



Langenau, 10. September 2019

Auftraggeber

**Gemeinde Großwallstadt
Hauptstraße 23
63868 Großwallstadt**

**Büro für Hydrogeologie und Umwelt GmbH
Europastraße 11
35394 Gießen**

Auftragsforschungsprojekt:

**Sicherung der TwVersorgung der Gemeinde
Großwallstadt - Untersuchung Wasserproben
mittels Suspect- bzw. Non-Target-Screening**

**Auftrags-Nr. 107378
Nachuntersuchungen zu
Kontaminationen bei der Probenahme**

Kurzbericht zur Nachuntersuchung

**Dr. Tobias Bader
Marina Bensch
Dr. Wolfgang Schulz**

Zweckverband Landeswasserversorgung
Am Spitzigen Berg 1
89129 Langenau

1 Ergebnisse der Nachuntersuchung

Insgesamt wurden im Projekt vier Teile bearbeitet:

Tab. 1: Übersicht Teilprojekte

#	LIMS-Nr.	Anzahl Proben
1	98640	11
2	100533	2
3	103105	6
4	107378	6

Die Auswertung der Teile 1 - 3 mit einer Beschreibung der Methodik sind im Abschlussbericht von 21.01.2019 dargestellt und beschrieben.

Das Non-Target Screening stellt aus unserer Sicht eine Untersuchungsmethode mit erheblichem Potential besonders im Altlastenbereich dar^{1,2}. Die Methode wurde u. a. bereits zum Nachweis von natürlichem Abbau (Natural Attenuation) eingesetzt³. Im Gegensatz zur Anwendung der Non-Target-Analytik im Bereich der Trinkwasserversorgung, gibt es im Altlastenbereich noch relativ wenig Erfahrungen hinsichtlich Kontamination bei der Probenahme und Maßnahmen zu deren Vermeidung bzw. Kontrolle. Systematische Untersuchungen (bzgl. Kontaminationen) mittels Anwendung des Non-Target-Screening bei Fragestellungen in der Altlastenbearbeitung liegen bisher nicht vor. Man muss sich bewusst sein, dass vor Ort kaum die idealen Bedingungen („Laborbedingungen“) erreichbar sind.

Zur besseren Einschätzung der in den Teilen 1 - 3 erhaltenen Ergebnisse, wurden im Teil 4 gezielte Untersuchungen zu möglichen Beeinflussungen der Proben beim Einsatz des erforderlichen Probenahme-Equipments durchgeführt. Dabei sind unter Beeinflussungen der Probe der Eintrag von Substanzen infolge des Kontakts mit Geräten (z. B. Pumpe), Schlauchleitungen (z. B. Steigleitung) und Probenahmegefäßen oder der Verlust von Substanzen durch Adsorption an Materialoberflächen bzw. Diffusion in Kunststoffschläuchen und Verflüchtigung zu verstehen. Bei den möglichen Beeinflussungen der Probe darf der Mensch als derjenige, der mit den Geräten umgeht, nicht außer Acht gelassen werden.

¹ W. Schulz: Non Target Screening mit LC-HRMS – neue Möglichkeiten in der Erkundung von Grundwasserkontaminationen; Vortrag bei Zukunftsthemen in Boden-, Grundwasser- und Altlastensanierung, Fortbildungsverband Boden und Altlasten Baden-Württemberg, 2017

² W. Schulz: Non-Target-Screening in der Altlastenbearbeitung, Altlasten und Schadensfälle Neue Entwicklungen; Fortbildung Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie 2017

³ S. Kons: Entwicklung und Anwendung des vergleichenden Non-Target-Screenings mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie zum Nachweis von Natural Attenuation, Masterarbeit Universität Münster, 2015

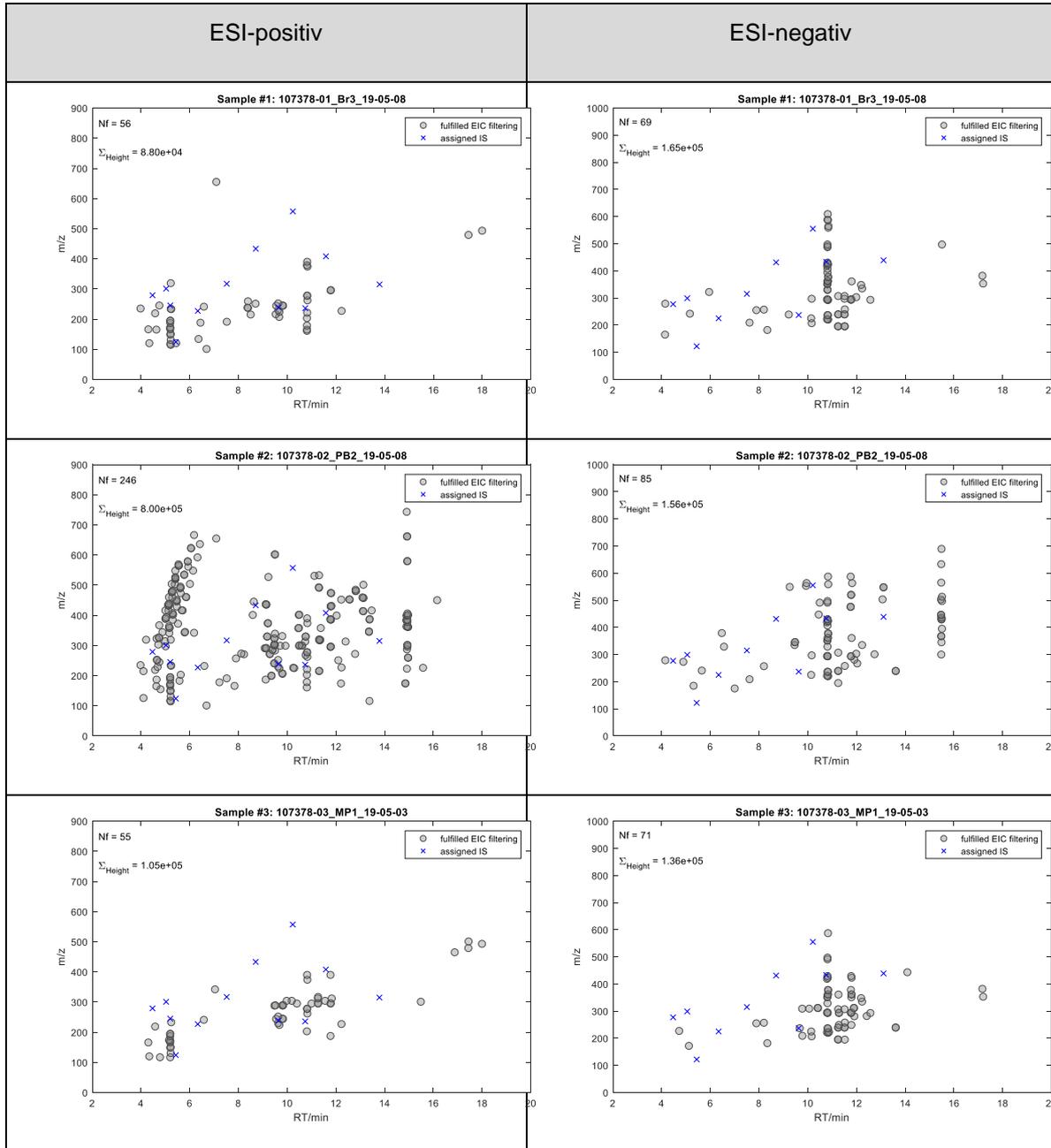
Vom Büro für Hydrogeologie und Umwelt GmbH wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Proben bereitgestellt. Hierbei handelt es sich um zwei „reale Proben“ zum einen genommen über einen Zapfhahn und zum andern eine Grundwasserprobe mit Pumpe und Steigleitung und um vier Proben von Trinkwasser in Kontakt mit unterschiedlichen Geräten und Materialien der Probenahme.

Tab. 2: Übersicht Proben im Teilprojekt 4 (107378)

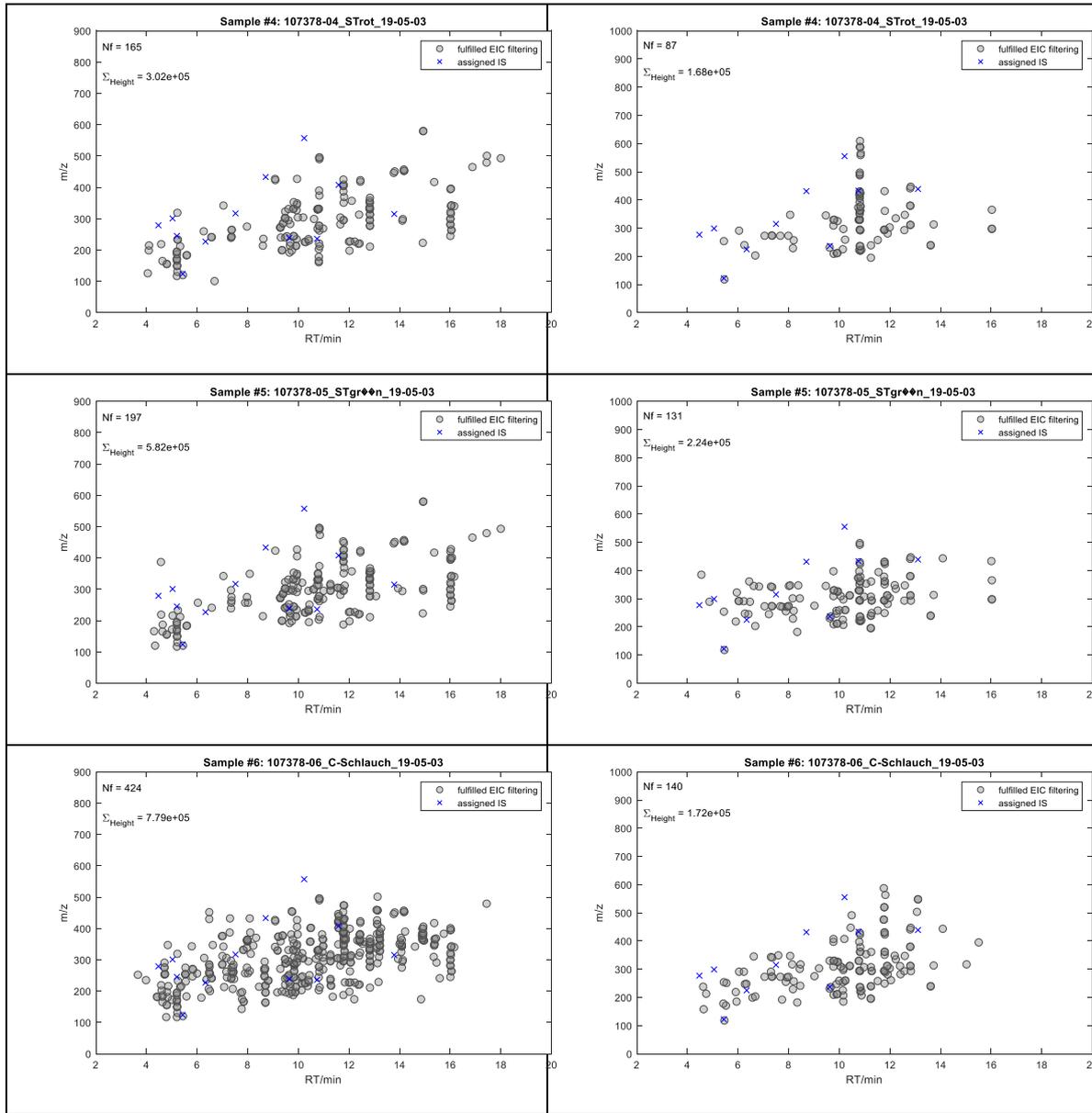
Bezeichnung	Beschreibung
a. Reale Proben	
Br. III	Brunnen (für Notversorgung bzw. das Befüllen des Freibades verwendet, ansonsten außer Betrieb) Probenahme aus Zapfhahn, Brunnen war vor Probenahme ca. 0,5 h in Betrieb.
PB 2	GWM, Probenahme mit Agoratec-Pumpe und Steigleitungen für Grundfos MP1 (rot und grün).
b. Proben zur Untersuchung des Probenahme-Equipments	
MP1	Trinkwasser direkt aus Hahn bei Büro HG durch MP 1 („0-Probe“).
St rot	Anschluss der Steigleitung rot (für Grundfos MP 1) an den Trinkwasserhahn bei Büro HG. <u>Vermutung</u> : Steigleitung evtl. schwach belastet, da Einsatz in kontaminierten Bereichen.
St grün	Anschluss der Steigleitung grün (für Grundfos MP 1) an den Trinkwasserhahn bei Büro HG. <u>Vermutung</u> : Steigleitung nicht belastet.
C-Schlauch	Anschluss des Probenahme-Schlauchs (für Grundfos SQ-Pumpe) an den Trinkwasserhahn bei Büro HG.

Die Messung der Proben und Auswertung der Daten erfolgte entsprechend der im Abschlussbericht vom 21.01.2019 beschriebenen Methodik. Die erhaltenen Retentionszeit-Masse-Scatterplots der Proben sind in Tabelle 3 für den positiven (ESI+) und negativen (ESI-) Ionisationsmodus gegenübergestellt. Die eingezeichneten blauen Kreuze stellen die isotoopenmarkierten interne Standards als Kontrolle der Messung dar.

Tab. 3: Zusammenstellung der Masse-Retentionszeit-Scatterplots



Zweckverband Landeswasserversorgung



Vergleicht man die beiden Realproben sowohl im ESI(+) als auch im ESI(-)-Ionisationsmodus, so sind Unterschiede der Proben deutlich zu erkennen. Auffällig ist bei der Probe PB 2 im ESI(+)-Messmodus das Auftreten von mehreren regelmäßig aneinander gereihten Ketten von Features im vorderen Retentionszeitbereich (ca. 4 - 6 min). Diese sog. homologen Reihen weisen beispielsweise auf bestimmte Oligomere von Kunststoffen, Weichmachern oder Ölen hin. Zur Interpretation und Einschätzung des Ergebnisses sind in erster Linie die Begleitinformationen zur Probenahme wichtig. Bei der Probenahmestelle Br. III handelt es sich um eine fest eingebaute Pumpe, die ausschließlich dieses Brunnenwasser fördert, wodurch eine Art Gleichgewicht vorliegt. Zudem wurde vor Probenahme das Brunnen- und Leitungsvolumen ausgetauscht und somit das gesamte System gespült. Es kann somit von einer durch die Probenahme gering beeinträchtigten Probe ausgegangen werden.

Bei der Grundwasserprobe PB 2 erfolgte die Probenahme mit einer Pumpe und entsprechender Steigleitung. An diesem Beispiel wird deutlich, dass bei der Non-Target-Analytik die Aussagekraft einer einzelnen Probe sehr stark von den Begleitinformationen zur Probenahme abhängt. Die Vergleichsmessungen der Steigleitung „rot“ und „grün“ (s. Tabelle 3) zeigen die Auffälligkeiten der Probe PB 2 nicht und können deshalb als Kontaminationsquelle ausgeschlossen werden. Für die verwendete Pumpe liegen keine vergleichbaren Daten vor. Es kann daher nicht eindeutig festgestellt werden, ob die Auffälligkeit in PB 2 durch die Probenahme (Agoratec-Pumpe und Steigleitungen) eingetragen wurde oder tatsächlich in der Probe vorliegt. Um diesen Aspekt zu klären, müssten ebenfalls Blindwertversuche mit der entsprechenden Agoratec-Pumpe (+ Steigleitungen) durchgeführt werden.

Zur Verdeutlichung der möglichen Beeinflussung der Wasserprobe durch den Kontakt mit den einzelnen Gerätschaften zur Probenahme wurden vom Büro für Hydrogeologie und Umwelt GmbH einige Modellprobenahmen durchgeführt (s. Tabelle 2). Der Bezugspunkt für die Vergleiche ist die Probe mit der Bezeichnung MP1, bei der Trinkwasser über die MP1 Pumpe geleitet wurde. Im Retentionszeit-Masse-Scatterplot der ESI(+)-Ionisation sind drei Feature-Gruppen in den Retentionszeitbereichen 4 - 6 min, 9 - 12 min und 16 - 19 min zu erkennen mit einer Featuregesamtzahl $N_f = 55$ und einer Summe der Signalintensitäten $\Sigma H = 1,05 \cdot 10^5$. Zur Ermittlung des Einflusses der Steigleitung wurde für die Probenahme die „rote“ bzw. „grüne“ Leitung zwischengeschaltet. Für beide Ionisationsmodi ist eine Zunahme der Featurezahl N_f und der Summe der Signalintensitäten ΣH in der Reihenfolge Probe MP1, Steigleitung „rot“ und Steigleitung „grün“ zu erkennen (s. Tabelle 3).

Eine genauere Betrachtung der Veränderung der Retentionszeit-Masse-Scatterplots kann über den „Prozessvergleich“ durchgeführt werden (vgl. Abschlussbericht vom 21.01.2019). Diese sind in Tabelle 4 für beide Ionisationsmodi zusammengestellt.

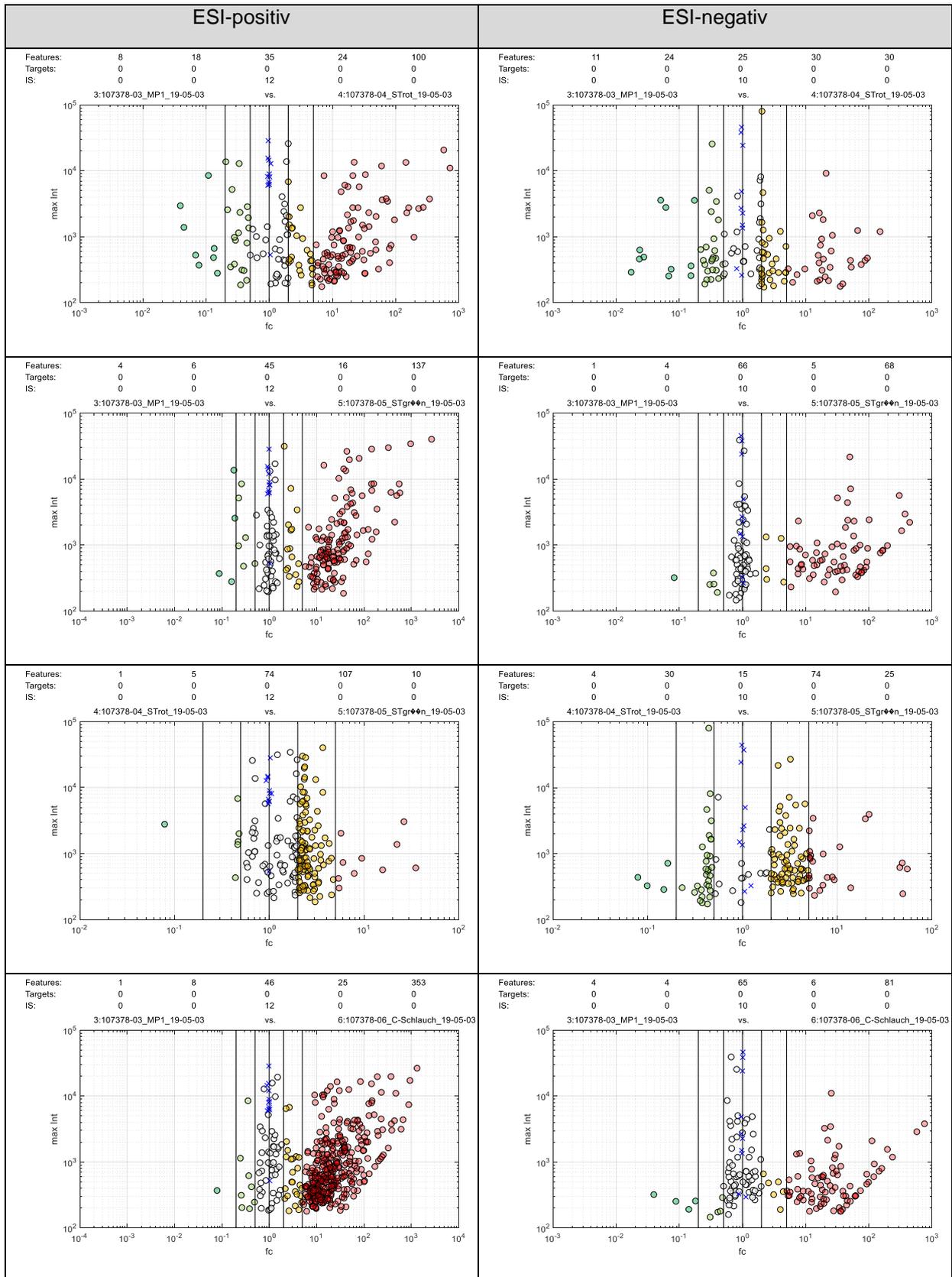
In dieser Prozessbeschreibung sind die Intensitätsveränderungen der detektierten Features zwischen den beiden Proben in Abhängigkeit der höchsten Signalintensität des Features dargestellt. Hierbei bedeuten:

- grüne Punkte Elimination
- hellgrüne Punkte Reduktion
- weiße Punkte Konstant
- gelbe Punkte Erhöhung
- rote Punkte Bildung

Der „Prozessvergleich“ zwischen Probe MP1 und roter bzw. grüner Steigleitung zeigt eine deutliche Anzahl von roten Punkten (100 bzw. 137). Dies bedeutet, dass allein durch den Kontakt der Wasserprobe mit dem Material der Steigleitung zusätzlich Komponenten in die Wasserprobe gelangen. Ursache hierfür kann eine Kontamination der Innenoberfläche durch die Nutzung an unterschiedlich stark belasteten Messstellen sein. Die standardmäßig durchgeführte Reinigung zwischen den Probenahmen kann dies deutlich reduzieren, ist aber trotz noch so großer Sorgfalt keine Gewähr für eine vollständige Entfernung der Oberflächenkontamination (nicht mehr detektierbar). Dies liegt auch daran, dass Substanzen in das Material diffundieren können und dadurch zur Entfernung längere Spülzeiten erforderlich sind. Auch neue Materialien können anfangs vermehrt Substanzen an die Wasserprobe abgeben. Anhand der Informationen zu dem Gebrauch der Materialien sollte die „rote“ Steigleitung aufgrund des Einsatzes im kontaminierten Bereich eher belastet sein als die „grüne“ Steigleitung. Der Vergleich der Retentionszeit-Masse-Scatterplots tendiert aber eher zu einer Belastung der grünen Steigleitung. Dies verdeutlicht die Schwierigkeit beim Einschätzen der Kontamination von Materialien vor allem im Gelände.

Führt man den „Prozessvergleich“ zwischen der „roten“ und „grünen“ Steigleitung durch (s. Tabelle 4) so sind sehr wenig rote bzw. grüne Punkte bei beiden Ionisationsmodi zu erkennen (ESI+ 11 von 197; ESI- 29 von 148). Dies bedeutet, dass die Retentionszeit-Masse-Scatterplots der beiden Proben sehr gut übereinstimmen und sich lediglich in der Intensität der Feature unterscheiden. Eine mögliche Ursache hierfür kann eine längere Einsatzzeit der roten Steigleitung verglichen mit der grünen sein wodurch Materialverunreinigungen stärker zwischenzeitlich ausgewaschen wurden. Zudem zeigt dieser Vergleich die Reproduzierbarkeit der Messung und der Feature-Detektion.

Tab. 4: Ausgewählte Prozessvergleiche



Der Einfluss des Schlauchmaterials bei Anschluss des C-Schlauchs an die Trinkwasserleitung ist deutlich im Retentionszeit-Masse-Scatterplot (s. Tabelle 3) zu erkennen (C-Schlauch Nf = 424; $\Sigma H = 7,79 \cdot 10^5$ gegenüber Probe MP1 Nf = 55; $\Sigma H = 1,05 \cdot 10^5$). In der „Prozessbeschreibung“ (s. Tabelle 4) wird dies noch offensichtlicher durch die große Anzahl an roten Punkten bei beiden Ionisationsmodi. Dieser C-Schlauch besteht vermutlich aus synthetischem EPDM-Kautschuk (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) und Polyester Gewebe. Kautschuk wirkt gegenüber organischen Substanzen wie ein „Schwamm“ und gibt die Stoffe meist diffusionskontrolliert wieder an das Kontaktmedium ab.

Diese mittels Non-Target-Analytik durchgeführten Untersuchungen zur Beeinflussung der Wasserproben durch das eingesetzte Probenahme-Equipment machen deutlich, dass sehr viele Faktoren zu einer Beeinflussung beitragen können. In der gesamten Betrachtung darf die Empfindlichkeit des Messsystems nicht außer Acht gelassen werden. So können noch geringste Spuren (Detektionsgrenzen bis in den unteren ng/L-Bereich) nachgewiesen werden, die in diesem Konzentrationsbereich bei vielen Fragestellungen im Altlastenbereich nicht relevant sind. Andererseits können detektierte Spurenstoffe Hilfestellung bei der Suche nach möglichen Quellen bzw. Verursacher von Altlasten geben.

Fazit

Aus diesen ersten durchgeführten Grundlagenuntersuchungen zu Einflüssen auf das Ergebnis der Non-Target-Analytik bei der Probenahme im Altlastenbereich, können folgende erste Schlussfolgerungen gezogen werden:

- **Maßnahmen zur Vermeidung und Erkennung von Kontaminationen**

Die Historie des verwendeten Equipments zur Probenahme ist detaillierter zu dokumentieren. Dies ermöglicht bei späteren Auswertungen Auffälligkeiten oder nicht plausible Ergebnisse besser einzuschätzen. Zur Beschreibung des „spurenanalytischen Zustands“ der Pumpen und Schlauchmaterialien sind geeignete Blindwertproben zu nehmen. Diese Feldblindproben erlauben den möglichen Einfluss auf die Probe abzuschätzen. Beispielsweise könnte Labor-Reinstwasser aus Kanistern mit demselben Equipment (Pumpe + Steigleitung) gefördert werden. Beim Klarpumpen eines Pegels sollte zu Beginn und vor der Probenahme ein Blindwert entnommen werden. Beim Vergleich mehrerer Proben bietet es sich außerdem an, diese mit demselben Probenahme-Equipment zu beproben (immer ähnliche Verunreinigung).

- **Bewertung der bisherigen Ergebnisse**

Anhand der durchgeführten Untersuchungen zur Kontamination bei der Probenahme zeigt sich ein mehr oder weniger starker Einfluss. Dieser ist von vielen Parametern beispielsweise der vorangegangenen Nutzung der Materialien abhängig. Es ist davon auszugehen, dass die Proben aus den Teilprojekten 1 - 3 auch diesem Einfluss unterliegen sind und daher unterschiedliche Blindwerte auftraten (auch bedingt durch unterschiedliche Pumpen, z. B. Agoratec, MP1, SQ). Bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse aus den Teilprojekten 1 - 3 wurden durch Einbinden von Begleitinformationen versucht mögliche Blindwerte (probenahmebedingte Kontaminationen) auszublenden. Dies schließt jedoch falsch-positiv Befunde nicht aus. Zukünftig sollten bei Einsatz der Non-Target-Analytik mehr Blindwertproben (Kontrollproben) eingeplant werden.

Langenau, 10. September 2019

Dr. Tobias Bader

Dr. Wolfgang Schulz