



Vorkommen und Verteilung organischer UV-Stabilisatoren und UV-Filter in Sedimenten europäischer Flussmündungen

Christina Apel^{1,2} (christina.apel@hzg.de), Hendrik Wolschke^{1,3} (hendrik.wolschke@hzg.de),
Riccardo Massei⁴ (riccardo.massei@ufz.de), Ralf Ebinghaus¹ (ralf.ebinghaus@hzg.de)

¹ Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Institut für Küstenforschung, Abteilung für Umweltchemie, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht

² Universität Hamburg, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg

³ Leuphana Universität Lüneburg, Institut für Nachhaltige Chemie und Umweltchemie, Scharnhorststraße 1, 21335 Lüneburg

⁴ Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Abteilung Wirkungsorientierte Analytik, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Zusammenfassung

Die aktuelle Belastungssituation von Mündungssedimenten großer europäischer Flüsse mit den UV-Stabilisatoren UV 320, UV 326, UV 327 und den UV-Filtern Ethylhexylmethoxycinnamat (EHMC) und Octocrylen (OC) wurde in dieser Studie untersucht. Die höchsten Konzentrationen wurden in den Mündungen der industriell geprägten Flüsse Schelde und Rhein nachgewiesen. Mit 16,7 ng/g dw (Trockengewicht) wies der UV-Filter OC in einer Probe des Rhein-Deltas die höchste in dieser Studie gemessene Konzentration auf. OC und UV 326 konnten in allen Flussmündungen detektiert werden. UV 320 hingegen konnte lediglich in drei Proben nachgewiesen werden; eine Quantifizierung war aufgrund der geringen Mengen jedoch nicht möglich.

Einleitung

Organische UV-Stabilisatoren weisen heutzutage ein breites Anwendungsspektrum auf. In Kunststoffen, Farben und Beschichtungen tragen sie als UV Absorber zur Langlebigkeit der Produkte bei. In Kosmetikprodukten wie Sonnenschutzmitteln dienen UV-Filter dem Schutz der Haut und Haare vor UV-Strahlung und deren schädlichen Folgen für den Menschen. Eine klare Trennung zwischen UV-Stabilisator und UV-Filter ist nicht immer möglich.

Derzeit sind in der EU 27 Substanzen als UV-Filter für die Verwendung in Kosmetikartikeln zugelassen (EC, 2016). Durch Freizeitaktivitäten wie Schwimmen sowie durch Baden und das Waschen von Kleidung können UV-Filter direkt oder indirekt über Kläranlagen (Review Ramos et al., 2016) in die Umwelt gelangen. Sie wurden mehrfach in Oberflächenwasser und in Sedimenten in Konzentrationen bis in den mittleren ng/g dw-Bereich nachgewiesen (Huang et al., 2016; Kaiser et al., 2012a; Langford et al., 2015; Rodil und Moeder, 2008; Sanchez Rodriguez et al. 2015; Tsui et al. 2014; Tsui et al., 2015). Viele UV-Filter weisen in vitro eine hormonähnliche Wirkung auf (Fent et al., 2008). Für EHMC sowie einige andere UV-Filter wurde zudem eine hormonähnliche Wirkung in Fisch nachgewiesen (Fent et al., 2008; Christen et al., 2011).

Eine wichtige Klasse von UV-Stabilisatoren sind Phenol-Benzotriazole. Sie weisen größtenteils hohe Oktanol/Wasser

Verteilungskoeffizienten (mit KOWWIN 1.68 kalkulierte log KOW > 5) auf und besitzen ein großes Sorptions- und Bioakkumulationspotential. Im Labor durchgeführte Abbaustudien deuten auf eine hohe Persistenz in Sedimenten hin (Wick et al., 2016). Daten zum Vorkommen von Phenol-Benzotriazolen in Umweltmatrices sind spärlich. Weltweit wurden sie in Zu- und Abläufen sowie in Schlämmen von Kläranlagen nachgewiesen. Eine Übersicht findet sich in Ramos et al. (2016). Auch in Oberflächensedimenten von Flüssen, Seen und im küstennahen Bereich wurden sie detektiert (Langford et al., 2015, Nakata et al., 2009; Wick et al., 2016; Zhang et al., 2011). Während die Konzentrationen in küstennahen und marinen Sedimenten im unteren ng/g dw-Bereich liegen, wurden in Klärschlämmen Konzentrationen bis in den µg/g dw-Bereich gemessen.

Bisher wurden vier Phenol-Benzotriazole als SVHC (Substance of Very High Concern) eingestuft: UV 320, UV 327, UV 328 und UV 350 (ECHA, 2016). Diese Verbindungen sind als sehr persistent und sehr bioakkumulierend (vPvB) bzw. als persistent, bioakkumulierend und toxisch (PBT) und vPvB bewertet und unter REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) in die Kandidatenliste zur Zulassung aufgenommen worden.

Diese Studie untersucht das Vorkommen und Verteilungsmuster von drei häufig eingesetzten organischen UV Stabilisatoren und zwei UV-Filtern in Sedimenten der Mündungen großer europäischer Flüsse.

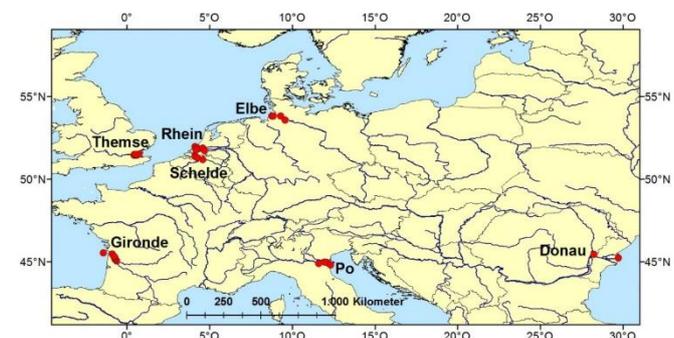


Abb. 1: Beprobte Flussmündungen

Material und Methoden

Zwischen 2013 und 2015 wurden insgesamt 31 Oberflächensedimente der Ästuare von Elbe (4 Proben), Schelde (3 Proben), Gironde (7 Proben) und Themse (6 Proben) sowie des Po- (4 Proben), Donau- (2 Proben) und Rhein-Deltas (5 Proben) genommen (Abbildung 1).

Die Aufarbeitung der Sedimentproben erfolgte adaptiert nach Sühning et al. (2015): Zuerst wurden die Proben zusammen mit wasserfreiem Natriumsulfat homogenisiert. Anschließend erfolgte eine sequentielle ASE-Extraktion (Dionex ASE 350, Thermo Scientific) mit integrierter Aufreinigung. Dafür wurden 22 ml-ASE-Zellen mit 5 g 10 % deaktiviertem Silicagel, 2 g aktiviertem Kupfer und 3-5 g trockenem Sediment befüllt. Zu allen Proben wurden 3-(4-Methylbenzyliden-d₄)-Campher, ¹³C₆-Benzophenon-3 und Triphenylphosphat-d₁₅ als interne Standards dotiert. Die Extraktion der ersten Fraktion erfolgte mit Hexan (2 Zyklen je 8 min bei 120 bar und 100 °C), die der zweiten mit Dichlormethan/Aceton (90:10). Für die zweite Fraktion wurde nach der Extraktion eine weitere Säulen-Aufreinigung (2,5 g 10 % deaktiviertes Silicagel, Elution mit Dichlormethan) durchgeführt. Nach der Volumenreduktion der Extrakte auf 150 µl wurden ¹³C-PCB-141 und ¹³C-PCB-208 als Injektionsstandards zugesetzt. Die instrumentelle Analytik erfolgte an einer GC-(EI)-MS/MS (Agilent 7010). Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zur Trocken-

massebestimmung der Proben wurde je ein Äquivalent der Proben bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Methode lagen zwischen 0,03 ng/g dw für UV 327 und 0,90 ng/g dw für OC bzw. 0,10 ng/g dw für UV 327 und 2,70 ng/g dw für OC. Die Bezeichnungen der detektierten UV-Stabilisatoren und UV-Filter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Gebräuchliche Abkürzungen, CAS-Nummer und Bezeichnung der nachgewiesenen UV-Stabilisatoren und UV-Filter.

Abkürzungen	CAS-Nummer	Bezeichnung
UV-320	3846-71-7	2-Benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphenol
UV-326	3896-11-5	2-(5-Chloro-2H-benzotriazol-2-yl)-6-(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol
UV-327	3864-99-1	2,4-di-tert-Butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl)phenol
EHMC/OMC	5466-77-3	2-Ethylhexyl 4-methoxycinnamat
OC/OCR	6197-30-4	Octocrylen

Ergebnisse und Diskussion

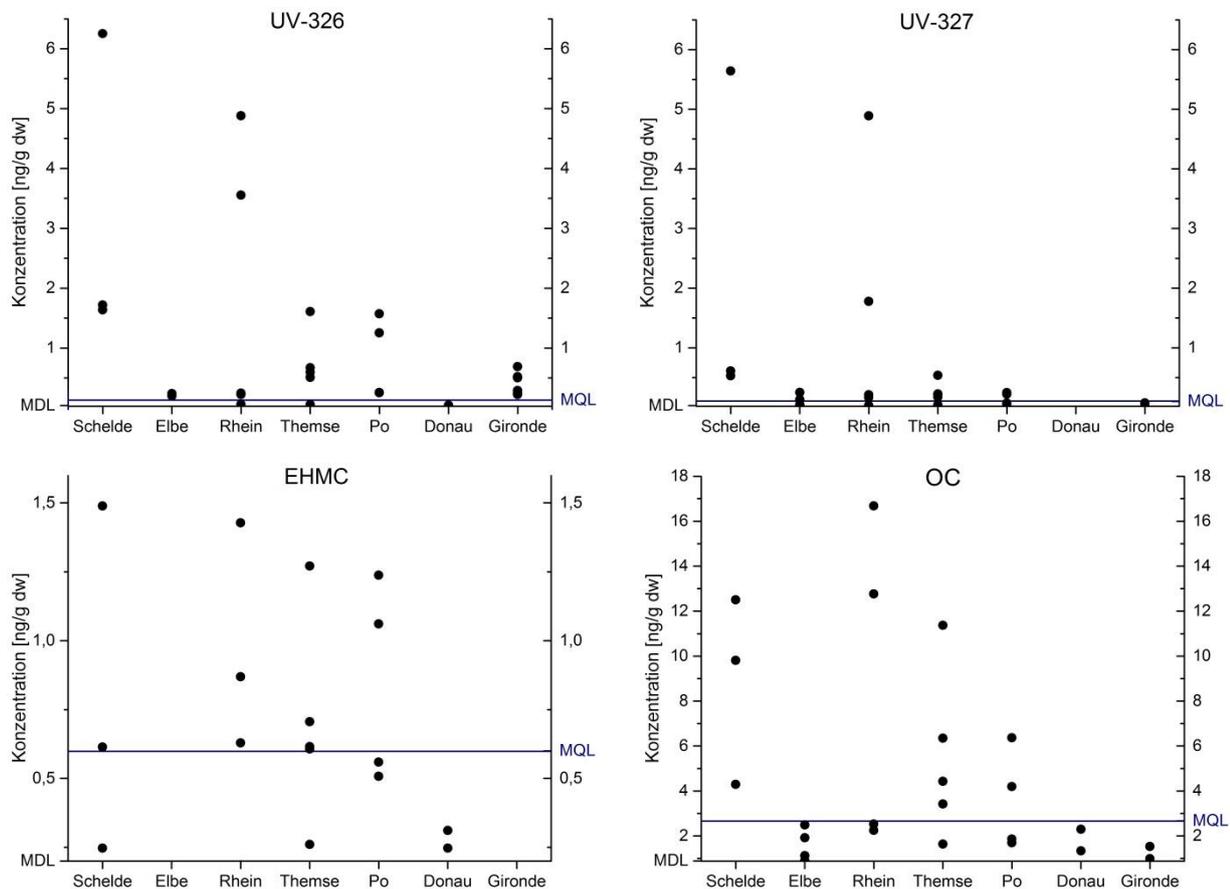


Abb. 2: Konzentrationen der UV-Stabilisatoren UV-326, UV-327, EHMC und OC in Sedimenten bezogen auf das Trockengewicht. Jeder Punkt entspricht dem Mittelwert der Doppelbestimmung an einer Probenahmestelle. MDL = Method Detection Limit; MQL = Method Quantification Limit.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 graphisch dargestellt. Sowohl UV-Stabilisatoren als auch UV-Filter akkumulieren in Sedimenten und wurden in allen Flussmündungen im unteren ng/g dw Bereich nachgewiesen. Zwischen den Flussmündungen sind deutliche Konzentrationsunterschiede zu erkennen, wobei in den industriell geprägten Flüssen Rhein und Schelde die höchsten Konzentrationen gefunden worden. Die Konzentrationen in den Mündungen von Elbe, Donau und Gironde sind für alle detektierten Substanzen geringer. Besonders überraschend ist, dass in der Donaumündung keine Substanz über der Bestimmungsgrenze lag.

UV-326 wurde in allen Flussmündungen identifiziert und quantifiziert. Sedimente aus dem Schelde-Ästuar und dem Rhein-Delta wiesen mit 6,3 ng/g dw bzw. 4,9 ng/g dw die höchsten Konzentrationen auf. Das Vorkommen und die Konzentrationen von UV 327 in den Flussmündungen ähnelten dem von UV 326 (Korrelationskoeffizient nach Pearson $r = 0,95$). Lediglich in den Proben des Donau-Deltas konnte UV 327 nicht detektiert werden. Eine hohe Korrelation im Verteilungsmuster dieser beiden Substanzen wurde auch von Wick et al. (2016) in Sedimenten deutscher Flüsse beobachtet und lässt auf gemeinsame Quellen und ein ähnliches Umweltverhalten von UV-326 und UV-327 schließen.

UV 320 (nicht dargestellt) wurde lediglich in 2 Proben des Rhein-Deltas und einer Probe des Po-Deltas detektiert. Die Konzentrationen lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,92 ng/g dw. Damit wies UV 320 deutlich geringere Konzentrationen und eine deutlich geringere Detektionsrate als UV 326 und UV 327 auf. Die gleiche Beobachtung machten auch Wick et al. (2016) in Flusssedimenten in Deutschland, Nakata et al. (2009) in Fluss- und küstennahen Sedimenten in Japan und Cantwell et al. (2015) in küstennahen Sedimentkernen in den USA. Eine Ursache könnte ein geringerer Einsatz von UV-320 als von anderen Phenol-Benzotriazolen als UV-Stabilisator sein.

Ein Vergleich mit anderen Arbeiten zeigt eine ähnliche Belastungssituation des Rhein-Deltas und des Schelde-Ästuars wie dem Oslofjord in Norwegen für UV-327 auf (Langford et al., 2015). Verglichen mit Flusssedimenten des Rheins (bis 44 ng/g dw für UV-326) und der Elbe (bis 14 ng/g dw für UV-326) wurden für alle drei UV-Stabilisatoren geringere Konzentrationen detektiert, was mit einer Verdünnung im Mündungsbereich erklärt werden kann.

Der UV Filter OC konnte in den Flussmündungen von Schelde, Rhein, Themse und Po quantifiziert und in den anderen detektiert werden. Eine Probe des Rhein-Deltas wies mit 16,7 ng/g dw die höchste in dieser Studie gemessene Konzentration auf. Auch in den anderen Flussmündungen erreichte OC höhere Konzentration als die anderen untersuchten Substanzen.

Der UV-Filter EHMC konnte weder im Elbe- noch im Gironde-Ästuar detektiert werden. In beiden Proben des Donau-Ästuars wurde EHMC detektiert, eine Quantifizierung war jedoch aufgrund der geringen Konzentrationen nicht möglich. Auch in den anderen Flussmündungen wurde EHMC nur in geringeren Konzentrationen von max. 1,5 ng/g dw nachgewiesen.

Der Konzentrationsbereich der UV-Filter lag im Oslofjord mit max. 16,4 ng/g dw für EHMC und max. 82,1 ng/g dw für OC leicht höher als in den in dieser Studie untersuchten Gebieten (Langford et al., 2015). Im Oslofjord wurde zudem EHMC als dominierender UV-Filter identifiziert und in allen Proben nachgewiesen. Huang et al. (2016) berichten ebenfalls von höheren EHMC-Konzentrationen bis 81,6 ng/g dw in Sedimenten des Perlfloss-Ästuars in China. Hier lag EHMC zudem in um den Faktor 3 höheren Konzentrationen vor als OC. Deutlich höhere Konzentrationen bis um die 500 ng/g dw wurden in küstennahen Sedimenten in Japan und Hong Kong (Tsui et al., 2015) und in Fischereihäfen in China (Huang et al., 2016) gemessen. Besonders an der Küste von Hong Kong dominierte EHMC mit Konzentrationen bis zu 447 ng/g dw im Vergleich zu OC (max. 15,6 ng/g dw). Verglichen mit diesen Gebieten in Asien sind die in dieser Studie untersuchten Gebiete geringer mit UV-Filtern belastet. Vor allem EHMC liegt in deutlich geringeren Konzentrationen vor. Als Ursache könnte ein geringerer Gebrauch von UV-Filter-haltigen Produkten wie Sonnenschutzcreme sein oder der Einsatz von anderen Substanzen. Ein direkter Vergleich der Belastungssituation zwischen Europa und Asien für mehr Substanzen könnte darüber Aufschluss geben.

Im Sediment akkumulierende Substanzen können besonders die benthische Umwelt beeinflussen. Kaiser et al. (2012b) untersuchten in vivo die Auswirkungen von OC und EHMC auf zwei Schneckenarten. Während für OC bei Sedimentkonzentrationen im Bereich von 0,6 ng/g dw bis 50 µg/g dw keine Veränderungen festgestellt werden konnten, wurde für EHMC bei beiden Schneckenarten eine Hemmung der Reproduktion beobachtet. Die NOEC (No Observed Effect Concentrations) für EHMC betragen 80 ng/gdw bzw. 2 µg/g dw. Die in dieser Studie gemessenen Konzentrationen von EHMC in Sedimenten liegen mit max. 1,5 ng/g dw deutlich unter den NOEC Werten, in anderen Gebieten (Huang et al., 2016; Tsui et al., 2015) wurden sie jedoch schon überschritten. Für Phenol-Benzotriazole liegen nach Wissen der Autoren keine toxikologischen Daten für benthische Organismen vor. Um eine aussagekräftige Bewertung der ökotoxikologischen Auswirkungen der Funde treffen zu können, sind mehr toxikologische Daten für benthische Organismen notwendig.

Literatur

Cantwell, M. G.; Sullivan, J. C.; Katz, D. R.; Burgess, R. M.; Bradford Hubeny, J. and J. King (2015). Source determination of benzotriazoles in sediment cores from two urban estuaries on the Atlantic Coast of the United States. *Mar Pollut Bull* 101 (1): 208-218.

Christen, V.; Zucchi, S. and K. Fent (2011). Effects of the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) on expression of genes involved in hormonal pathways in fathead minnows (*Pimephales promelas*) and link to vitellogenin induction and histology. *Aquat Toxicol* 102 (3-4): 167-176.

EC (2016). List of UV-Filters allowed in cosmetic products. [<http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/> (22.06.2016)]

ECHA (2016). Liste der für eine Zulassung in Frage kommenden besonders besorgniserregenden Stoffe. [<http://echa.europa.eu/de/candidate-list-table> (16.06.2016)]

Fent, K.; Kunz, P. Y. and E. Gomez (2008). UV-Filters in the Aquatic Environment Induce Hormonal Effects and Affect Fertility and Reproduction in Fish. *Chimia* 62: 368-375.

Huang, W.; Xie, Z.; Yan, W.; Mi, W. and W. Xu (2016). Occurrence and distribution of synthetic musks and organic UV-filters from riverine and coastal sediments in the Pearl River estuary of China. *Mar Pollut Bull* (Article in Press).

Kaiser, D.; Wappelhorst, O.; Oetken, M. and J. Oehlmann (2012a). Occurrence of widely used organic UV-filters in lake and river sediments. *Environ Chem* 9: 139-147.

Kaiser, D.; Sieratowicz, A.; Zielke, H.; Oetken, M.; Hollert, H. and J. Oehlmann (2012b). Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV-filters. *Environ Pollut* 163: 84-90.

Langford, K. H.; Reid, M. J.; Fjeld, E.; Oxnevad, S. and K. V. Thomas (2015). Environmental occurrence and risk of organic UV-filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environ Int* 80: 1-7.

Nakata, H.; Murata, S. and J. Filatreau (2009). Occurrence and concentrations of benzotriazole UV stabilizers in marine organisms and sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environ Sci Technol* 43: 6920-6926.

Ramos, S.; Homem, V.; Alves, A. and L. Santos (2016). A review of organic UV-filters in wastewater treatment plants. *Environ Int* 86: 24-44.

Rodil, R. and M. Moeder (2008). Development of a method for the determination of UV-filters in water samples using stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1179 (2): 81-88.

Sanchez Rodriguez, A.; Rodrigo Sanz, M. and J. R. Betancort Rodriguez (2015). Occurrence of eight UV-filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment. *Chemosphere* 131: 85-90.

Sühling, R.; Barber, J. L.; Wolschke, H.; Kötke, D. and R. Ebinghaus (2015). Fingerprint analysis of brominated flame retardants and Dechloranes in North Sea sediments. *Environ Res* 140: 569-578.

Tsui, M. M.; Leung, H. W.; Wai, T. C.; Yamashita, N.; Taniyasu, S.; Liu, W.; Lam, P. K. and M. B. Murphy (2014). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of

multiple classes of UV-filters in surface waters from different countries. *Water Res* 67: 55-65.

Tsui, M. M.; Leung, H. W.; Kwan, B. K.; Ng, K. Y.; Yamashita, N.; Taniyasu, S.; Lam, P. K. and M. B. Murphy (2015). Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV-filters in marine sediments in Hong Kong and Japan. *J Hazard Mater* 292: 180-187.

Wick, A.; Jacobs, B. und T. A. Ternes (2016). Phenol-Benzotriazole in Proben der Umweltprobenbank - Screening und Zeitreihen. Endbericht, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz.

Zhang, Z.; Ren, N.; Li, Y. F.; Kunisue, T.; Gao, D. und K. Kannan (2011). Determination of benzotriazole and benzo-phenone UV-filters in sediment and sewage sludge. *Environ Sci Technol* 45 (9): 3909-3916.