschwefelt und dann in der GC-MS gemessen, während Fraktion 2 mit der LC-MSMS analysiert wurde.

## Ergebnisse

### Marines Referenzsediment SETOC 713

Zur Überprüfung der Methode und zur Qualitätssicherung wurde das marine Referenzsediment SETOC 713 des Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories (WEPAL) dreifach extrahiert. Die Konzentrationen in Referenzsedimenten werden von vielen Laboren bestimmt, ein Vergleich ermöglicht somit eine Aussage über die Extraktionseffektivität. Die Methode wurde wie in Abbildung 3 dargestellt beispielhaft für neun EPA-PAK validiert. Ein Referenzsediment für NSO-HET ist derzeit noch nicht erhältlich.

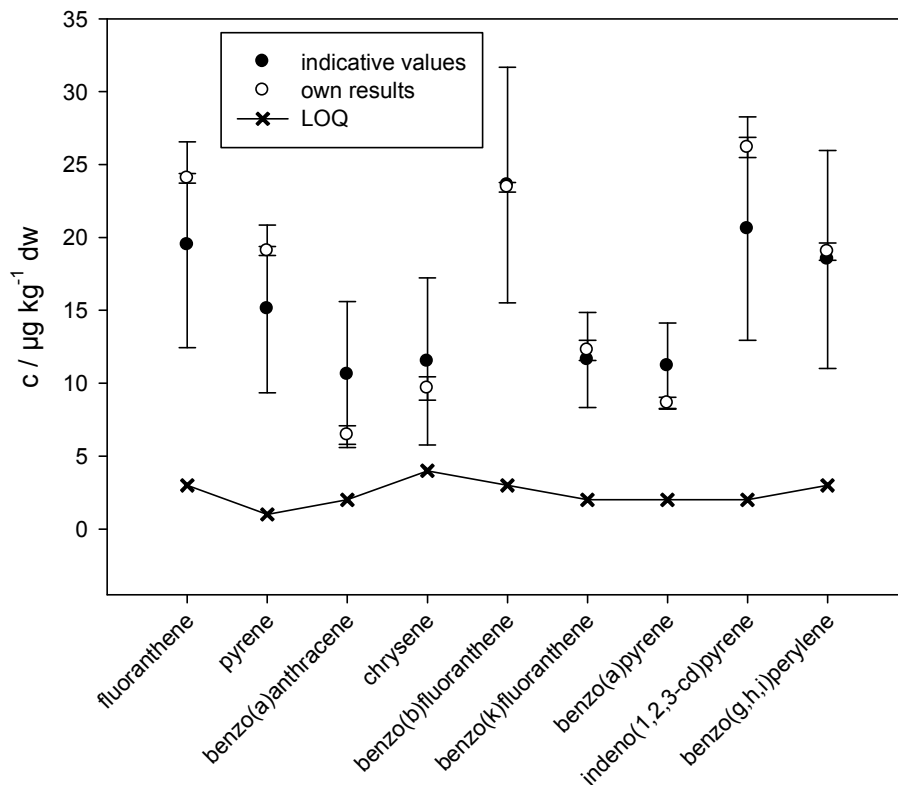


Abbildung 3: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen mit denen im Zertifikat angegebenen Konzentrationen des marinen Referenzsediments SETOC 713 (WEPAL). Die angegebenen Fehlerbalken der ausgefüllten Punkte sind die Variabilitäten der im Zertifikat berichteten Konzentrationen.

## Nordseesedimente

### Konzentrationen

In Abbildung 4 werden die aufsummierten Konzentrationen nach Substanzgruppen in  $\mu\text{g/kg}$  Trockensubstanz (TS) dargestellt. Zur Summierung wurden nur Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) verwendet. Die Konzentrationen im Küstenbereich liegen überwiegend zwischen 100 und 400  $\mu\text{g/kg}$  TS, wobei die EPA-PAK den größten Teil darstellen, gefolgt von den alkylierten PAK. Auffällig in diesem Vergleich ist die Probe EmDo\_S\_A aus dem Dollart, in der eine Summenkonzentration von fast 1200  $\mu\text{g/kg}$  TS gefunden wurde. In Untersuchungen von 35 Sedimenten und zwei Schwebstoffproben aus niedersächsischen Oberflächengewässern im Jahr 2009, die ebenfalls an der Leuphana Universität Lüneburg durchgeführt wurden, liegen die Summenkonzentrationen für den Großteil der Proben zwischen 1000 bis 4000  $\mu\text{g/kg}$  TS. Im Vergleich dazu liegt die Probe aus

dem Dollart im unteren Konzentrationsbereich typischer Sedimente aus niedersächsischen Oberflächengewässern.

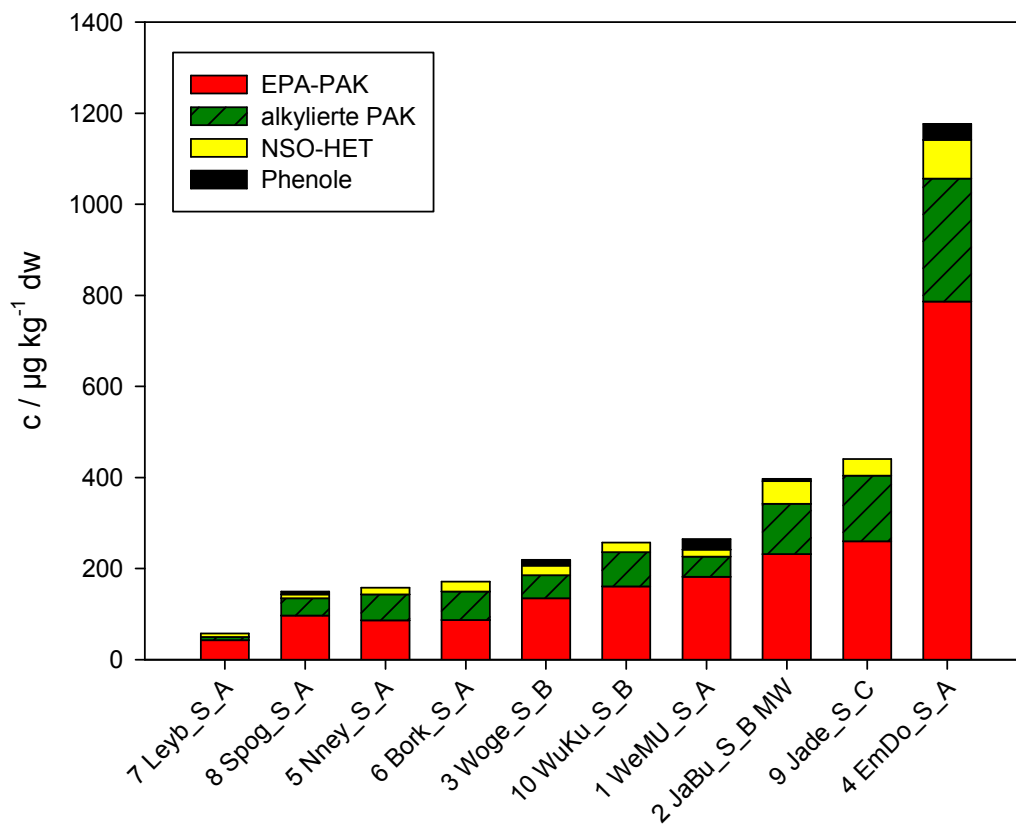


Abbildung 4: Aufsummierte Konzentrationen nach Substanzgruppen in  $\mu\text{g kg}^{-1}$  Trockensubstanz. MW=Mittelwert aus Dreifachbestimmung

Die Substanzen 1- und 2-Methylnaphthalin, sowie 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin dominieren die Summenkonzentration der alkylierten PAK in allen Proben.

Die NSO-HET werden in Summe in einem Konzentrationsbereich von 7 bis zu  $85 \mu\text{g/kg}$  TS gefunden. In den zehn Küstensedimenten konnten von 39 untersuchten heterocyclischen Verbindungen insgesamt 110 Konzentrationen über der jeweiligen BG bestimmt werden. Prozentual dominieren innerhalb dieser Stoffgruppe die S-HET, meist hervorgerufen durch die Substanz 4,6-Dimethyldibenzothiophen mit absoluten Konzentrationen zwischen 5 und  $33 \mu\text{g/kg}$  TS. Die Konzentrationen der N-HET werden durch die zwei Benzoacridine und Acridin bestimmt. Die O-HET kommen im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Sedimenten der Oberflächengewässer in den zehn Küstensedimenten meist nur unterhalb der BG vor. In drei Sedimenten wurde Xanthon und lediglich in der Probe EmDo\_S\_A wurde Dibenzofuran nachgewiesen. Insgesamt sind eher die höhermolekularen Verbindungen aus dem vorliegenden Substanzspektrum gefunden worden. Für die NSO-HET beschränkt sich das auf wenige Drei- und Vierringstrukturen.

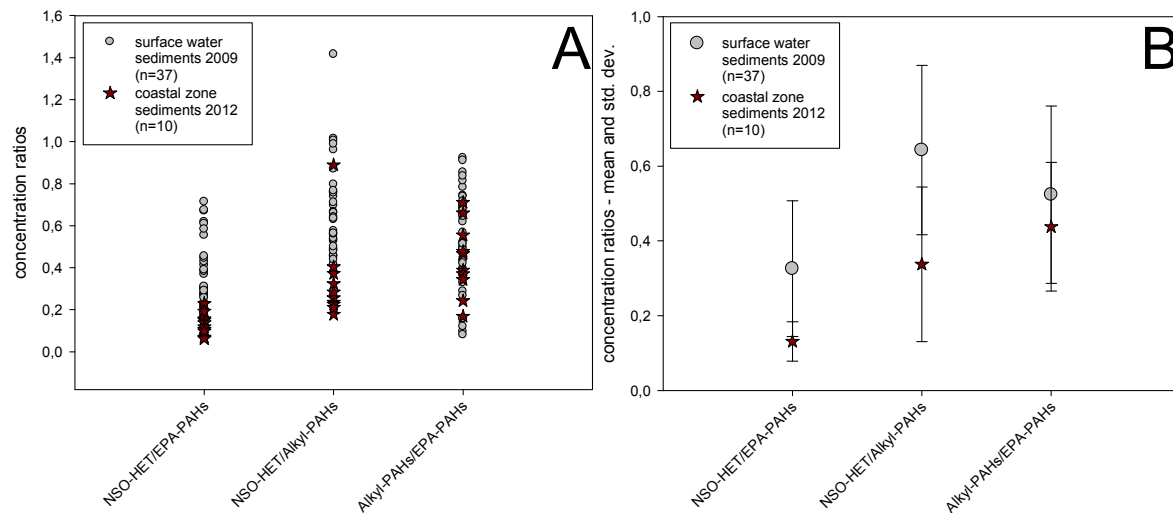
#### Dreifachbestimmung JaBu\_S\_B

Von dem Sediment JaBu\_S\_B wurden dreimal jeweils 5 g extrahiert. Die Präzision des Verfahrens für die GC-Messungen liegt für die Substanzgruppe der EPA-PAK und die der NSO-HET durchschnittlich bei 10% RSD. Bei den LC-Messungen sind die gefundenen Kon-

zentrationen meist nahe der BG, es werden im Mittel  $1,1 \pm 0,3 \mu\text{g/kg}$  TS N-HET gefunden und die Präzision in diesem geringen Konzentrationsbereich liegt demnach bei ca. 30%.

### Konzentrationsverhältnisse

Aus den Summenkonzentrationsdaten der einzelnen Substanzgruppen der Küstensedimente und der 2009 untersuchten Flusssedimente wurden für drei Varianten Konzentrationsverhältnisse gebildet: NSO-HET/EPA-PAK, NSO-HET/Alkyl-PAK und Alkyl-PAK/EPA-PAK. Bei den Küstensedimenten wurden die zwei Benzoacridinkonzentrationen herausgerechnet, da diese Substanzen in den Flusssedimenten noch nicht mitgemessen wurden.



**Abbildung 5: Vergleich der Konzentrationsverhältnisse zwischen den Substanzgruppen der NSO-HET, EPA-PAK und Alkylierten PAK in den Flusssedimenten von 2009 und den Küstensedimenten von 2012. A) Einzelwerte und B) Mittelwerte mit Standardabweichungen.**

Abbildung 5 zeigt die einzelnen Konzentrationsverhältnisse (Abbildung 5a) und den Mittelwert mit Standardabweichung (Abbildung 5b). Es zeigt sich, dass nur für das Verhältnis Alkyl-PAK/EPA-PAK bei Küsten- und Flusssedimenten ein ähnlicher Mittelwert von  $0,5 \pm 0,2$  existiert. Dies bedeutet für beide Sedimenttypen und für diese speziellen Substanzgruppen, dass im Mittel die EPA-PAK mit einer doppelt so hohen Konzentration wie die Alkyl-PAK gefunden werden. Diese Ähnlichkeit der Sedimente gilt für die beiden anderen Verhältnisse nicht. Es ist eindeutig ein Unterschied zwischen Küsten- und Flusssedimenten erkennbar. So fällt das mittlere Verhältnis NSO-HET/EPA-PAK von durchschnittlich 0,35 in Flüssen auf 0,15 in Küstennähe. Als Erklärungen wären denkbar, dass die NSO-HET im Sediment noch nicht in die Küstenregionen transportiert wurden oder auf dem Transportweg besser abgebaut werden. Andererseits könnten im Küstengebiet z.B. durch Schiffsverkehr auch vermehrt EPA-PAK emittiert werden, die sich dann im Sediment ablagern und das Verhältnis verschieben.

### Lineare Korrelationen

Um herauszufinden, ob Zusammenhänge zwischen den einzelnen Substanzen in den zehn Küstensedimenten bestehen, wurden alle Konzentrationen der Verbindungen, die in mindestens 9 Proben über der BG gefunden wurden, jeweils miteinander korreliert. Korrelationen mit dem Bestimmtheitsmaß größer 0,99 wurden nur innerhalb der Gruppe der EPA-PAK gefunden. In der Gruppe der N-HET korrelieren mit dem höchsten Bestimmtheitsmaß Benzo(a)- und Benzo(c)acridin miteinander ( $R^2 = 0,9626$ ), außerdem korrelieren

Acridin und 9(10H)-Acridinon, sowie 6(5H)-Phenanthridinon mit beiden Benzoacridinen. Für 4,6-Dimethyldibenzothiophen, die konzentrationsbestimmende Substanz der NSO-HET, wurden Korrelationen mit einem Bestimmtheitsmaß zwischen 0,50 und 0,78 gefunden.

## Zusammenfassung

Die Summenkonzentrationen der Nordseesedimente liegen zwischen 100 und 400 µg/kg TS mit Ausnahme der Probe EmDo\_S\_A mit 1200 µg/kg. Generell wurden um den Faktor 10 geringere Konzentrationen verglichen mit den Sedimenten der Oberflächengewässer gefunden. Insgesamt dominieren die EPA-PAK auch die Summenkonzentrationen der Küstensedimente. Für die zweit höchstkonzentrierte Substanzgruppe der alkylierten PAK sind folgende Verbindungen verantwortlich: 1- und 2-Methylnaphthalin, sowie 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin. 4,6-Dimethylbenzothiophen (S-HET), Benzo(a)acridin, Benzo(c)acridin und Acridin (alle drei Verbindungen N-HET) sind die relevanten Verbindungen für die Konzentrationen an NSO-HET. Das in Fließgewässersedimenten häufig vorkommende Dibenzofuran (O-HET) wurde nur in der Probe EmDo\_S\_A (Dollart) gefunden. Die Konzentrations-verhältnisse lieferten nur für Alkyl-PAK/EPA-PAK bei Küsten- und Flusssedimenten einen ähnlichen Mittelwert. Die Verhältnisse NSO-HET/EPA-PAK und NSO-HET/Alkyl-PAH sind in den Küstensedimenten geringer als in den Flusssedimenten. Dies könnte auf unterschiedliches Abbauverhalten oder auf geänderte Quellstärken der Substanzen zurückzuführen sein. Lineare Korrelationen mit dem Bestimmtheitsmaß größer 0,99 wurden nur innerhalb der Gruppe der EPA-PAK gefunden.

## Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch den Niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz und den europäischen Fond für regionale Entwicklung. Besonders möchten wir an dieser Stelle Tea Behrends (NLWKN, Norderney) für die Probenahme der Sedimente danken.

## Verfasser

A.-K. Siemers, J. S. Mänz, W.-U. Palm, W. Ruck Leuphana Universität Lüneburg Institut für nachhaltige Chemie und Umweltchemie Scharnhorststraße 1 21335 Lüneburg e-Mail: <a href="mailto:siemers@uni.leuphana.de">siemers@uni.leuphana.de</a> <a href="mailto:palm@uni.leuphana.de">palm@uni.leuphana.de</a>	D. Steffen Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) Betriebsstelle Hannover-Hildesheim An der Scharlake 39 31135 Hildesheim e-Mail: <a href="mailto:Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de">Dieter.Steffen@nlwkn-hi.niedersachsen.de</a>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------