

Elimination von Spurenstoffen in aeroben und anaeroben Aquifersäulen sowie Ermittlung entstandener Transformationsprodukte

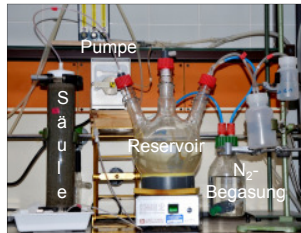
A. Kolb (LfU), W. Schüßler (LfU), K. Buchner (LfU), T. Lucke (LW); W. Schulz (LW), W. H. Weber (LW), M. Sengl (LfU), M. Letzel (LfU)
 Angela Kolb, Bayerisches Landesamt für Umwelt, Tel: 0881/185-149; E-Mail: angela.kolb@lfu.bayern.de

Säulenversuche und Transformationsprodukte

Zur Beurteilung der Reinigungsleistung einer Untergrundpassage und des Eliminationsverlaufs ausgewählter Spurenstoffe während der Uferfiltration (Uf) wurden Säulenversuche durchgeführt. Ziel war die Beurteilung der Rohwasserrelevanz dieser Spurenstoffe und ihrer Transformationsprodukte (TP). Beim Abbau spielt das Redoxpotential (aerob/anaerob), das auch die Bildung von TPs beeinflussen kann eine wichtige Rolle. Ein entstandenes TP kann durchaus eine größere Relevanz als dessen Ausgangsverbindung haben. Daher sind das Auffinden und die Identifikation von TPs von Bedeutung. Für die Suche nach solchen TPs kam das Suspected-target-screening zum Einsatz.

Säulenaufbau

- Säulenmaße: L = 30 cm, d = 5,8 cm
- Flussrate = 0,2 ml/min
- Kreislaufsystem: Laufzeit = 50 d
- Konzentration der Spurenstoffe: 50 µg/l
- (2x) aerob: aerobes Aquifermaterial und O₂-reiches Grundwasser
- (2x) anaerob: anaerobes Aquifermaterial und anaerobes Grundwasser (kontinuierliche N₂-Begasung des gesamten Systems)
- Sterilkontrolle/Blindwertsäule: Quarzsand mit/ohne Natriumazid

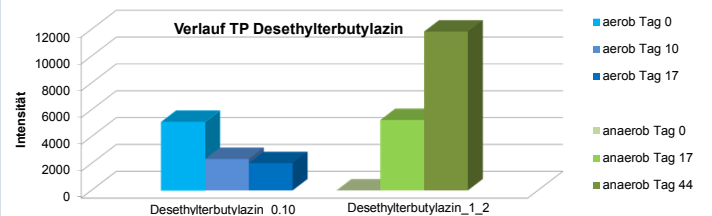
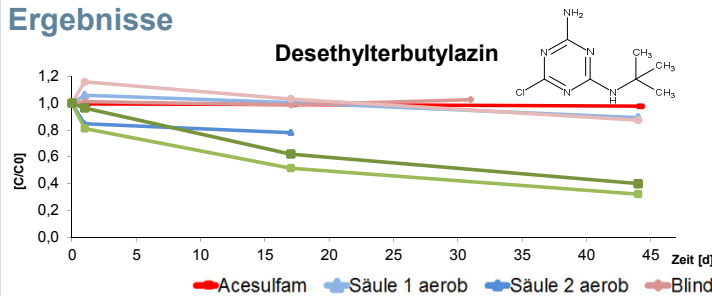


anaerober Säulenaufbau mit N₂-Begasung; Foto: LfU

Transformationsprodukte

- Vorhersage der TPs mittels Pathway Prediction System der University of Minnesota (UM-PPS)
- LC-HRMS-Messung (Shimadzu LC mit AB Sciex TripleTOF 5600) mittels positiver und negativer Elektrosprayionisation
- qualitativer Abgleich mit Vorschlägen aus UM-PPS-Liste, anschließend Plausibilitätsprüfung (z.B. exakte Masse, Isotopie)
- Herausfiltern von Verdachtskandidaten → MS/MS-Messung; Vergleich der MS/MS-Spektren mit Literatur oder Referenzmaterial
- Prüfung, ob TP in anderen Matrices auffindbar (z.B. in Versuchen mit Laborkläranlagen)

Ergebnisse



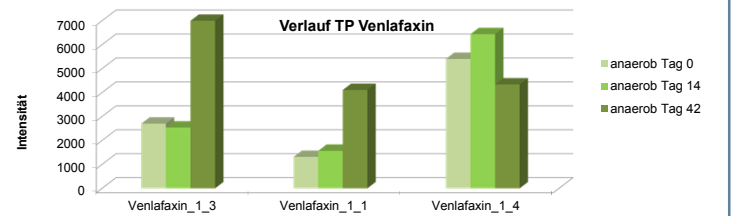
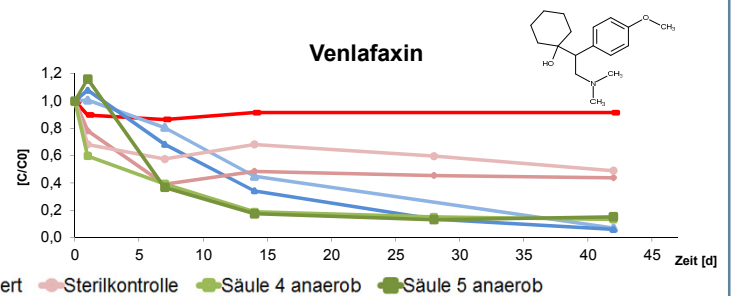
Name TP	Kat. ¹	Name	Struktur	Parameter	RT	S/N	weitere Quellen
Desethylterbutylazin_0,10	4	2,6-dihydroxy-7,7-dimethyl-7,8-dihydroimidazol[1,2-a][1,3,5]triazin-4(6H)-one	<chem>CN1C=NC(=C1)N(C)C</chem>	Mol.wt 199,0826 logKow -2,82 ESI positiv	12,0	26	Boden (2,3)
Desethylterbutylazin_1,2	1	2-Hydroxy-desethylterbutylazine	<chem>CN1C=NC(=C1)N(C)C</chem>	Mol.wt 184,1192 logKow 1,51 ESI positiv	3,6	15	Boden (2,3)

- Eliminationsleistung im Anaeroben höher als im Aeroben
- Bestätigung eines TPs mit Referenzmaterial (Kategorie 1)
- MS/MS-Spektrum eines weiteren TPs widerlegt nicht die postulierte Struktur

Fazit

- Vermeidung langer Adaptionszeiten durch Verwendung standorttypischer Materialien (Boden u. Wasser) mit jeweils aeroben bzw. anaeroben Verhältnissen
- Acesulfam als Tracer in unterschiedlichen Redoxverhältnissen geeignet
- Identifikation von TPs in Säulenversuchen mittels Suspected-target-screening, Abgleich mit UM-PPS und Literatur
- Einteilung gefundener TPs in unterschiedliche Kategorien der Identifikation

(1) Letzel, T. et. al. (2014): Labor&More 3.14, 52-58; (2) efsa; (3) IUPAC; (4) RISK-IDENT Laborkläranlagen; (5) Kern 2009



Name TP	Kat. ¹	Name	Struktur	Parameter	RT	S/N	weitere Quellen
Venlafaxin_1,4	4	-	<chem>CC(C)C(O)C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem>	Mol.wt. 294,2064 logKow 2,18 ESI positiv	6,7	35	Abwasser (4)
Venlafaxin_1,3	2	O-Desmethylvenlafaxine	<chem>CC(C)C(O)C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem>	Mol.wt 264,1958 logKow 2,72 ESI positiv	6,2	65	Abwasser (4,5)
Venlafaxin_1,1	2	N-Desmethylvenlafaxine	<chem>CC(C)C(O)C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2</chem>	Mol.wt. 264,1958 logKow 3,07 ESI positiv	7,6	16	Abwasser (4,5)

- Elimination im Aeroben und Anaeroben ähnlich
- MS/MS-Spektrum von 2 TPs stimmen mit Literatur überein (Kategorie 2)
- Nachweis von 2 TPs auch in Laborkläranlagenversuchen

Ausblick

- Korrespondierende Probenahme an realen Uferfiltratstandorten zur Überprüfung der Relevanz und Aussagekraft von Laborergebnissen
- Nachweis von unbekanntem Spurenstoffen im Uferfiltrat mittels Suspected-target-screening unter Anwendung der Datenbank STOFF-IDENT
- Verwendung stabiler Isotope zur Ermittlung des Uferfiltrats-Anteils und der Verweilzeit