

Argentoxine in der Oder

Thomas Ternes, Michael Schlüsener,
Nina Hermes, Kevin Jewell, Julia Kleinteich,
Helmut Fischer, Jan Wiederhold, Arne Wick

33. Wasserhygienetage Bad Elster



BfG Bundesanstalt für
Gewässerkunde

Einzugsgebiet der Oder

Fläche: 124 049 km²

7 278 km² (5.9 %)

Tschechien

107 169 km² (86.4 %)

Polen

9 602 km² (7.7 %)

Deutschland

Abfluss (Q) am Pegel Hohensaaten-Finow:

MQ

522 m³/s

NM7Q (8/2022)

148 m³/s

NM7Q

1921: 112 m³/s (12. Sept.)

1922: 128 m³/s (13. Juli)

1992: 136 m³/s (21. Aug.)

2015: 134 m³/s (2. Sept.)

2018: 154 m³/s (7. Sept.)

2019: 139 m³/s (3. Aug.)



"Experten“-Wissen

Gut gemeinte Ratschläge, die das BMUV zwischen dem 12.–17. Aug. 2022 erreichten:



"Quecksilber"

"Trimethylbenzenen"

"Erhöhte Trübung durch Baggern"

"Einträge beim Betonieren"

"Exfiltration von kontaminiertem Grundwasser"

"Chlordioxid, Bleichmittel"

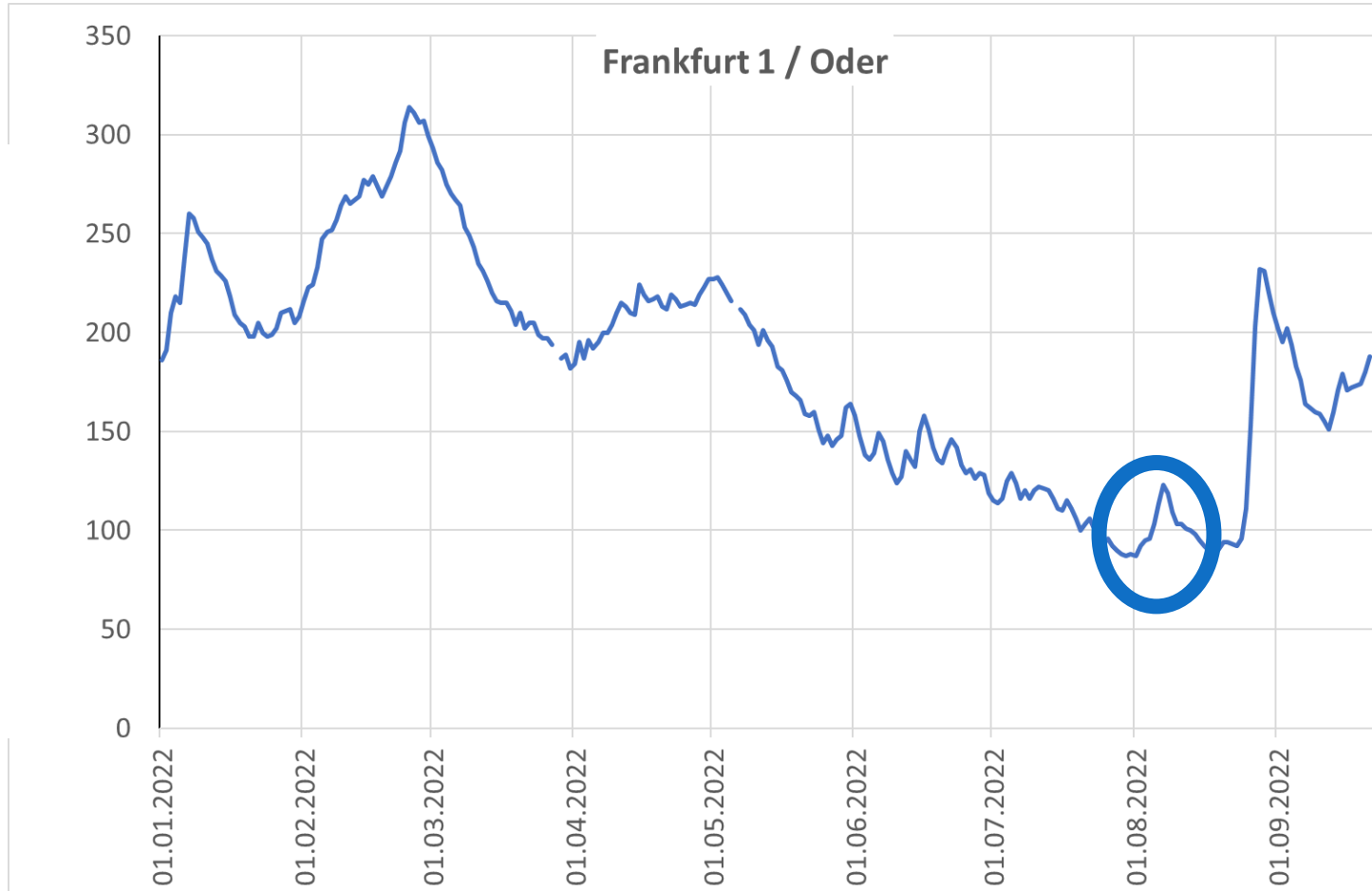
**"Industriechemikalien
(z.B. Batterieherstellung)"**

"Ammoniumgehalte"

"Algentoxine"

Wasserstände während des Ereignisses in der Oder bei Frankfurt

Tagesmittel
Wasserstand in cm



Unsere Hypothesen für die Gründe des Fischsterbens

A) Eintrag anorganischer Schadstoffe durch Bergbauaktivitäten (ICP-MS/MS)

In Polen gibt es viele Bergbauunternehmen entlang der Oder

B) Eintrag organischer Schadstoffe durch industrielle Einleitungen (GC/MS, LC/MS/MS)

Es gibt Industrien entlang der Oder (z.B. Produktion von Batterien)

C) Eintrag von Bleichmitteln/Desinfektionsmitteln (IC/MS/MS)

(e.g. ClO_2 , NaOCl)

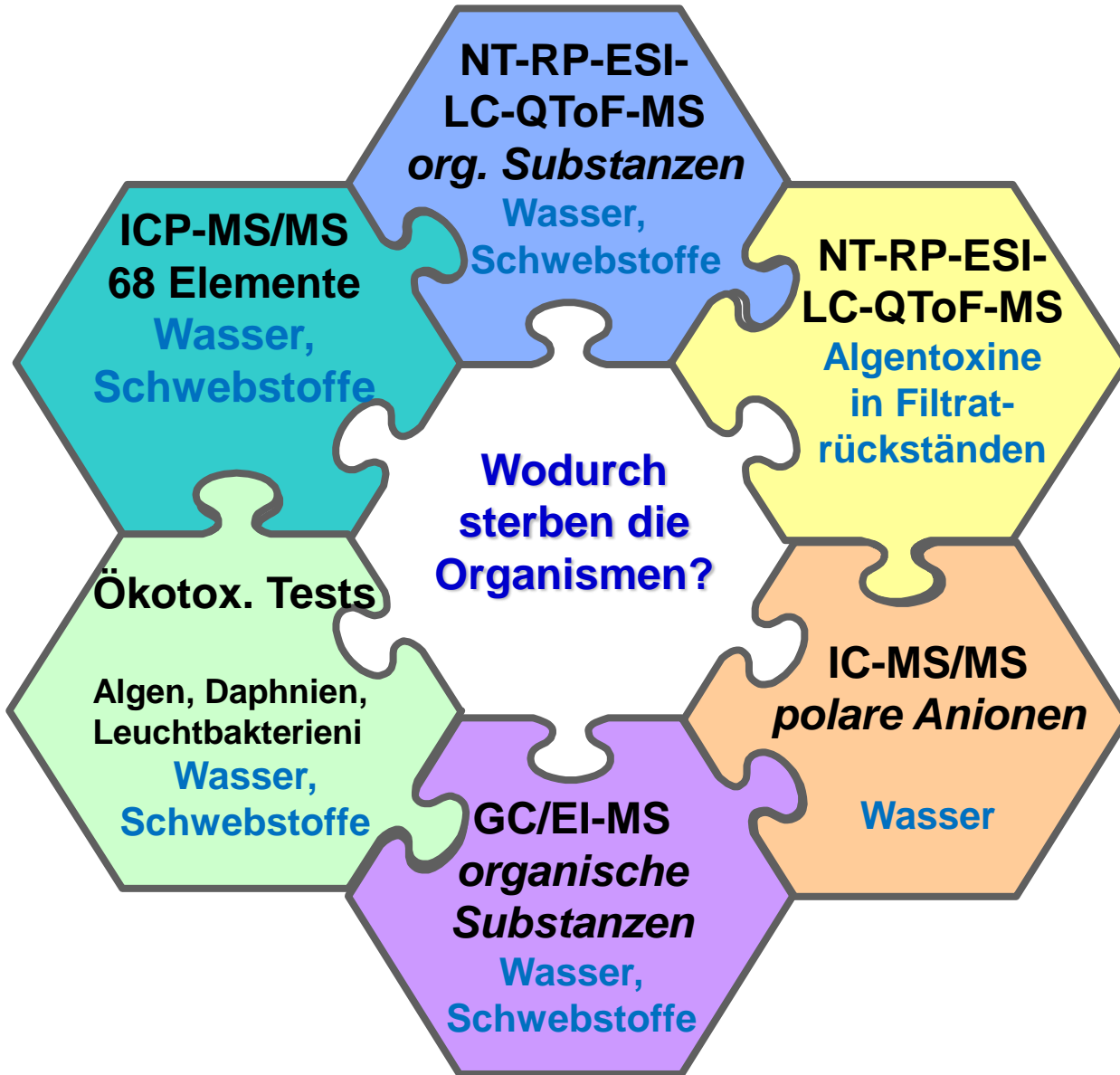
D) Erhöhte Ammoniumkonzentrationen

(z.B. durch Einträge durch die Landwirtschaft)

E) Bildung „natürlicher“ Toxine (LC/MS/MS)

(z.B. Microcystine)

**Keine Informationen und Proben aus Polen,
=> Herausforderung: Identifizierung und Interpretation**



Beprobung

Online

Monitoringstation Hohenwutzen BfG/Brandenburg

- **Wasser:** Tagesmischproben: 01.07.-6.9.22
- **Schwebstoffe:** Monatsmischproben: März-Juli 22
Wochen-/2-Wochenmischproben: 1-15.8., 16.-23.8., 24.-31.8.
- Temperatur
- Leitfähigkeit
- pH
- Chlorophyll
- Trübung
- Sauerstoff
- Nitrat
- Daphnientest

Monitoringstation Frankfurt/Oder Brandenburg

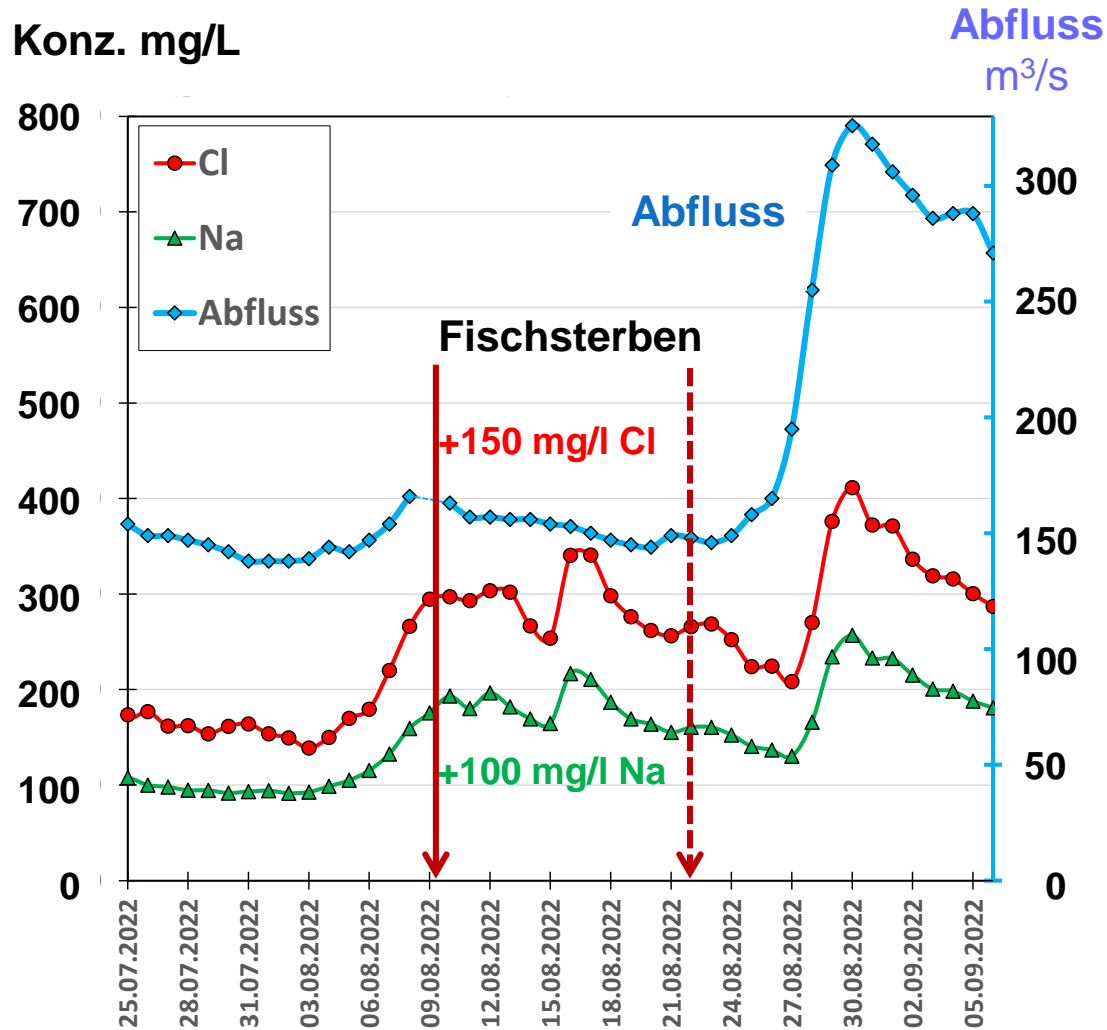
- Tagesmischproben Wasser
05.-08., 10./12./24.08.22
- Temperatur
- ...

Leitfähigkeit in $\mu\text{Si}/\text{cm}$: 1.1.-30.11.2022, online-Daten, Hohenwutzen

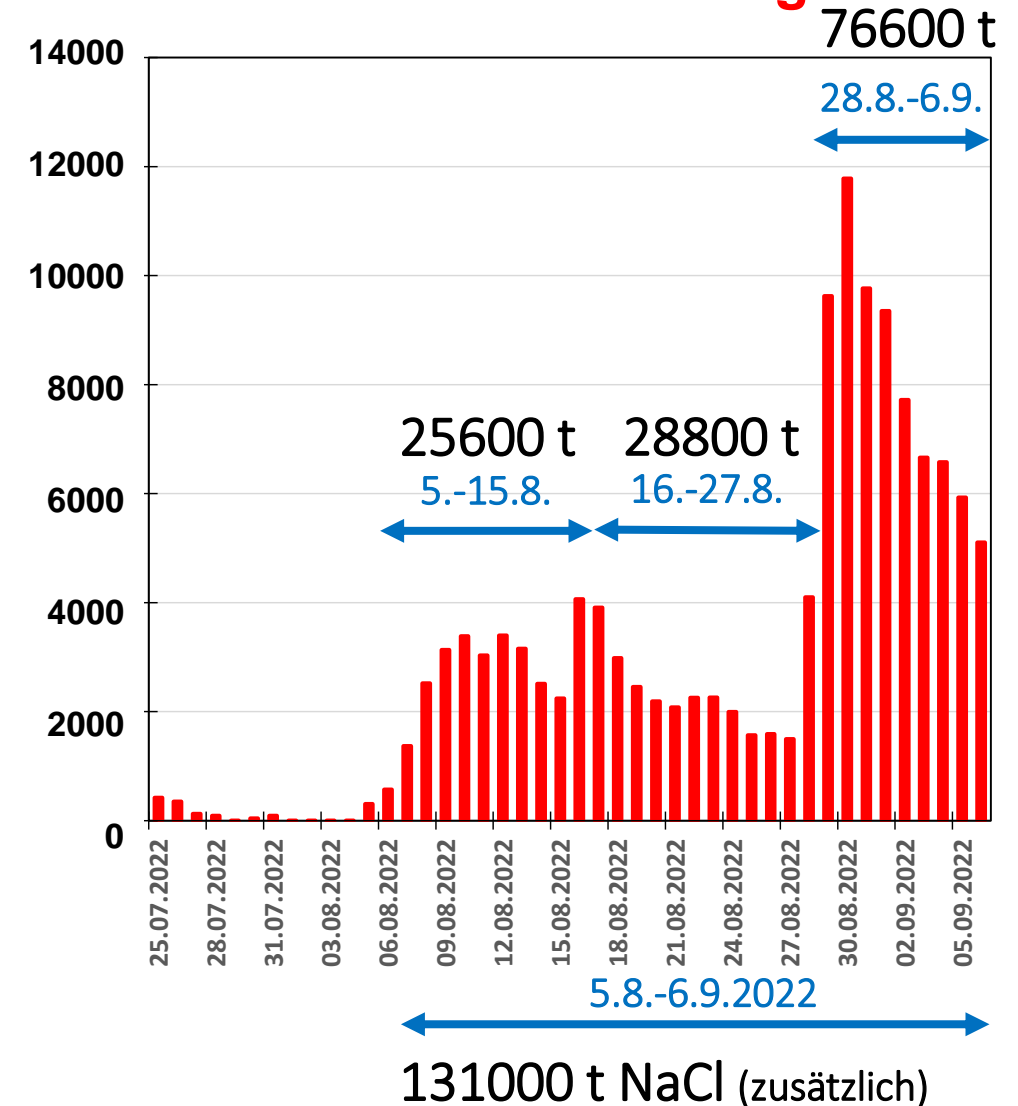


A) 69 Metalloide/Elemente mittels ICP-MS/MS quantifiziert

Anstieg Leitfähigkeit: von ca. 1000 $\mu\text{Si}/\text{cm}$ auf fast 1600 $\mu\text{Si}/\text{cm}$



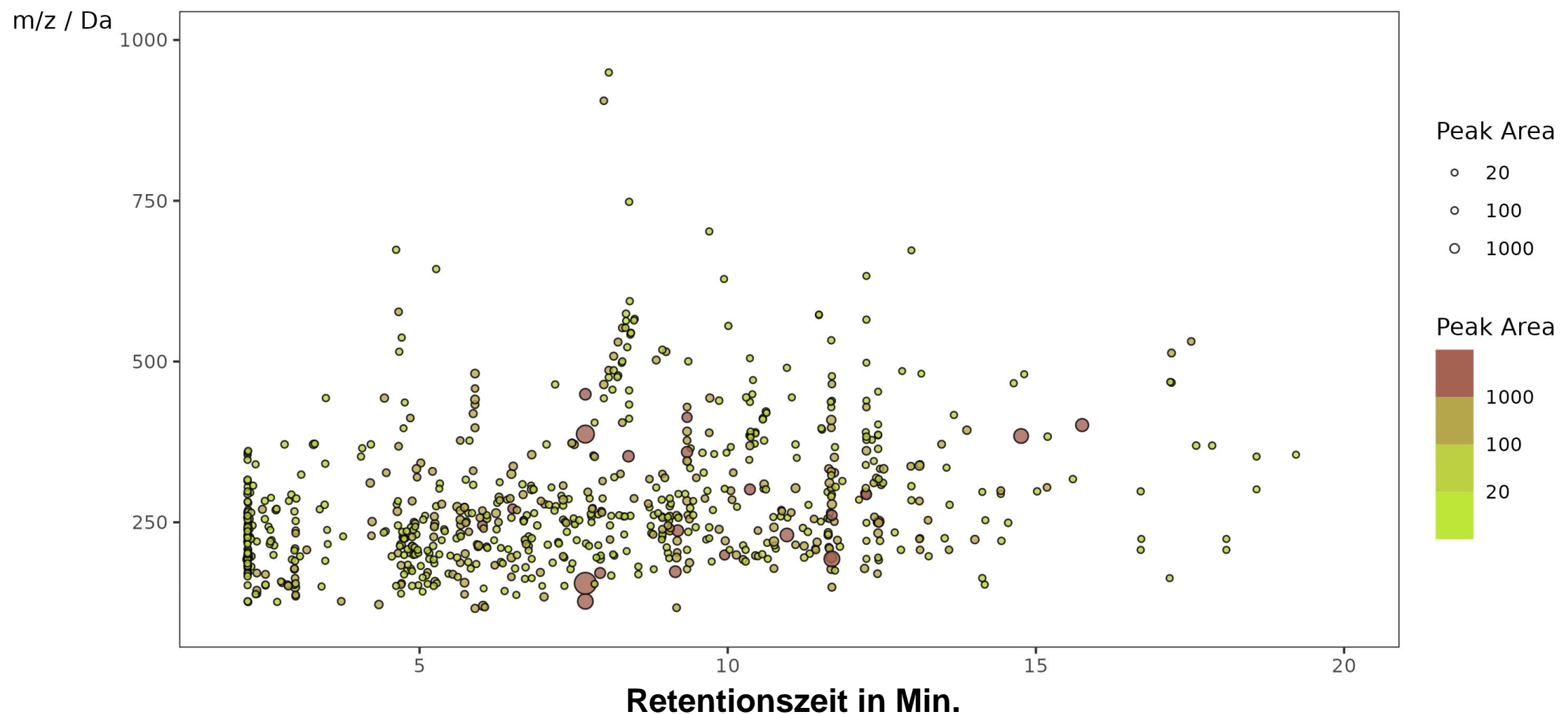
NaCl: zusätzlich ≈ 4000 t/Tag



B) Organische Schadstoffe: NTS von Oderwasser

RP-ESI-LC-QToF MS: Tagesmischproben Hohenwutzen (1.7. – 23.8.)

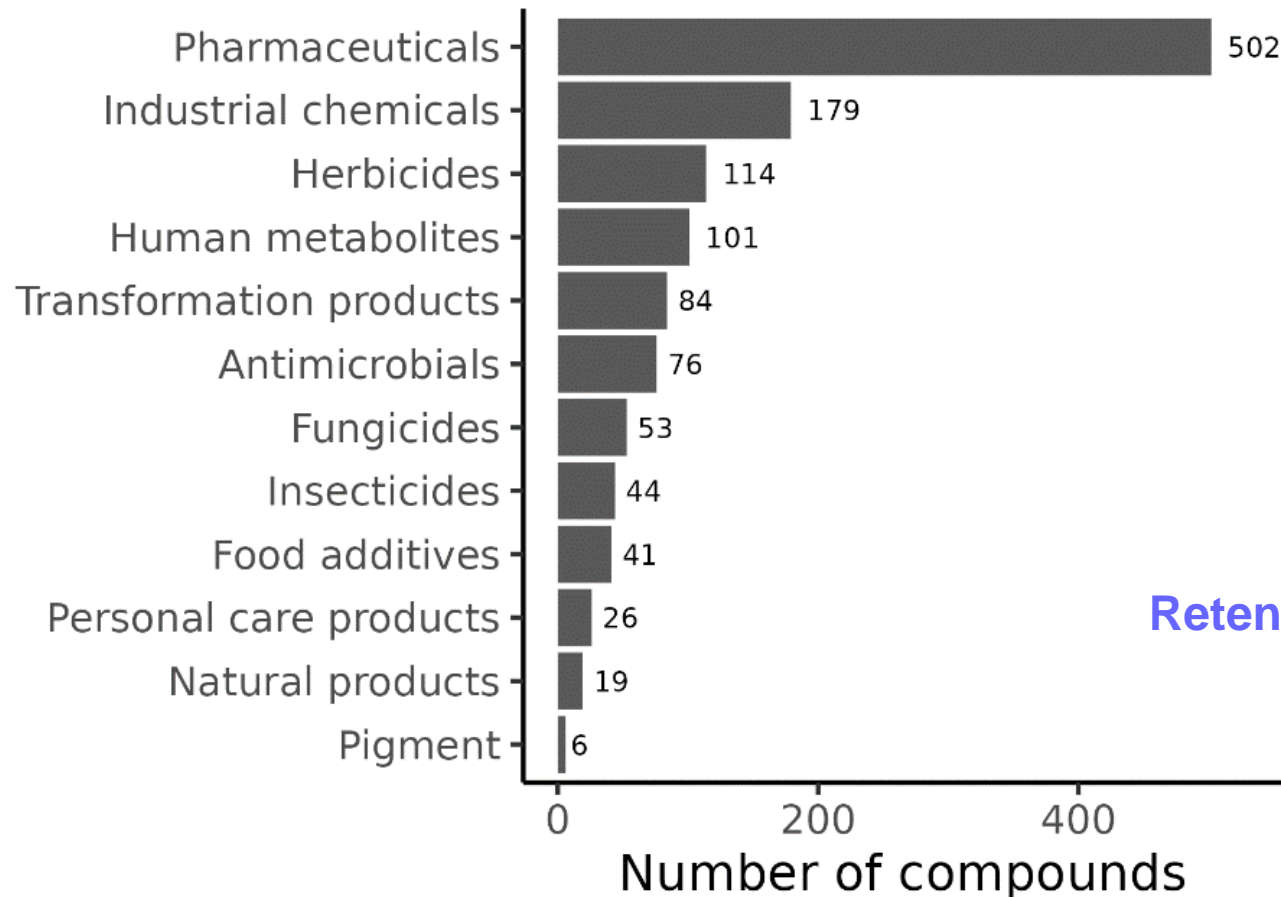
2022-07-01



HPLC: Zorbax Eclipse Plus C18 column (2 mm × 150 mm, 3.5 μm), injektion = 100 μL, Flow rate: 0.3 mL/min, A: Milli Q water + 0,1% HCOOH, B: Acetonitrile + 0,1% HCOOH, HR MS: 100-1200 Da (200 ms), 8 MS²: IDA: 30 - 1200 Da, CE (-) 25/40/50 eV (50 ms),

Annotation: suspected target screening – Spektrenbibliothek

Aktuell: 1431 Substanzen



Vergleich von m/z, Retentionszeit, MS²

- $\Delta m/z < 5$ mDa, $\Delta t_R < 2$ min
- MS² similarity score > 300 (purity)

Bekannte Substanzen werden markiert

Vergleich:

HR m/z, t_R , HR-MS¹-,

HR-MS²-Spektren erstellt mittels
10-15 Fragmentierungsenergien

Ionisierung: positiver/negativer Modus

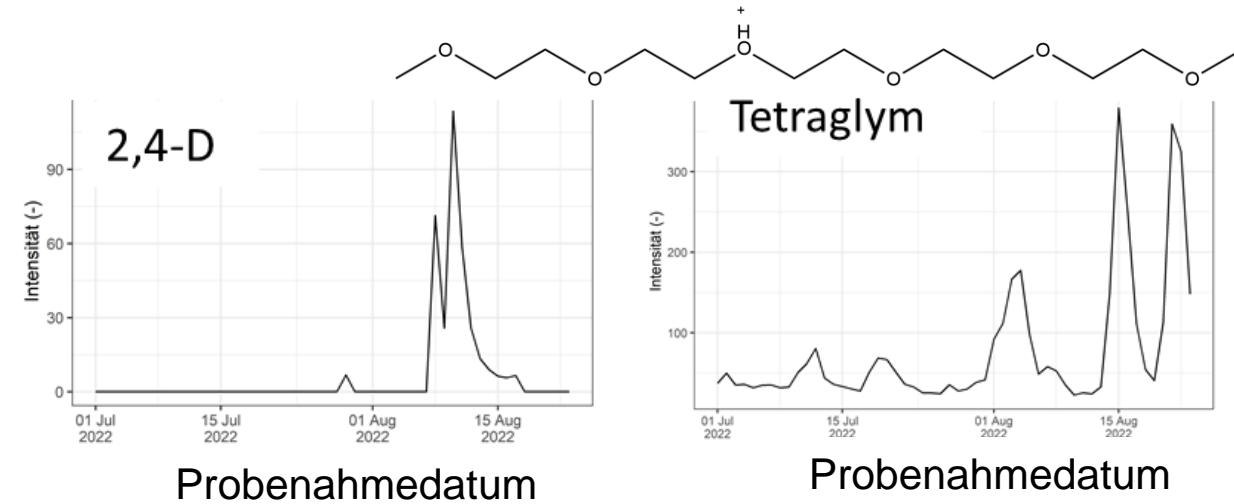
Retentionszeit bei 3 chromatographischen Methoden

**Gemeinsame Bibliothek
mit Spektren von
BfG + Umweltbehörden**

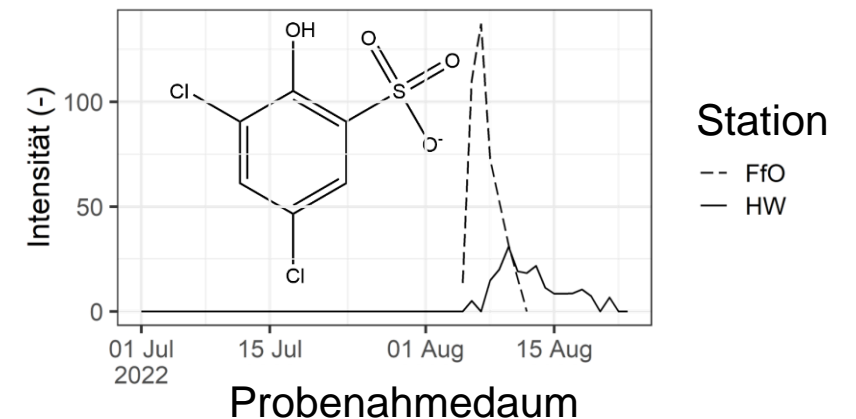
B) Organische Substanzen, industrielle Einleitungen

Identifizierung von Substanzen während des Fischsterbens im Oderwasser mittels NT-RP-ESI-LC-QToF

Priorisierung	Pos. ESI	Neg. ESI
Gesamtzahl an Features	2531	1776
Maximale Intensität > 10	1653	1040
Diskontinuierliches Auftreten während des Fischsterbens	1012	705
Oderspezifische Substanzen	102	107



Oder OW, Frankfurt und Hohenwutzen
Unbekannt 4 - 240.9091@8.3n



3,5-Dichloro-4-hydroxybenzenesulfonic acid

Kandidaten
(Korrelation)

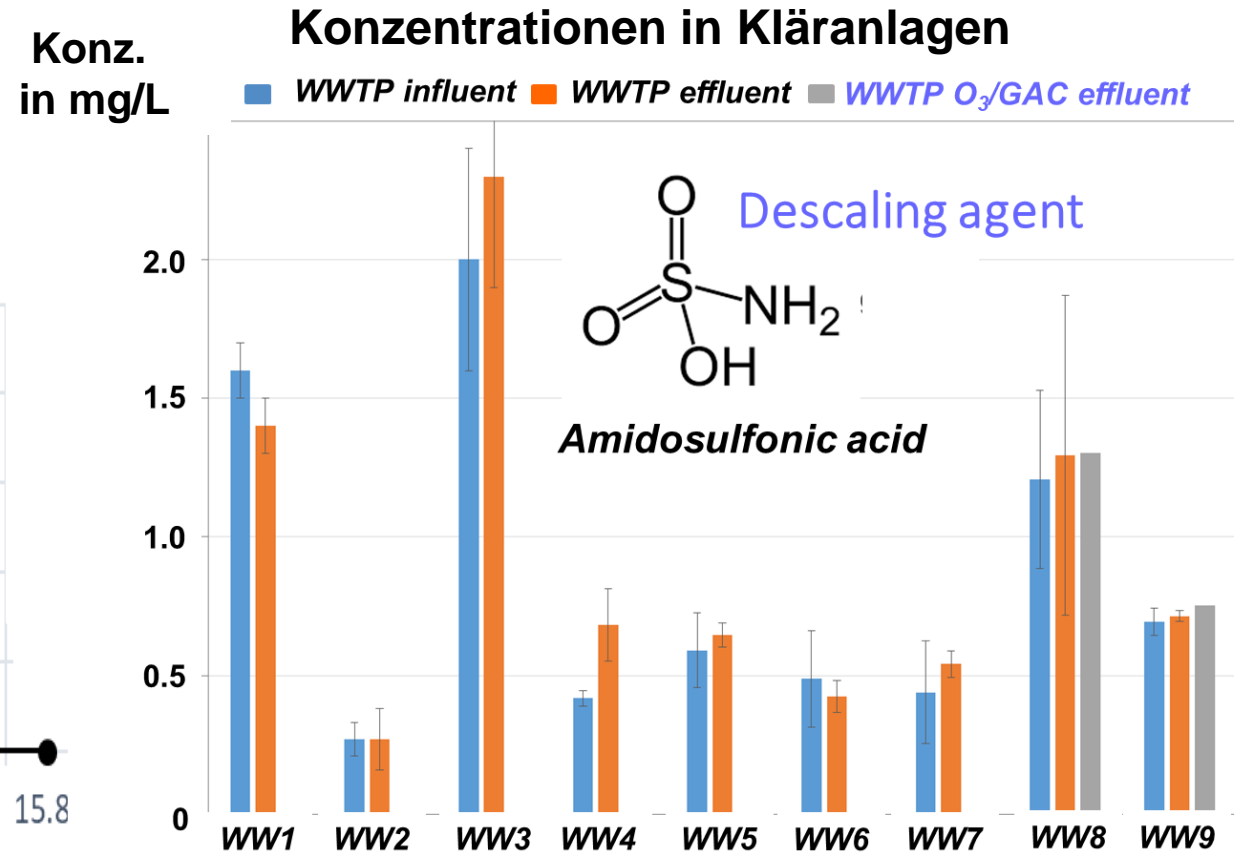
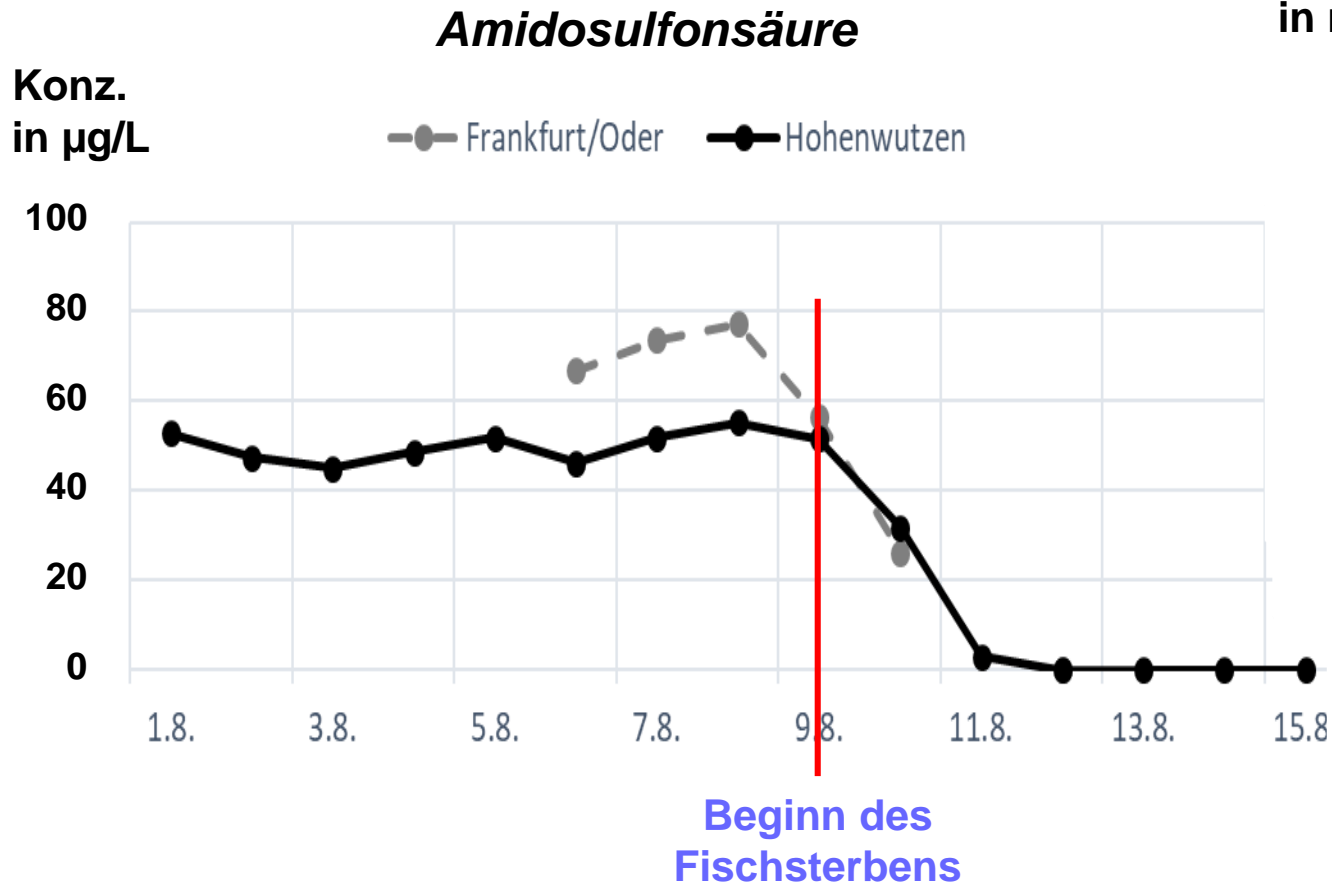
Identifizierung

Anzahl identifizierter Oderspezifischer Substanzen:
> 75

C) Eintrag von Bleichmitteln/Desinfektionsmitteln (IC/MS/MS)

Targetanalyse von Anionen mittels IC/MS/MS für 34 Analyten
(z.B. Perchlorat, Chlorat, Chlorit, Halogenessigsäuren, Sulfonsäuren)

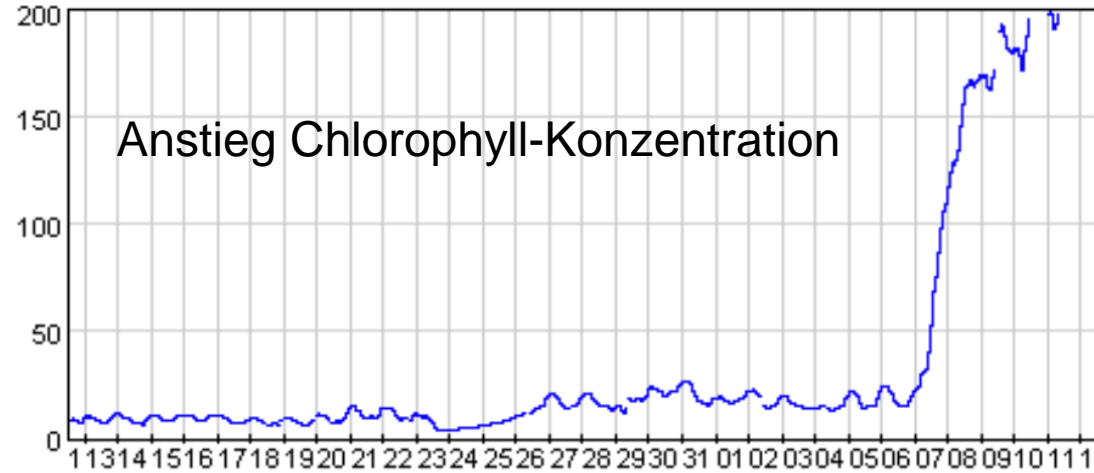
Keine der anionischen Substanzen war in erhöhten Konzentrationen nachweisbar!
Chlorat, Chlorit: < BG



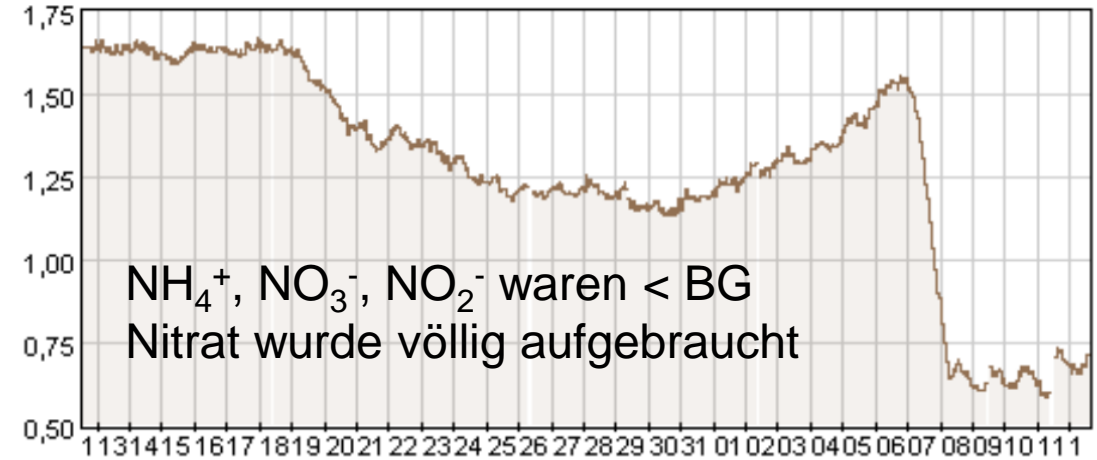
D) Online-Monitoring & Nachweis von Stickstoffverbindungen

Monitoringstation Frankfurt (Oder) vom 13. Juli bis 12. August

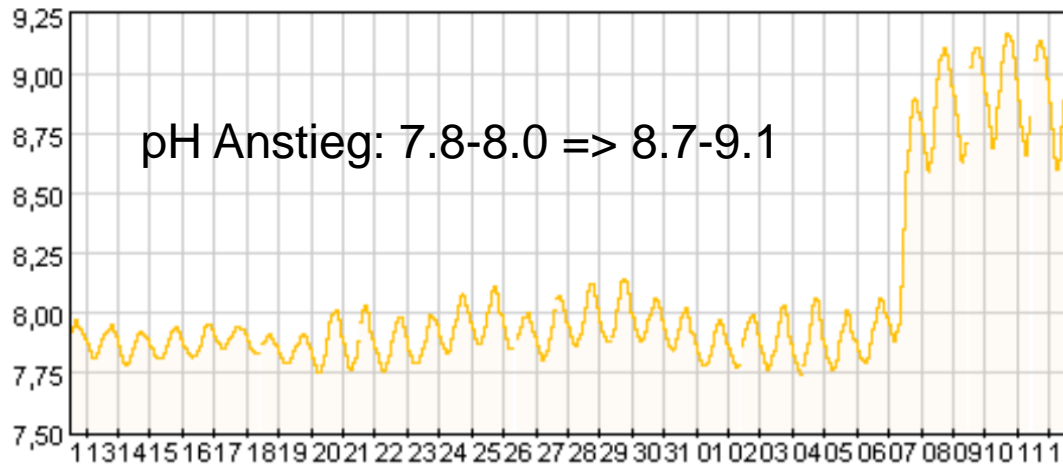
µg/L Chlorophyll



mg/L Nitrat

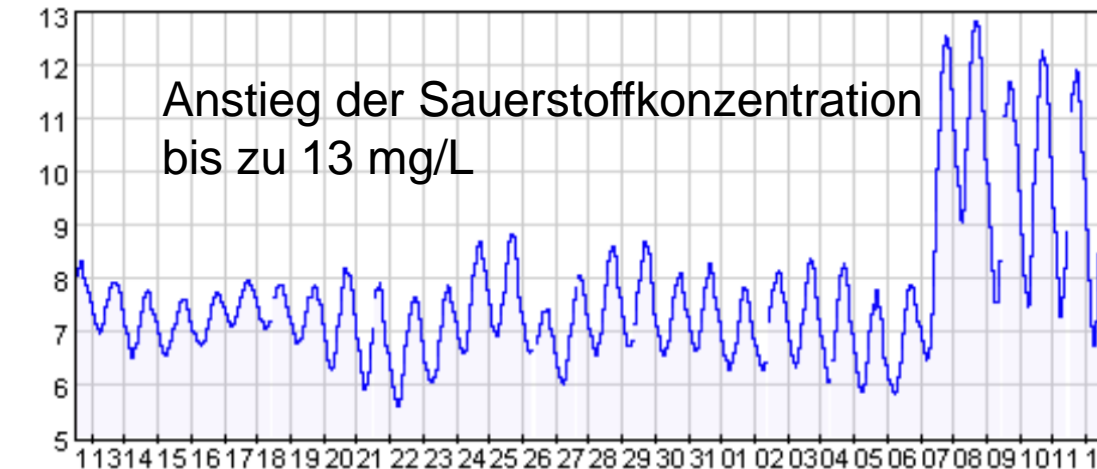


pH



Sauerstoff

mg/L

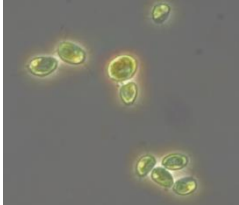


Eingesetzte Biotestverfahren:



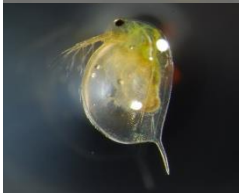
Leuchtbakterientest auf Mikrotiterplatte als Screening-Verfahren und nach Norm mit der Bakterie *Aliivibrio fischeri* gemäß DIN EN ISO 11348-2

→ akute Hemmwirkung auf die Leuchtintensität der Bakterien



Grünalgentest gemäß DIN 38412-33 mit der limnischen Grünalge *Desmodesmus subspicatus* an unfiltrierten und filtrierten Proben

→ Hemmung der Biomasseproduktion bzw. des Wachstums der Algen



Daphnientest gemäß DIN 38412-30 mit dem Wasserfloh *Daphnia magna*

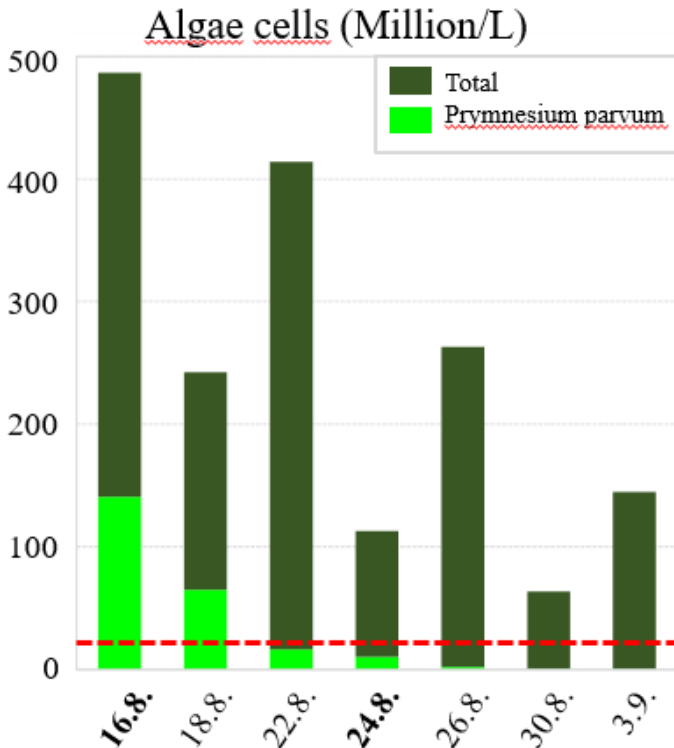
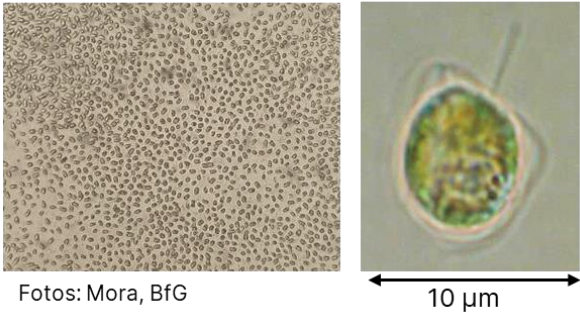
→ Hemmung der Bewegungsfähigkeit (Immobilität) der Kleinkrebse

- Im Daphnientest wurden für einige Proben hohe Toxizitäten festgestellt, und zwar in 2 Proben von Frankfurt (Oder): G16 / pT4 und G32 / pT5.
- Leuchtbakterientest und Grünalgentest zeigten keine Effekte

E) Algenblüte - Bildung „natürlicher“ Toxine

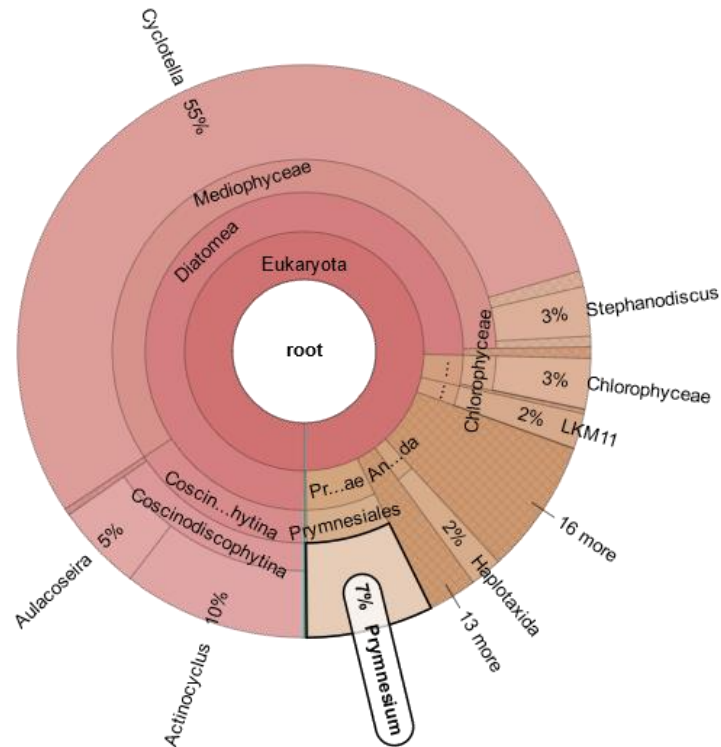
Auszählen mittels Mikroskop

Mikroalge: *Prymnesium parvum*

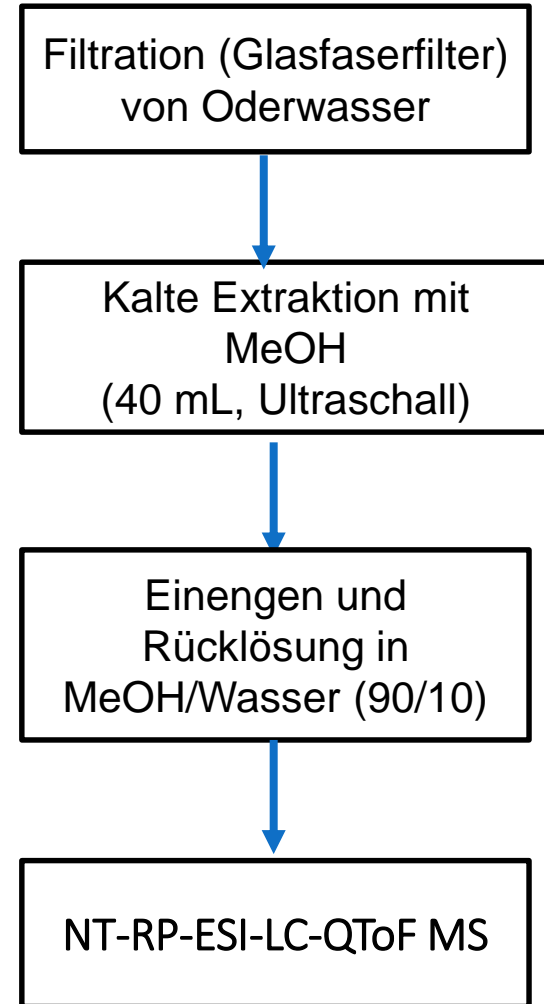


Biochemische Methoden

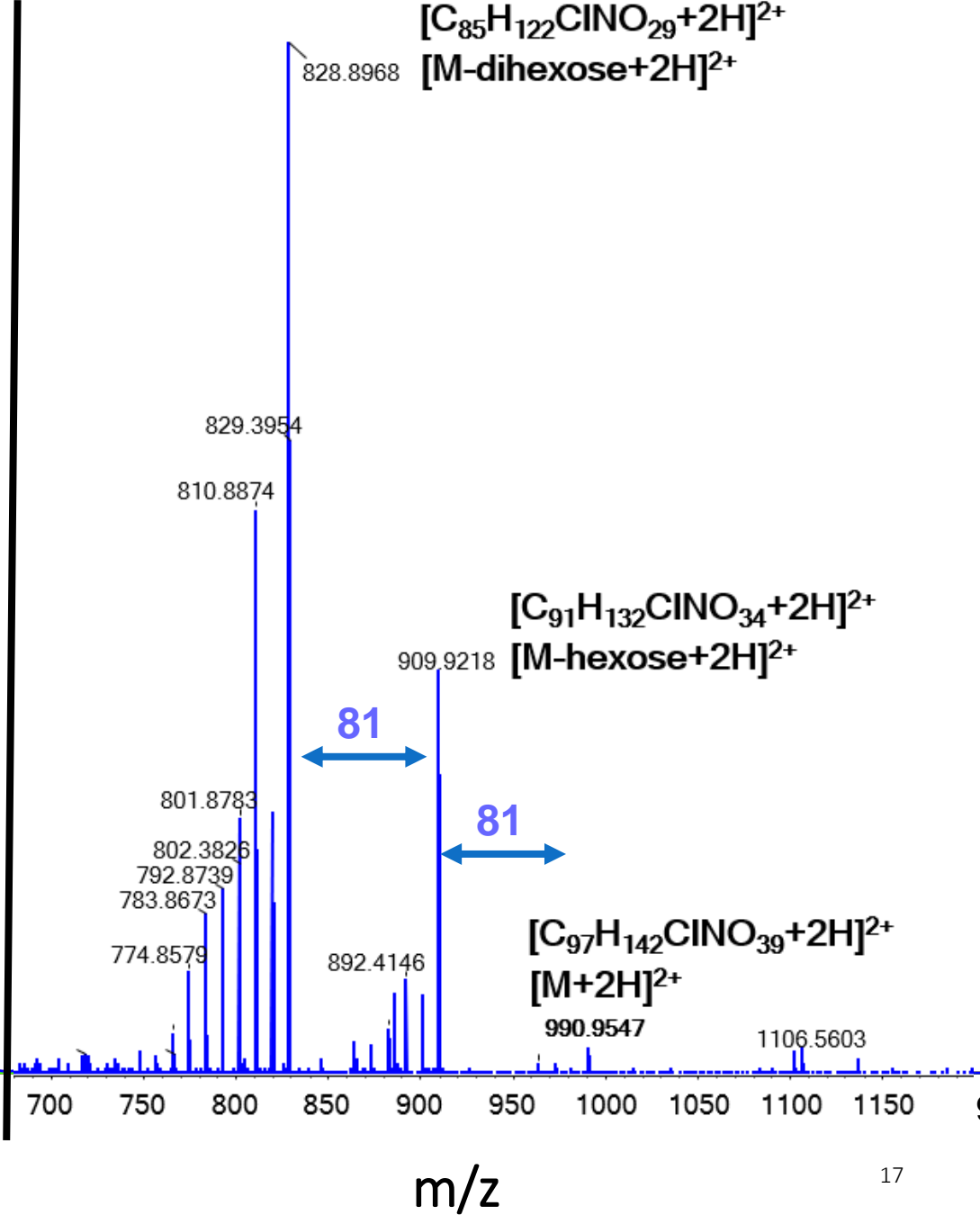
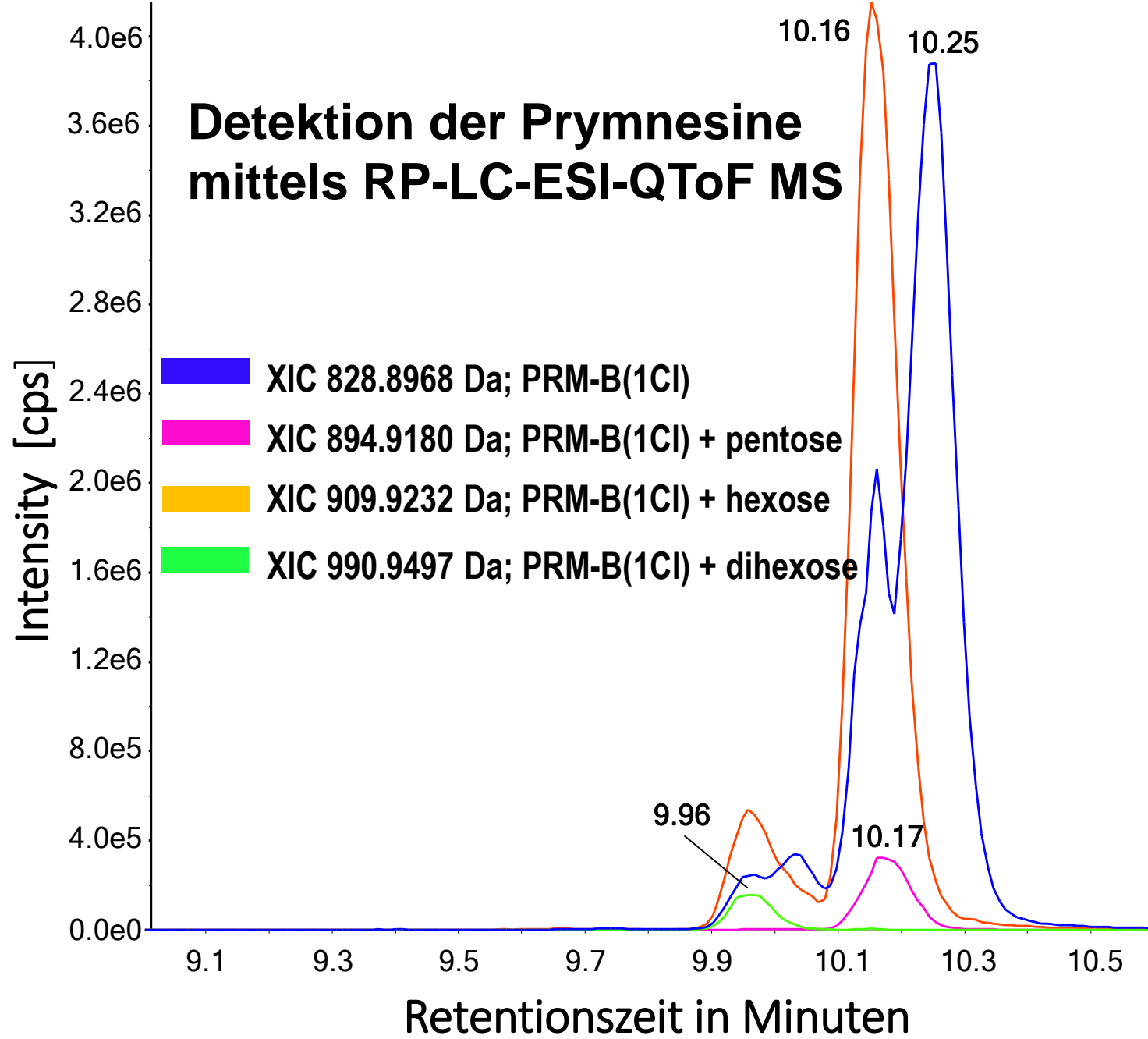
- Sanger Sequenzierung einer Reinstkultur
18S rRNA (Transcriptomics)
- Quantitative PCR (Art-spezifischer genetischer Marker (ITS-Region))
- **Metabarcoding**



Probenvorbereitung für “Suspect screening” von Algentoxinen



Detektion der Prynnesine mittels RP-LC-ESI-QToF MS

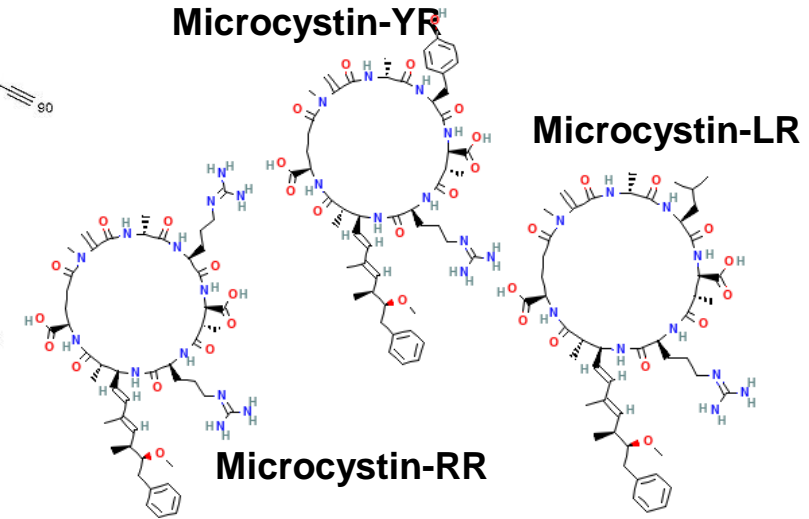
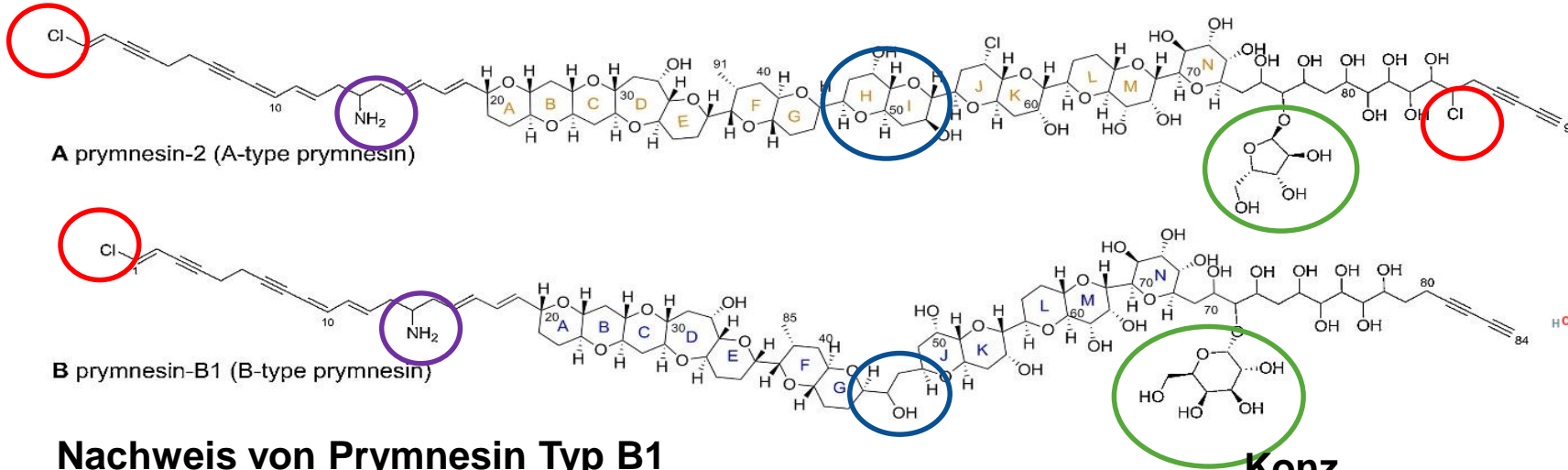


Algtoxine in Filterrückständen vom August 2022

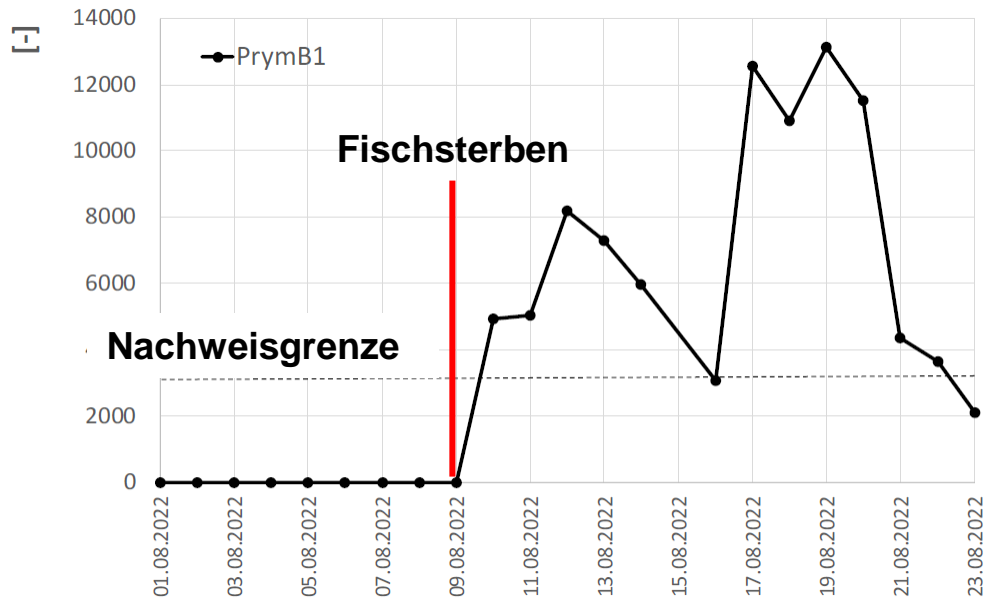
Prymnesium Parvum

Binzer *et al.* Harmful Algae 81 (2019) 10–17

Cyanobakterien

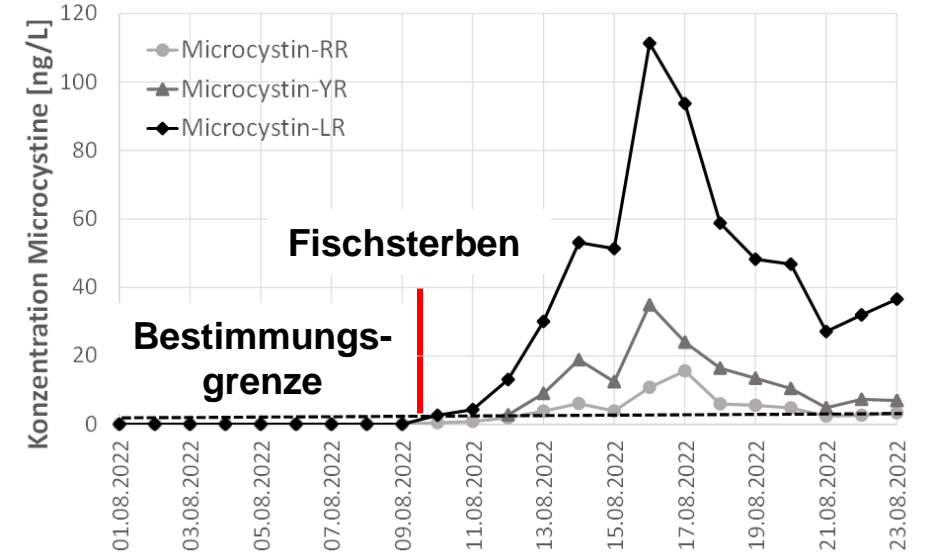


Nachweis von Prymnesin Typ B1



Konz.
in ng/L

Nachweis von Microcystinen

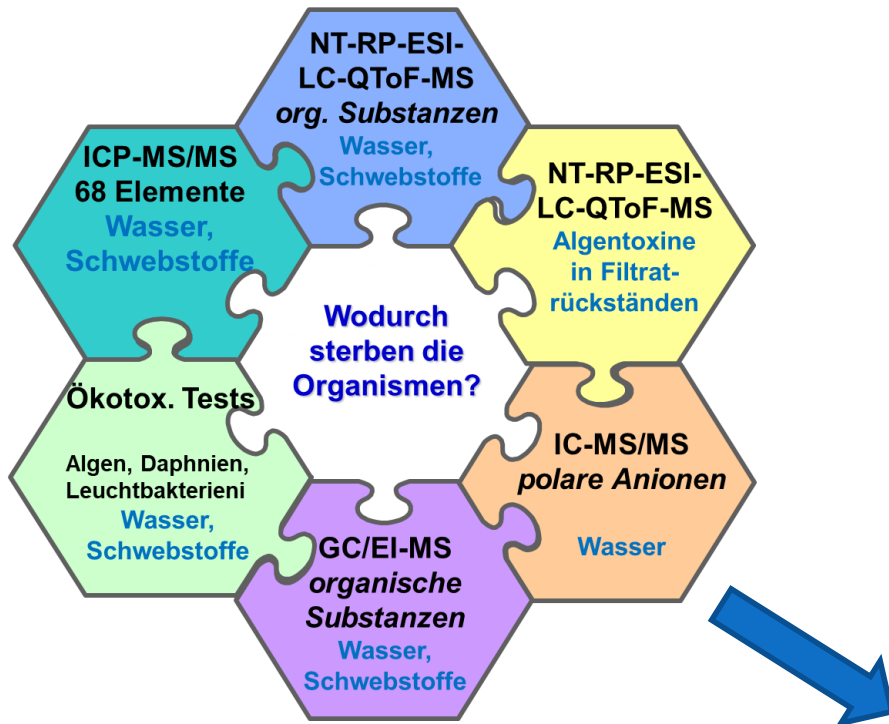


Was tötete im August 2022 Fische und wirbellose Tiere in der Oder?

- 1) Sehr wahrscheinlich Prymnesine A und B der Brackwasseralge *Prymnesium Parvum*!
- 2) Die Einleitung von mehr als 25000 t NaCl führte zu optimalen Bedingungen für die Vermehrung der Alge.
- 3) Wir können nicht ausschließen, dass die Einleitung von Industriechemikalien die Ausbreitung der *Prymnesium Parvum* unterstützte.

Was lernen wir für die Gewässerüberwachung?

Multimethodenansatz



Intelligentes Probenahmesystem zeitlich/örtliche Auflösung

- Tagesmischproben Wasser
- Monatsmischproben Schwebstoffe
- Rückstellproben
- ...

Online-Messungen

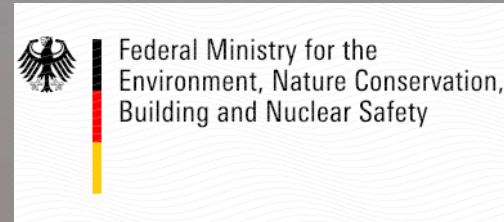
- Temperatur
- Leitfähigkeit
- pH
- Chlorophyll
- Trübung
- Sauerstoff
- Nitrat
- Daphnienbiotest
-

**Zentrale Datenstation,
die gemeinsame Auswertungen,
Korrelationen und Modellierungen erlaubt**

Dank

Finanzielle Unterstützung: BMUV, BMDV

-
- Für die fachliche Unterstützung danken wir Elisabeth Varga, Mora Demetrio, Jens Hahn und Jeanette Völker



Monitoring/Probenahmestationen (n = 73) der BfG

z.B.: 40: IMIS (Schwebstoffe, Wasser), 13: Umweltprobenbank (UBA)



- | | |
|---|-------------------------------------|
| ▲ Monitoring station (MoSt) | ● MoSt & PreColSt |
| ■ Water sampler (WaSa) | ● MoSt, WaQSt & PreColSt |
| ○ Water quality station (WaQSt) | ◆ Environmental Specimen Bank (ESB) |
| ● MoSt & WaQSt | ● WaSa & ESB |
| ● WaQSt & WaSa | ● MoSt, PreColSt & ESB |
| ◆ Precipitation collection station (PreColSt) | ● MoSt, WaQSt, PreColSt & ESB |

