

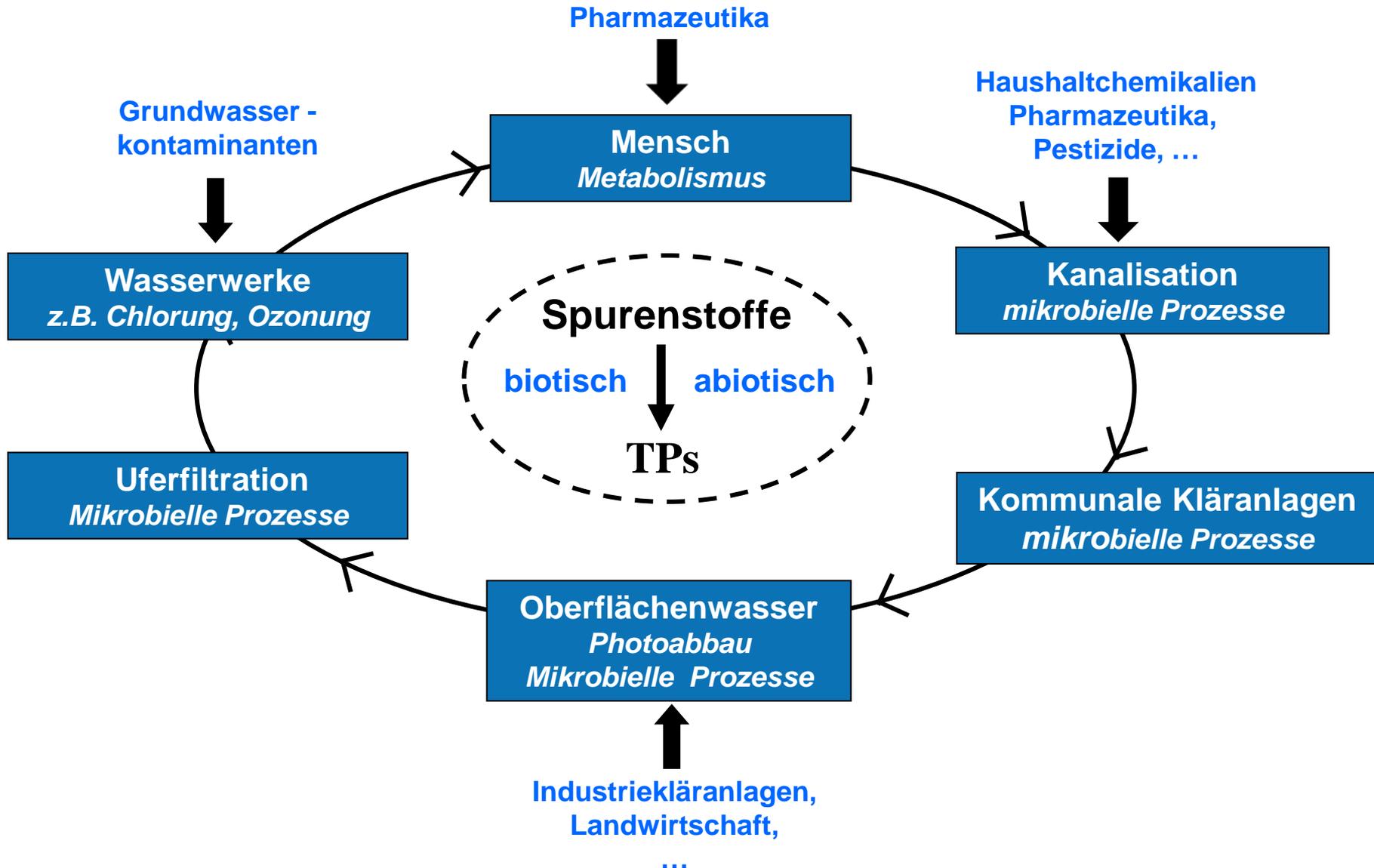
Unbekannte Spurenstoffe bei komplexen Verunreinigungen - *Möglichkeiten der Non-target Analytik*

Thomas Ternes, Uwe Kunkel, Michael Schlüsener, Arne Wick

Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG), Koblenz, Germany



Verhalten von Spurenstoffen im urbanen Wasserkreislauf



Target-Analytik

Vorauswahl an Substanzen (Targets)

Referenzstandards
(Kalibrierung,
Methodenoptimierung)

Exakte Identifizierung
und Quantifizierung

Non-target-Analytik

Keine Referenzstandards

Vorauswahl der analytischen Methode

Datenbank: Liste mit exakten Massen und
Retentionszeiten

Der Rhein bei Koblenz



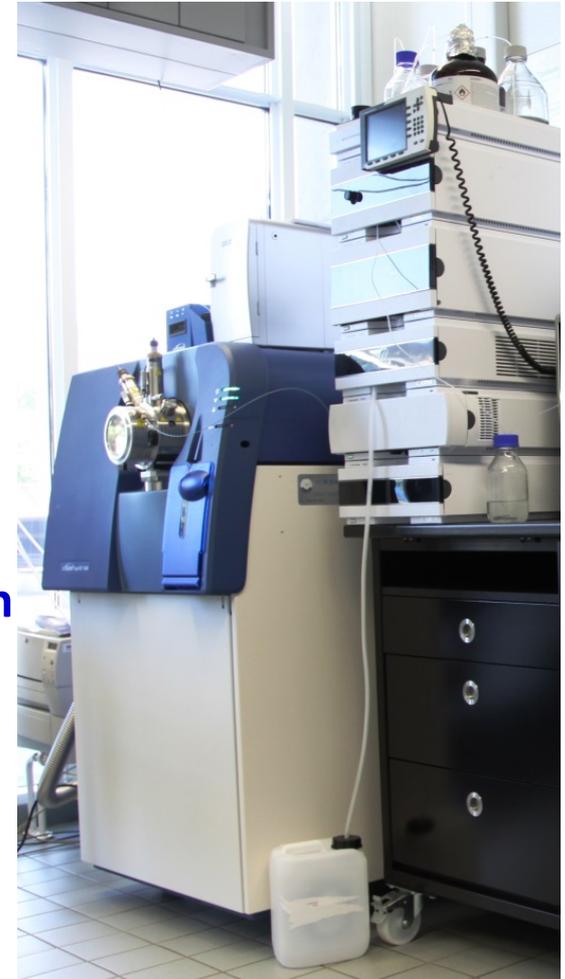
- Einzugsgebiet: 100,000 km²

- Kommunal gereinigtes Abwasser von mehr als 26 Millionen Menschen

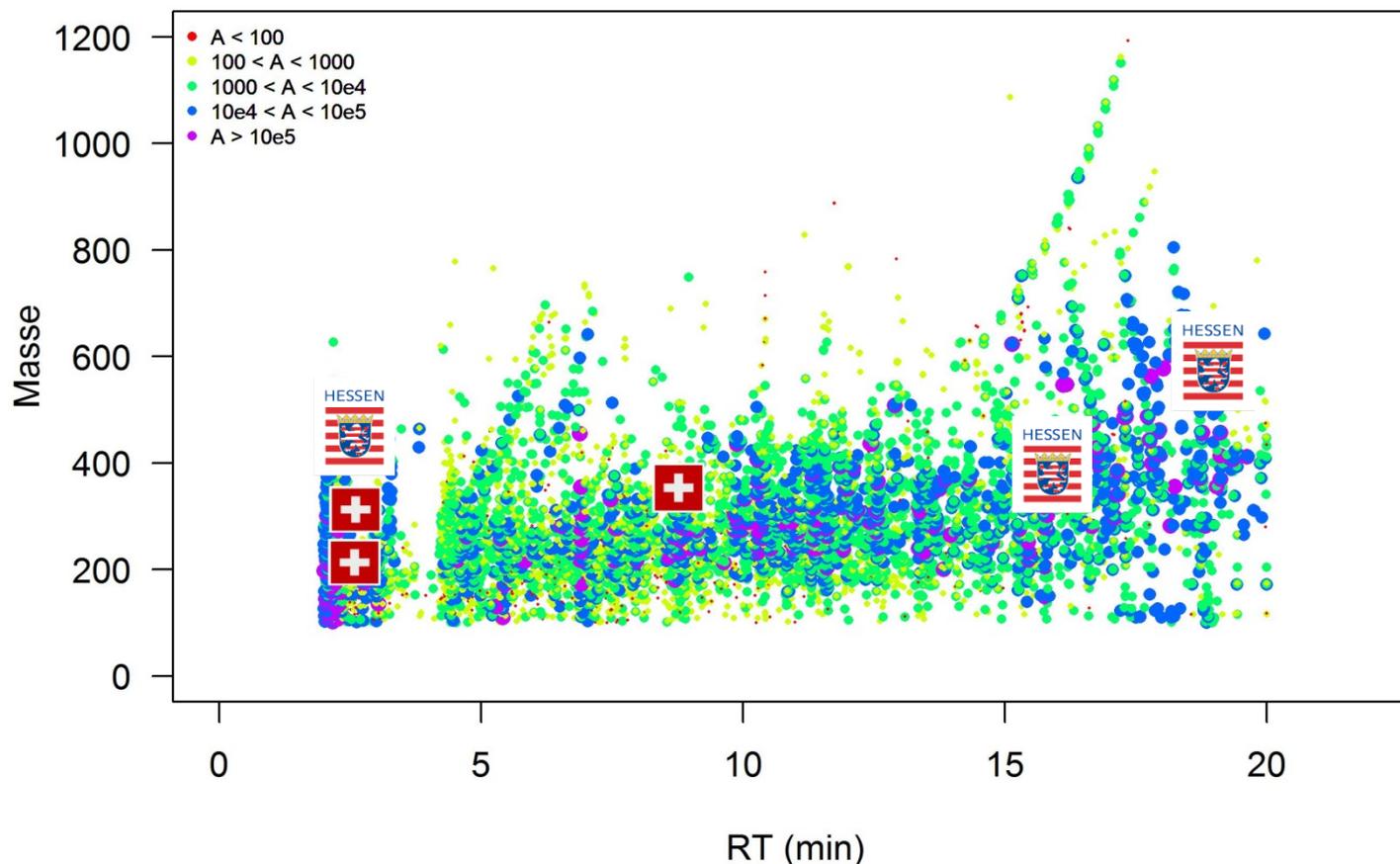
- Bedeutende Einträge der chemischen Industrie

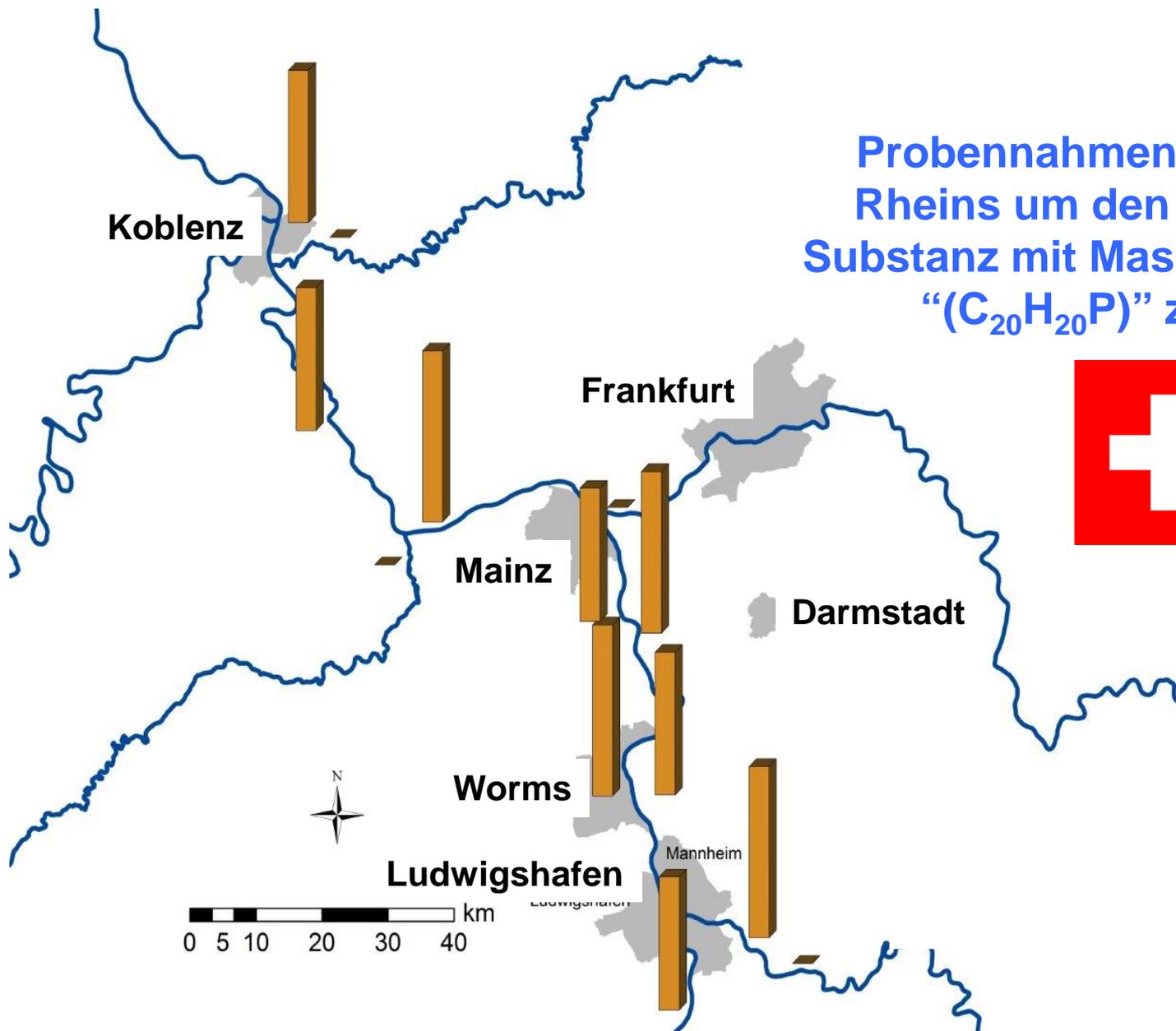
Non-target-Screening - Koblenz

- Tägliche Tagesmischprobe des Rheins (IKSR Messstelle; km 590,3) seit Anfang 2014
- Analyse der Probe mittels HPLC-QToF-MS (SCIEX TripleTOF 5600/6600)
 - Zugabe isotopen-markierter Standards
 - Direktinjektion von Rheinwasser
- Möglichkeit der retrospektiven Datenanalyse
- **Ziel: Erfassung von „Features“ mit unterschiedlichen prägnanten Zeitverläufen**

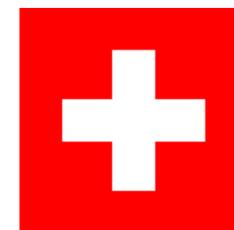


Non-target Screening: Rhein/Koblenz von Januar bis August 2014 Auftragung „m/z“ gegen „Retentionszeit“

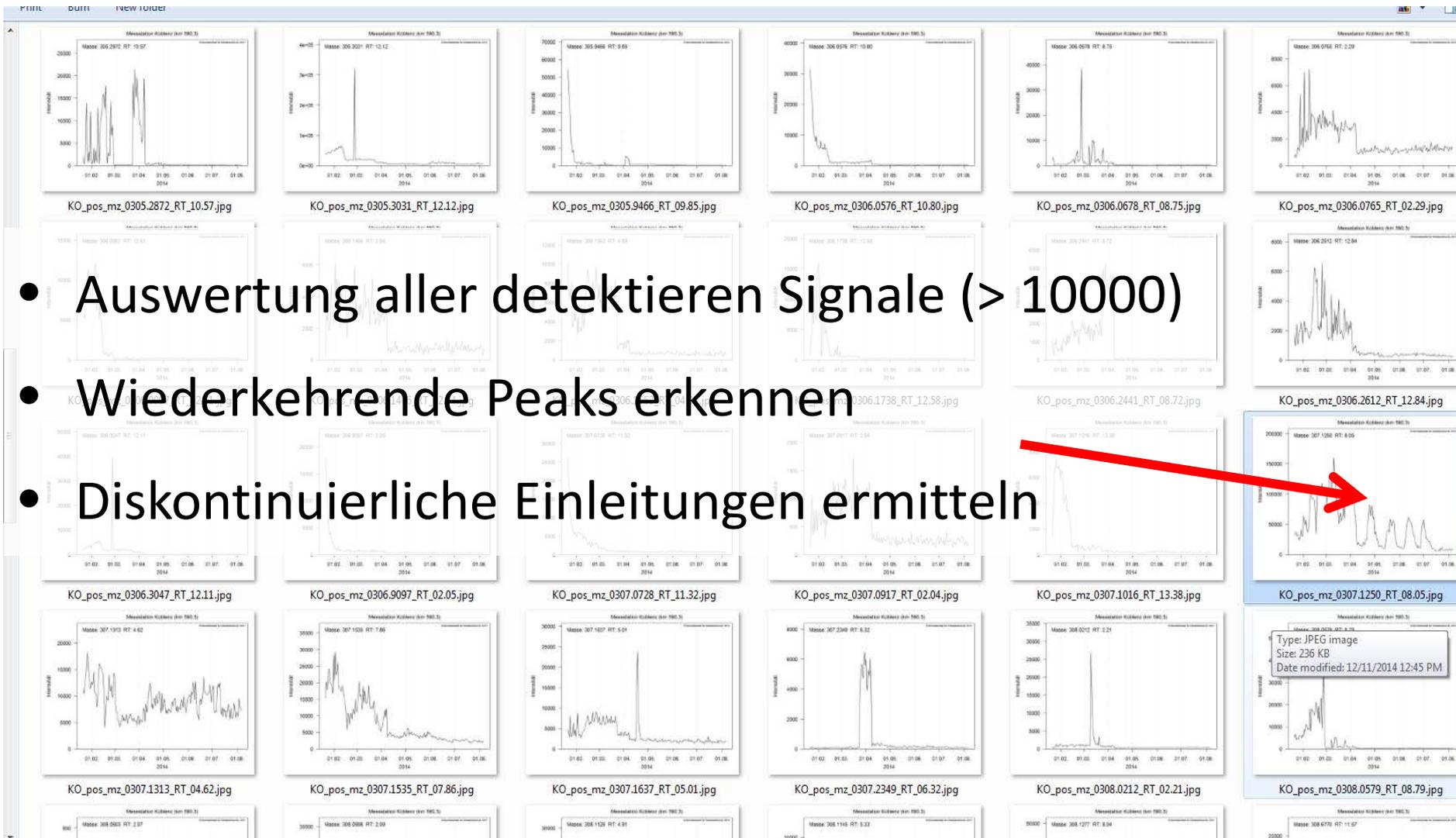




Probennahmen entlang des
Rheins um den Einleiter der
Substanz mit Masse 291,1297 Da
“(C₂₀H₂₀P)” zu finden.

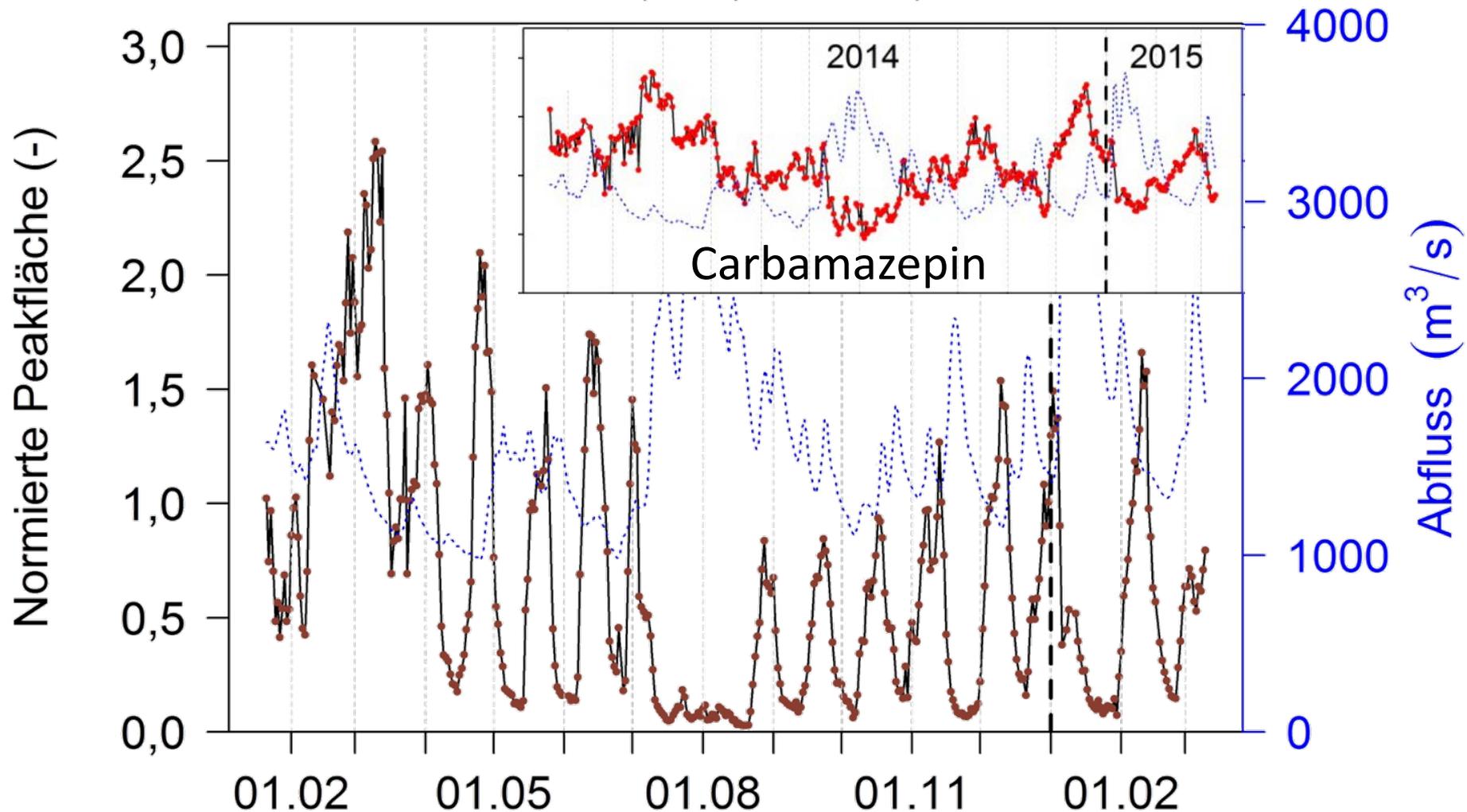


Ergebnisse: Zeitverläufe der „Features“ im Rhein bei Koblenz

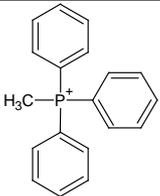
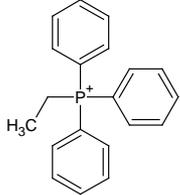
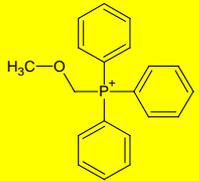
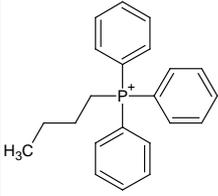
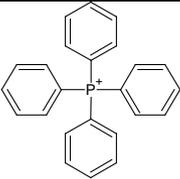


Wiederkehrende Belastungen im Rhein/Koblenz

$m/z = 307,125$, $RT = 8,0$ min



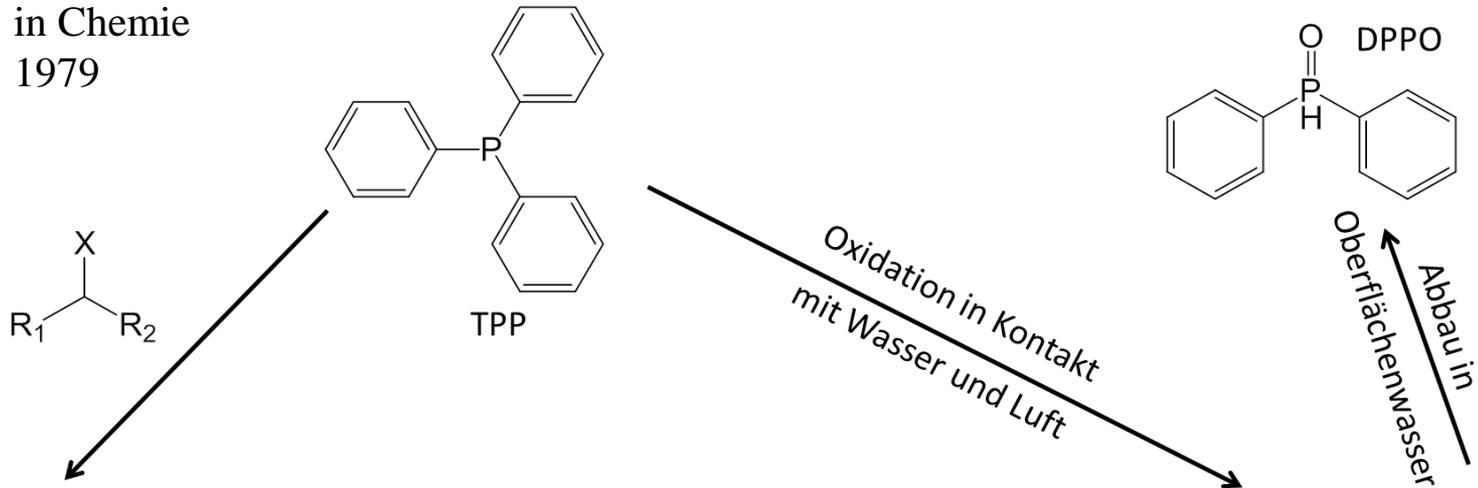
Quartäre Triphenylphosphonium-Verb. (QPV)

Substanz	Summenformel	Struktur	m/z (Da)
Methyltriphenylphosphoniumsalz (Me-Ph ₃ P ⁺)X	C ₁₉ H ₁₈ P ⁺		277,1141
Ethyltriphenylphosphoniumsalz (Et-Ph ₃ P ⁺)X	C ₂₀ H ₂₀ P ⁺		291,1297
Methoxymethyltriphenylphosphoniumsalz (MeOMe-Ph ₃ P ⁺)X	C ₂₀ H ₂₀ OP ⁺		307,1246
Butyltriphenylphosphoniumsalz (Bu-Ph ₃ P ⁺)X	C ₂₂ H ₂₄ P ⁺		319,1616
Tetraphenylphosphoniumsalz (Ph ₄ P ⁺)X	C ₂₄ H ₂₀ P ⁺		339,1297

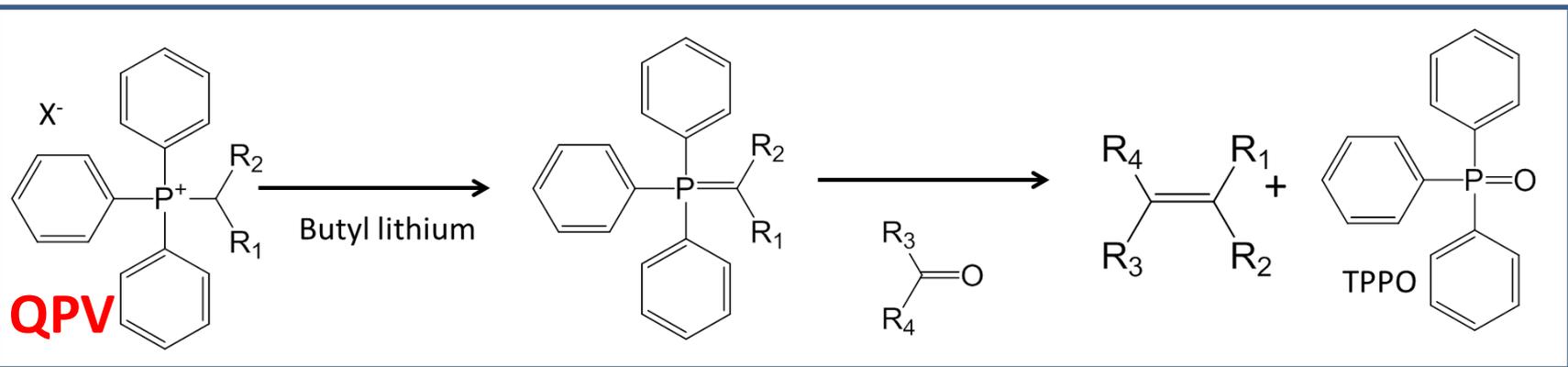
Verwendung der QPV: Wittig-Reaktion



Nobelpreis
in Chemie
1979



Wittig Reaktionen

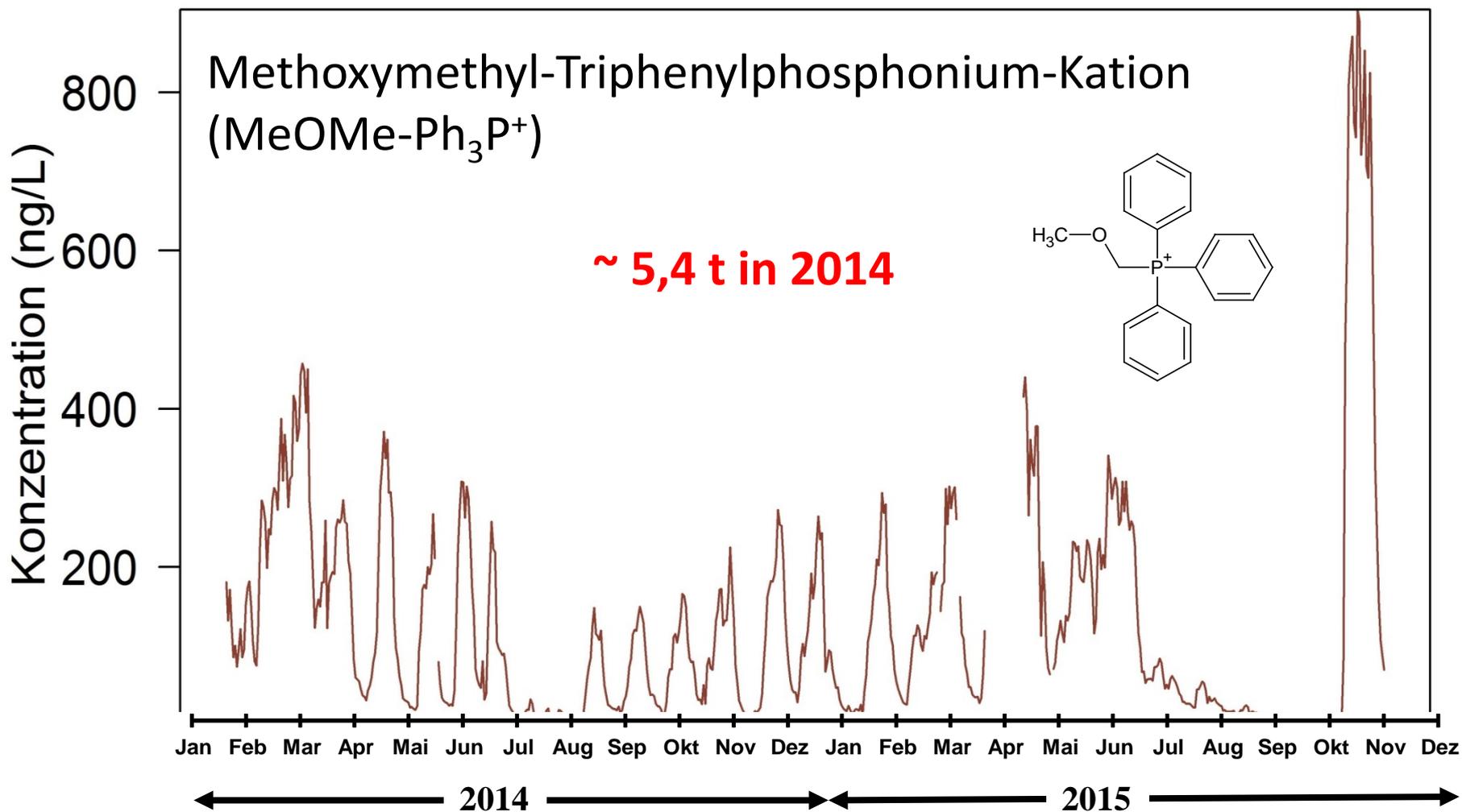


- a) Wittig-Reaktion: Synthese von Vitamin A, β -Karotin, ...
- b) aber auch als Phasentransferkatalysator

Belastung im Rhein/Koblenz mit MeOMe-Ph₃P⁺ Analyse von Tagesmischproben

Nov. 2015

0,8-0,9 µg/L über
10 Tage in Koblenz



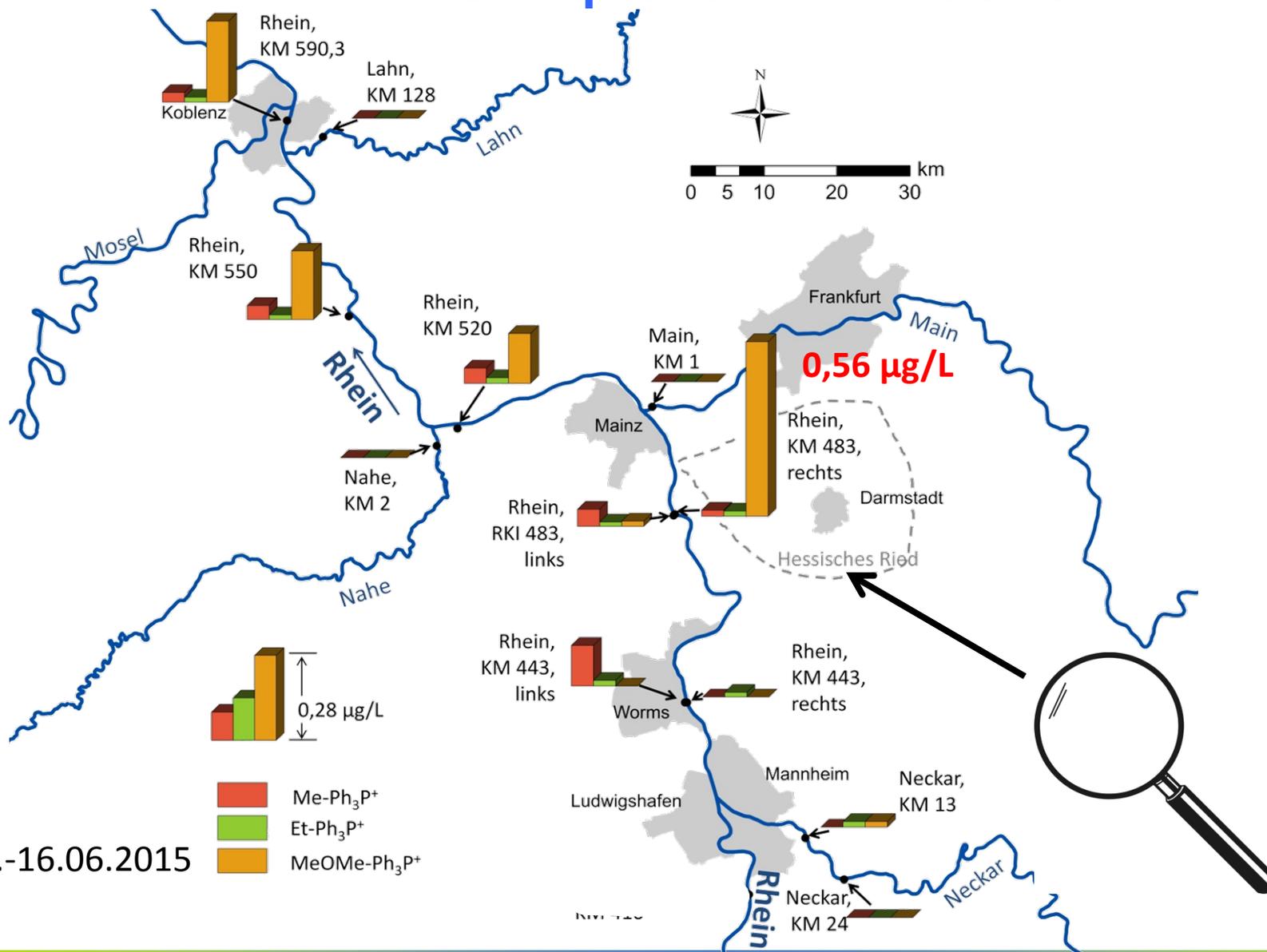
Wo sind die Eintragsquellen der QPV?

Kommunale Kläranlagen	Proben-nahmetag	Me-Ph ₃ P ⁺	MeOMe-Ph ₃ P ⁺	Et-Ph ₃ P ⁺	Carbama-zepin
LOQ (µg/L)		0.015	0.01	0.01	0.020
320,000 PE	2015/04/23	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.3
275,000 PE	2015/04/22	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,0
	2015/08/03	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.b.
80,000 PE	2015/06/17	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,1
30,000 PE	2015/04/22	0.70	<LOQ	<LOQ	0.50
	2015/07/29	<LOQ	<LOQ	<LOQ	n.b.

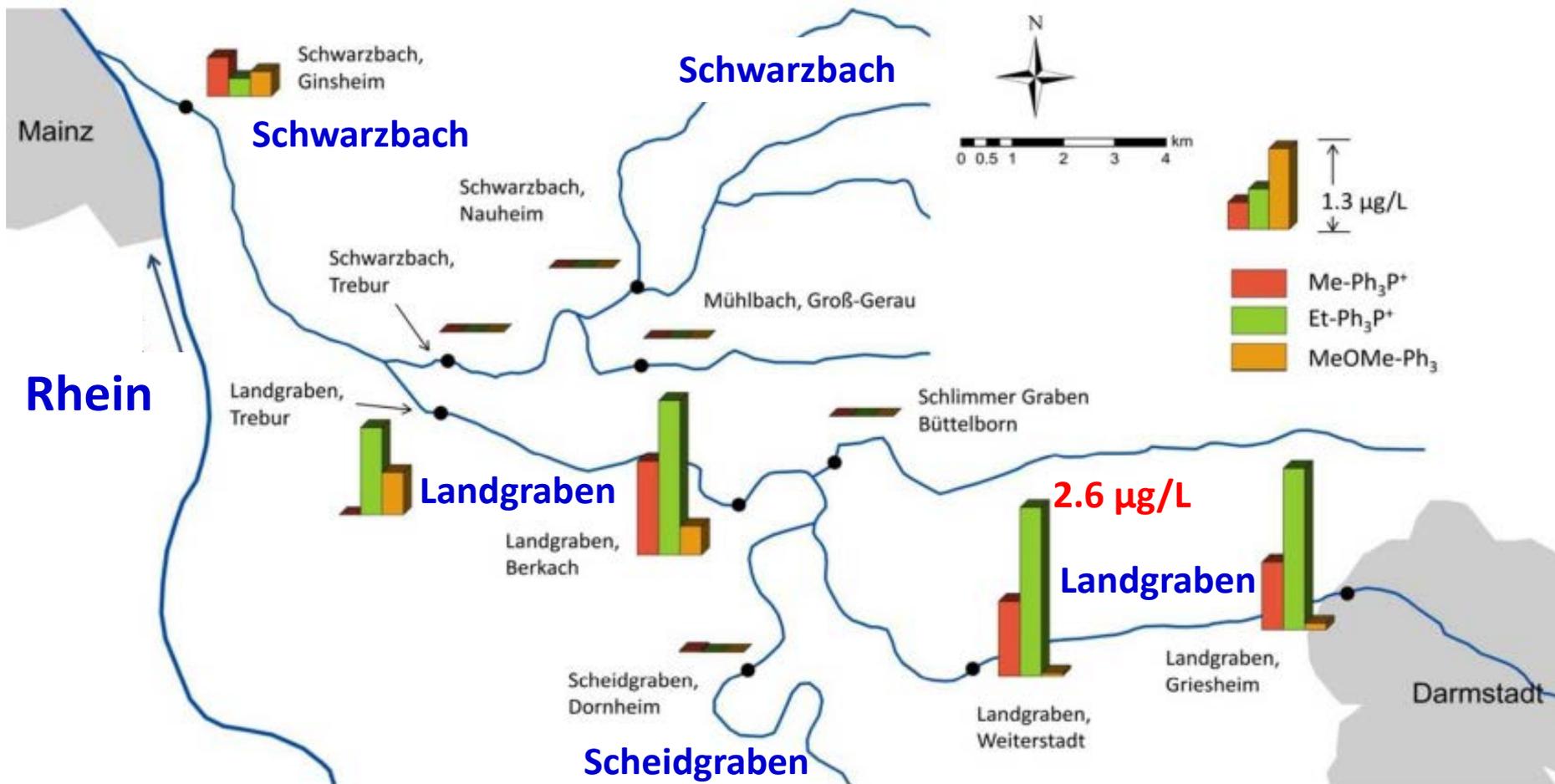
n.b. : nicht bestimmt

Kein Nachweis von QPV in 20 weiteren (europäischen) kommunalen Kläranlagen

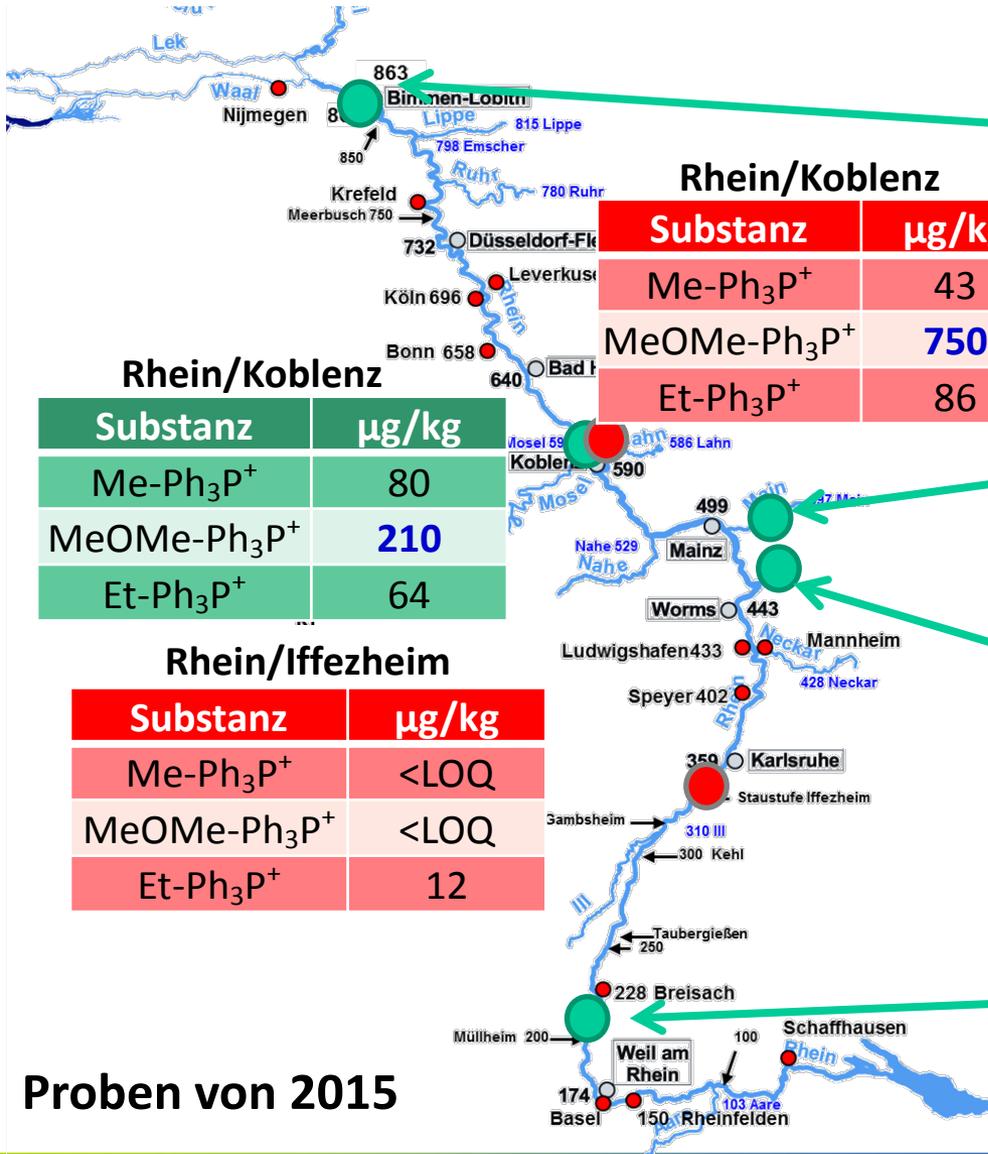
Nachweis und Eintragsquellen von QPV Stichproben – 14.-16.6.15



Nachweis und Emission von QPV im Hessischen Ried – Stichproben 14.-16.6.15



Sedimente / Schwwebstoffe



Rhein/Bimmen-Lobith

Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	19
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	68
Et-Ph ₃ P ⁺	19

Main/Bischofsheim

Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	<LOQ
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	<LOQ
Et-Ph ₃ P ⁺	<LOQ

Landgraben/Trebur

Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	560
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	1200
Et-Ph ₃ P ⁺	190

Rhein/Breisach

Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	<LOQ
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	<LOQ
Et-Ph ₃ P ⁺	85

Rhein/Koblenz

Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	43
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	750
Et-Ph ₃ P ⁺	86

Rhein/Koblenz

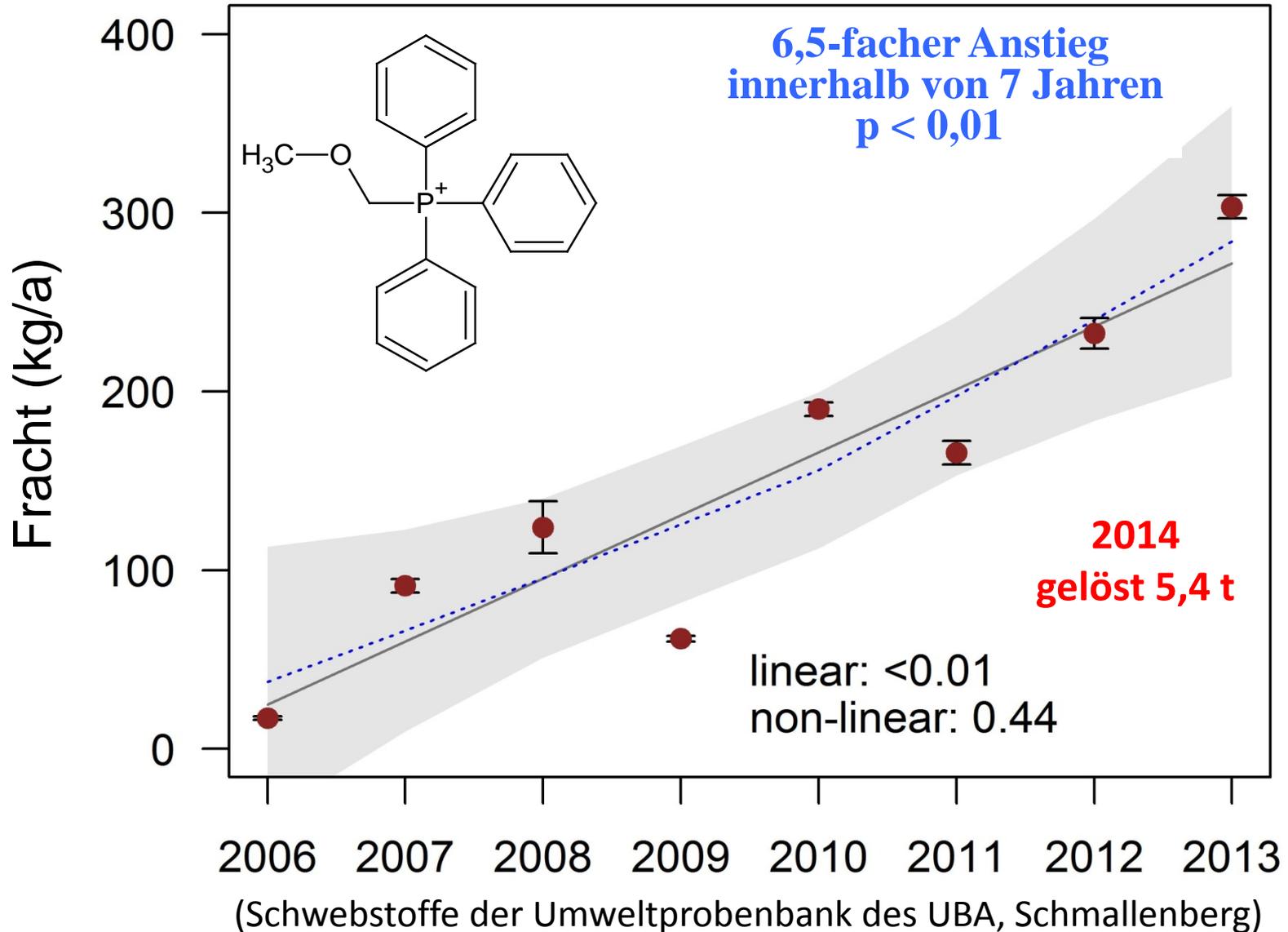
Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	80
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	210
Et-Ph ₃ P ⁺	64

Rhein/Iffezheim

Substanz	µg/kg
Me-Ph ₃ P ⁺	<LOQ
MeOMe-Ph ₃ P ⁺	<LOQ
Et-Ph ₃ P ⁺	12

Proben von 2015

Zeitreihen von QPV in Schwebstoffen bei Koblenz



- Non-Target-Analytik ermöglicht die **Identifizierung der Eintragsquellen** von Spurenstoffen (Oberflächengewässer, Grund- und Trinkwasser).
- Non-Target-Analytik liefert eine Datenbank zur **retrospektiven Identifizierung** und **Quantifizierung unbekannter Substanzen/TPs**
- **Quartäre Triphenylphosphoniumverbindungen (QPV)** wurden als anthropogene Stoffe in der aquatischen Umwelt identifiziert. Konzentrationen von bis zu 2,4 µg/L (gelöst) bzw. 1,2 mg/kg (sorbiert) wurden im Hessischen Ried gemessen.
- Der **Vulkanisationsbeschleuniger o-Tolylbiguanid** wurde in der Horloff aufgrund der erstellten Non-target-Datenbank identifiziert. Konzentrationsspitzen von 2 µg/L wurden gemessen.
- Die Non-Target-Analytik zeigt, dass **in kommunalen Kläranlagen viele neue Transformationsprodukte (TPs)** gebildet werden (ca. 50% der emittierten Stoffe)

Eine umfassende (öko)toxikologische Bewertung aller vorkommenden Stoffe/TPs erscheint utopisch, aber der Mensch braucht Herausforderungen!

Dank

- Finanzierung: BMBF/Water JPI, BMUB, BMVI
- Arbeitsgruppe
- ... Ihnen für ihre Aufmerksamkeit

