

# Spurenanalytik: Molekülen auf der Spur

Umweltchemiker finden »neue« Schadstoffe im Wasser

von Wilhelm Püttmann

Der Nachweis von neuen Fremdstoffen in unsere Umwelt ist für den Umweltchemiker zwangsläufig mit der Klärung der Frage verbunden, woher diese kommen und wie sie sich ausbreiten. Gerade bei der Suche nach bis dato unbekanntem oder noch nicht analysierbarem Fremdstoffen in unserer Umwelt treten immer wieder Überraschungen auf. Wilhelm Püttmann erläutert dies an einem historischen Fall und einem Beispiel aus jüngerer Zeit: Den Spuren von Hydrauliköl im Fettgewebe von Eisbären und der aus toxikologischer Sicht bedenklichen Substanz 1,4-Dioxan, die seine Gruppe im Main und dessen Zuflüssen aufspürte.



**W**ie kommt Hydrauliköl ins Fischfilet?« fragte 1982 eine Informationsschrift des Bundes für Umwelt und Naturschutz BUND. Ein Fallbeispiel für die Spurenanalytik par excellence. Vorwiegend in den Industriestaaten der nördlichen Hemisphäre wurden Polychlorierte Biphenyle (PCB) bis circa 1985 hauptsächlich als Transformatorenöle sowie als nicht brennbare Hydrauliköle im untertägigen Steinkohlenbergbau eingesetzt. Die Stoffe sind schlecht biologisch abbaubar und zudem fettliebend (lipophil) und reichern sich folglich in der Nahrungskette an. So kommt es, dass im Fettgewebe von ostgrönländischen Eisbären seit mehreren Jahrzehnten eine nahezu konstante Konzentration von circa 10 Milligramm PCB pro Kilogramm Fett gemessen wird, obwohl die Verwendung der PCB seit 1985 drastisch reduziert worden ist.

Wie kommen PCB vom Bergwerk in den Eisbär? Zur Blütezeit des PCB-Verbrauchs im Jahr 1960 waren alleine in Deutschland 110 Bergwerksschächte zur Förderung von Steinkohle in Betrieb, und bis zum Jahr 1984 sind über diese

Schächte mindestens 12 500 Tonnen PCB als Hydrauliköle untertage verbracht worden. Aus den Bergwerken sind PCB zum einen mit dem ständig abgepumpten Grubenwasser und zum anderen mit der geförderten Kohle zutage gefördert worden. Da die Kohle obertägig gewaschen wird und in einer Flotationsanlage das Nebengestein abgetrennt wird, kommt sie in Kontakt mit dem oberirdischen Wasserkreislauf, so dass der Weg der PCB bis in die Fische und dann über die weitere Nahrungskette von den Robben bis zum Eisbären offensteht.

Zwar kommt der untertägige Steinkohlenbergbau in Deutschland langsam zum Erliegen – heute sind nur noch drei untertägige Steinkohlen-Bergwerke in Betrieb – doch das Problem der PCB ist damit noch lange nicht gelöst. Der Grund: Das damals geltende Bergrecht hat keinen lückenlosen Nachweis verlangt, dass nach einem Ölwechsel an Hydraulikanlagen die PCB auch wieder aus dem Bergwerk ans Tageslicht gebracht werden. Insofern kann man über die Mengen, die damals untertage verblieben sind, nur spekulieren. Wenn im Jahr 2018 die letzten Bergwerke im Ruhrgebiet geschlossen werden, wird die geplante Flutung der Schächte uns mit einer neuen Welle an PCB aus der Tiefe in einem derzeit kaum kalkulierbaren Ausmaß konfrontieren.

### Jagd auf bisher unerkannte Fremdstoffe

Umweltchemiker unterscheiden zwischen der Target-Analytik, bei der die gesuchten Substanzen oder die Substanzgruppe zuvor klar defi-



2

niert werden, und der Non-Target-Analytik. Dabei wird zunächst nicht nach einer speziellen Substanz in einer Probe aus Boden, Wasser oder Luft gesucht, sondern es wird geprüft, ob eine Probe irgendeinen »Fremdstoff« enthält. Dann versucht man, diesen zu identifizieren, also seine chemische Struktur aufzuklären. So wird beispielsweise eine Wasserprobe mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und das gewonnene Extrakt durch Gaschromatografie im Idealfall in seine Einzelkomponenten zerlegt. Die Wasserextrakte enthalten neben einer Fülle von natürlich vorkommenden Substanzen in der Regel auch vom Menschen synthetisierte (anthropogene) Substanzen.

Es kommt häufig vor, dass Substanzen in einem Chromatogramm nicht vollständig voneinander getrennt werden und sich die zugehörigen Signale überlagern. Dann besteht die Option, die gaschromatografischen Bedingungen zu verändern. Von den sauber getrennten organischen Substanzen können nun Massenspektren aufgenommen werden, die als deren Fingerabdruck betrachtet werden können. Von vielen bisher eindeutig identifizierten organischen Substanzen sind die zugehörigen Massenspektren in Datensammlungen gespeichert. Dadurch besteht die Möglichkeit, das aus einem Signal in einem Chromatogramm gewonnene Massenspektrum mit allen in der Datenbank gespeicherten Massenspektren zu vergleichen. Im Idealfall wird eine hundertprozentige Über-

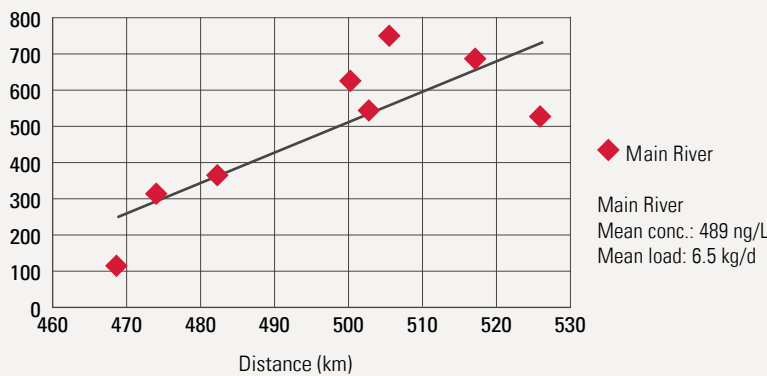
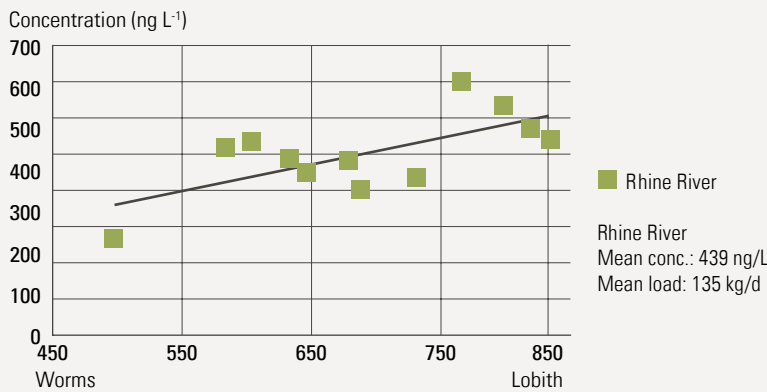
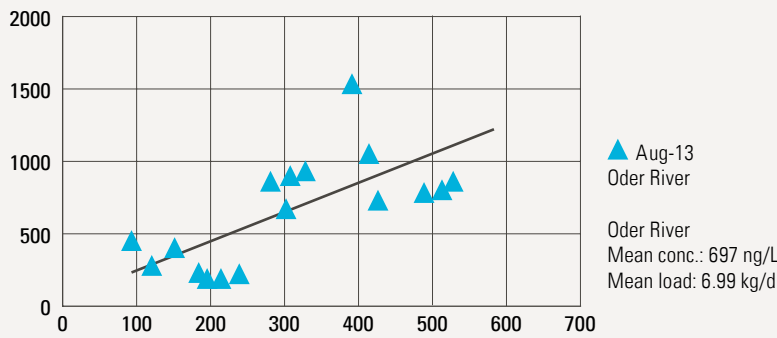
**1** So sauber das Wasser der Rodau aussieht – es weist hohe Gehalte an 1,4-Dioxan auf, die in der Kläranlage nicht abgebaut werden können. Daher müssen die Eintragsquellen identifiziert werden.

**2** Über diesen Kläranlagenablauf werden hohe Gehalte an 1,4-Dioxan in die Kinzig, einen Zufluss des Mains, eingetragen.

## AUF DEN PUNKT GEBRACHT

- In der Vergangenheit sind zahlreiche organische Schadstoffe wie PCB in die Umwelt gelangt, die aufgrund ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit (Persistenz) auch heute noch in die Nahrungskette gelangen, obwohl sie bereits seit Jahrzehnten nicht mehr produziert werden.
- Mit der Non-Target-Analytik werden auch heute noch »neue« Schadstoffe in Wasser, Boden oder Luft gefunden, die zwar schon lange zum Einsatz kommen, aber analytisch nicht nachgewiesen werden konnten.
- Die zielgerichtete Suche nach den Verbreitungswegen von Schadstoffen in der Umwelt zeigt Möglichkeiten auf, ihre Eintragsquellen zu erkennen und den weiteren Eintrag in die Umwelt zu verhindern.

### Wasserverschmutzung mit 1,4-Dioxan



Tendenziell zunehmende Konzentrationen (Mean conc.) und zunehmende Frachten (Mean load) von 1,4-Dioxan in den Flüssen Oder, Rhein und Main mit zunehmender Entfernung von der Quelle. Angaben in Nanogramm/L. (aus Stepien et al., Water Res. 2014)

einstimmung mit einem gespeicherten Spektrum vorgefunden. Dann muss der eindeutige Nachweis noch über die Beschaffung der Reinstanz als Standard abgesichert werden.

In unserer Frankfurter Arbeitsgruppe für Umweltanalytik am Fachbereich Geowissenschaften/Geographie kombinieren wir die Non-Target-Analytik häufig mit der Target-Analytik. Wir versuchen in Umweltproben aus Boden, Wasser und Luft Substanzen zu finden, deren Verbreitung in der Umwelt bis dato noch nicht bekannt ist. Wenn eine »neue« Substanz ein-

## WAS IST SPUREN-ANALYTIK?

Spurenanalytik ist ein Teilgebiet der analytischen Chemie, das Stoffe in sehr geringen Konzentrationen nachweisen und möglichst auch quantifizieren will. Der Spurenbereich beginnt per definitionem bereits bei der Bestimmung einer Konzentration unterhalb eines tausendstel Anteils, was für die instrumentelle Analytik eine leicht zu nehmende Hürde darstellt. Von Ultraspurenbereich spricht man, wenn der Anteil einer Substanz in einem Stoff weniger als 1 Millionstel beträgt. Wenn man zum Beispiel einen Zuckerwürfel in ein mit Wasser gefülltes Ozean-Tankschiff (27 Millionen Liter) gibt, resultiert eine Zuckerkonzentration von 0,1 Mikrogramm pro Liter. Diese nachzuweisen, ist heute mit modernen analytischen Methoden keine besonders große Herausforderung. Kritisch wird es allerdings, wenn man den Zuckerwürfel in die Ösertalsperre im Sauerland mit einer Wassermenge von 2,7 Milliarden Liter wirft. Dann erreicht man eine Konzentration von 1 Nanogramm pro Liter, was nur noch mit wenigen und zudem sehr aufwendigen analytischen Methoden sicher nachzuweisen ist.

deutig identifiziert ist, wird ein adäquates Analyseverfahren für die anschließende Target-Analytik entwickelt.

### Giftige Überraschung im Main-Wasser

Bei der Bestimmung eines bekannten Antiklopfmittels aus Vergaserkraftstoffen (MTBE) in Wasserproben aus dem Main zeigte sich vor einigen Jahren ein Signal im Chromatogramm, um das sich bis dato niemand gekümmert hat. Die dahinter verborgene Substanz konnten wir relativ leicht über das Massenspektrum als 1,4-Dioxan identifizieren. In Europa war 1,4-Dioxan zu diesem Zeitpunkt noch ein unbeschriebenes Blatt, in den USA stand die Substanz aufgrund der Einstufung als »probable human carcinogen« durch die US-Umweltbehörde (EPA) bereits im Focus der Umweltforschung. Die im Main gefundene Menge war mit circa 1 Mikrogramm pro Liter im Vergleich zu anderen Umweltschadstoffen sehr hoch. Damit hatten wir ein neues »Untersuchungsobjekt« für eine Dissertation ausfindig gemacht.

Daria Demers-Stepien aus der Arbeitsgruppe Umweltanalytik hat sich im Jahr 2000 auf die Spurensuche nach dieser Substanz begeben. In ihrer Doktorarbeit erforschte sie die Verbreitung von 1,4-Dioxan in der aquatischen Umwelt in Deutschland. Ziel der Spurensuche war es, zunächst zu klären, wo die Substanz in den

Main eingetragen wird. Durch zahlreiche Beprobungskampagnen konnte sie – unter Einbeziehung einer Masterarbeit – vier herausragende Punktquellen mit sehr hohen Dioxanfrachten im Bereich des Untermains ab Hanau ausfindig machen. Zum einen sind dies die Zuflüsse der Kinzig und der Rodau sowie eine industrielle und eine kommunale Kläranlage, die beide gereinigtes Abwasser direkt in den Main einleiten. Stromaufwärts von Hanau ist der Main noch weitgehend unbelastet von 1,4-Dioxan.

Im nächsten Schritt wurde die Spurensuche auf die Flüsse Rodau und Kinzig ausgedehnt. Auch hier konnten wir jeweils einen Kläranlagenablauf als dominante Punktquelle identifizieren. Nun stellte sich die Frage, wie das 1,4-Dioxan in die kommunalen Kläranlagen gelangen konnte. Die beiden Kläranlagen an Rodau und Kinzig reinigen auch das Abwasser von Industriebetrieben, die als sogenannte Indirekteinleiter an das Kanalnetz angeschlossen sind. Bei einer weiteren Kläranlage, die den Ablauf direkt in den Main einleitet, war die Konzentration von 1,4-Dioxan im Ablauf mit bis zu 62 Mikrogramm pro Liter wesentlich höher als im Zulauf. In Kooperation mit den Betreibern der Kläranlage konnten wir die Quelle zweifelsfrei feststellen: In dieser Kläranlage wurden die Mikroorganismen in der letzten Reinigungsstufe mit einem technischen Methanol gefüttert, welches erheblich mit 1,4-Dioxan verunreinigt war. Die Mikroorganismen nutzten das Methanol als Kohlenstoffquelle und bauten es ab, das 1,4-Dioxan allerdings nicht.<sup>1</sup>

### Toxisches Nebenprodukt entgeht der Kläranlage

Die beiden kommunalen Kläranlagen an den Nebenflüssen des Mains reinigen nicht nur Haushaltsabwässer, sondern auch Industrieabwässer aus Branchen, die entweder 1,4-Dioxan als Lösungsmittel verwenden oder waschaktive Substanzen (Ethoxylate) herstellen, wobei 1,4-Dioxan als Nebenprodukt entsteht. In diesem Fall spricht man von Indirekteinleitern. Durch weitere Untersuchungen an anderen Flüssen in Deutschland konnten wir bestätigen, dass die Konzentrationen von 1,4-Dioxan mit zunehmender Entfernung von der Quelle zunehmen, was für Einträge aus Abwassereinleitungen spricht (siehe »Wasserverschmutzung mit 1,4 Dioxan«, Seite 92).

Die Kläranlagen in Deutschland leisten hervorragende Arbeit, aber es gibt Problemstoffe, die von den Mikroorganismen nicht angegriffen werden und folglich die Anlagen unbeschadet durchlaufen. Dazu gehört 1,4-Dioxan. Selbst wenn man die Kläranlagen mit neuen Reinigungsstufen nachrüsten würde, ist einer Substanz wie 1,4-Dioxan nicht beizukommen. Hier



3

**3** Verleihung des Procter & Gamble Nachhaltigkeitspreises am 6. Juni 2014: (von links) Dr. Georg Manolikas, Dr. Katharina Marquardt von Procter & Gamble, Master der Chemie Juliette Halli (2. Preisträgerin), Dr. Daria Demers-Stepien (1. Preisträgerin), Prof. Dr. Wilhelm Püttmann.

hilft nur die Verhinderung des Eintrags in unser Kanalnetz beziehungsweise eine bessere Überwachung der Indirekteinleiter. 1,4-Dioxan ist jetzt im Focus der Schadstoffforschung angekommen. Procter & Gamble zeichnete die Dissertation von Daria Demers-Stepien mit dem Nachhaltigkeitspreis 2014 aus und unterstrich damit, wie wichtig es ist, nach bisher nicht erkannten Schadstoffen in unserer Umwelt zu suchen. ●

### Anmerkungen

**1** Stepien D.K., Diehl P., Helm J., Thoms A. & Püttmann W. (2014), Fate of 1,4-dioxane in the aquatic environment: from sewage to drinking water, Water Res. 48, 406–419.



### Der Autor

**Prof. Dr. Wilhelm Püttmann**, Jahrgang 1953, hat Chemie studiert an der RWTH-Aachen und der Universität zu Köln. 1980 promovierte er in Köln auf dem Gebiet der organischen Synthese. Nach einer zweijährigen Postdoktorandenzeit wechselte er in die geochemische Analytik als Labor- und Gruppenleiter am Lehrstuhl für Erdöl und Kohle der RWTH-Aachen. Die Habilitation im Jahr 1994 war der Interaktion von Schwermetallen und organischen Komponenten in Sedimenten gewidmet. Seit 1996 ist Wilhelm Püttmann Professor für Umweltanalytik im Fachbereich Geowissenschaften/Geographie der Goethe-Universität. Seine Forschungsinteressen liegen auf dem Gebiet der Anwendung von Massenspektrometrie bei der Analytik organischer Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und der Analytik von Biomarkern in Sedimenten.

[puettmann@iau.uni-frankfurt.de](mailto:puettmann@iau.uni-frankfurt.de)