



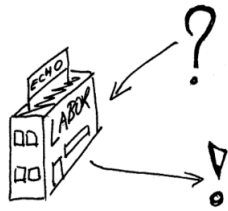
ECHO: Schnelle Relevanzermittlung für Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt

Klaus Furtmann (klaus.furtmann@lanuv.nrw.de), Susanne Brüggem (susanne.brueggen@lanuv.nrw.de), Gisela Brausen (gisela.brausen@lanuv.nrw.de), Uwe Bieling (uwe.bieling@lanuv.nrw.de), Julien Holz (julien.holz@lanuv.nrw.de), Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW

(Quelle: LANUV / KNSYphotographie)

Abstract

Aktuelle Ereignisse bringen immer wieder Stoffe oder Stoffgruppen in die Diskussion, zu denen bisher keine Belastungsinformationen für die aquatische Umwelt in Nordrhein-Westfalen und darüber hinaus verfügbar sind. Um dennoch kurzfristig Relevanzaussagen u.a. zum Einfluss auf die Trinkwasserversorgung machen zu können, wurde das ECHO-Programm etabliert. ECHO verfolgt das Ziel, neue Stoffe mit möglicher Gewässerrelevanz quasi „auf Zuruf“ zu bewerten.



Eckpunkte des ECHO-Konzeptes

Das LANUV ist in Nordrhein-Westfalen für die Analytik im Rahmen der gesetzlich geregelten Überwachungsprogramme in der aquatischen Umwelt zuständig. Die Ergebnisse stehen den zuständigen Vollzugsbehörden und über das ELWAS-Web NRW (www.elwasweb.nrw.de) auch der Öffentlichkeit zur Verfügung.

Bis in das erste Jahrzehnt dieses Jahrtausends hinein war die Analytik im Wesentlichen auf die durch rechtliche Vorgaben der Gesetzgebung (WRRL, AbwAG, AbwV, TrinkwV, ...) bestimmten Messgrößen beschränkt. Die Analytik basierte hauptsächlich auf genormten Referenzverfahren. Einzig im Rahmen der zeitnahen Gewässerüberwachung (Schutz der Trinkwassergewinnung aus Rhein und Ruhr) war ein ständiges GC-MS-Screening längs des Rheins etabliert.

Die Analytik der gesetzlich vorgegebenen Target-Messgrößen wird durch analytische Qualitätssicherung auf sehr hohem Niveau begleitet, inzwischen ist das Labor der zentralen Umweltanalytik des LANUV seit 2012 nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiert.

Anlässlich von Vorfällen wie dem PFC-Skandal im Jahr 2005 wurde deutlich, dass das Labor auf Grund seiner etablierten Arbeitsweise und der Geräteausstattung für die rasche Reaktion auf neue Fragestellungen nicht optimal aufgestellt war.

Diese Beobachtung wurde zum Anlass genommen, eine weitere Arbeitsweise neben dem regelorientierten Monitoring zu etablieren. Ziel der neuen Arbeitsweise war, zu einer neuen Fragestellung (=neue Messgröße) binnen vier Wochen ein basisvalidiertes Verfahren zu entwickeln und eine Ersteinschätzung der Relevanz für NRW vornehmen zu können (ECHO-Konzept).

Das für dieses Konzept gewählte Akronym ECHO stellt keine Abkürzung dar, sondern soll symbolisieren, dass eine Antwort aus dem Labor „auf Zuruf“ erfolgt.

Wesentlich für diese neue Arbeitsweise war neben der sehr raschen Identifizierung geeigneter Analysenbedingungen und Beschaffung des Referenzmaterials ein abgestimmtes Validierungskonzept, das die Gewinnung verlässlicher Daten ermöglicht, weshalb hierfür eine Basisvalidierung eingeführt wurde. Die Basisvalidierung umfasst im Wesentlichen die Ermittlung der Nachweisempfindlichkeit für die Target-Substanz, die Berechnung von Wiederfindungsraten über das Gesamtverfahren und prüft die Robustheit (Stabilität) des angewandten Verfahrens.

Auf Grundlage des basisvalidierten Verfahrens erfolgte ein Messprogramm in relevanten Gewässern und ausgewählter Einleitungen, um die Belastungslage in NRW abschätzen um daraus eine Relevanzeinschätzung ableiten zu können. Je nach Einschätzung wird der Stoff/die Stoffgruppe aus der Beobachtung „entlassen“ oder ins Regelprogramm übernommen.

Zum Zeitpunkt der Konzeptentwicklung war der wesentliche Trigger für die Aufnahme eines Stoffs oder einer Stoffgruppe in das ECHO-Programm ein aktueller Input aus der Fachdiskussion. Erste Entwicklungsschritte wurden 2010/2011 mit dem Schadstoff Benzotriazol gemacht.

Ab 2014 stand auch eine abgestimmte Berichtsform zur Verfügung

[<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/umweltanalytik/echo-schnelle-relevanzpruefung-fuer-neue-stoffe>]. Die seitdem veröffentlichten Berichte beinhalten neben den Ergebnissen aus dem ECHO-Messprogramm auch eine human- und ökotoxikologische Bewertung, so dass die abschließende Entscheidung über das weitere Vorgehen auf einer qualifizierten Bewertung beruht.

Nach diesem Schema wurden in den letzten Jahren folgende Stoffe und Stoffgruppen untersucht:

- 1,4-Dioxan (Lösemittel)
- Galaxolid, Tonalid, OTNE, ... (Duftstoffe)
- Metformin (Antidiabetikum)
- Neonicotinoide (Insektizide)
- Pyrazol (Nebenprodukt der Acrylnitrilherstellung)
- Quartäre Ammoniumverbindungen (Bakterizid)
- Ritalinsäure (Metabolit des Ritalin, ADHS-Medikament)
- Trifluoressigsäure (Reagenz, Lösemittel)
- Sartane (Blutdrucksenker)
- Statine (Cholesterinsenker)

Parallel wurde im Labor seit 2013 am Aufbau einer Non-Target bzw. Suspected-Target-Analytik auf Basis von LC-QTOF-MS gearbeitet. Inzwischen erfolgt an ausgewählten Messstellen in NRW mit zwei Geräten an der Wasserkontrollstation in Bad Honnef und im Labor in Duisburg ein regelmäßiges hochaufgelöstes LC-HRMS Screening, oft als *Non Target Analytik* bezeichnet. Damit kann eine Messung mit verschiedenen Strategien (Target, Suspected und Non Target) ausgewertet

werden. Befunde hieraus wirken zunehmend ebenfalls als Trigger für ein ECHO-Messprogramm. In der Abbildung wird das Zusammenspiel zwischen Non-Target-Analytik und ECHO veranschaulicht. Wird im Rahmen dieses Monitorings ein Stoff auffällig, so wird über diesen in Non-Target-News berichtet und die Entscheidung getroffen, ob eine weitere Verfolgung im Rahmen von ECHO fachlich geboten erscheint oder nicht.

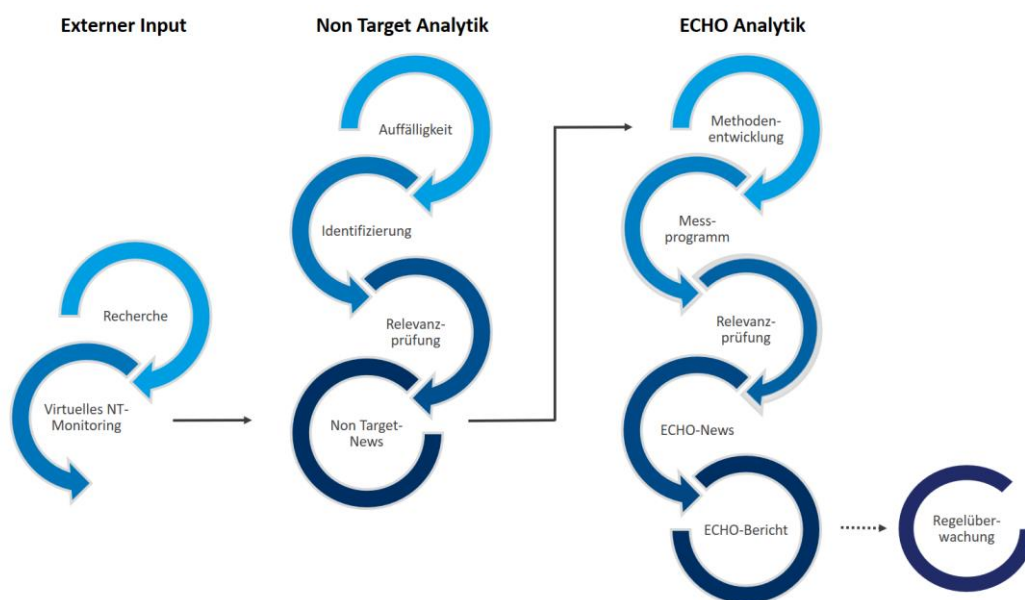


Abbildung 1: Non-Target-Analytik und Echo-Analytik im Vergleich

Non-Target-News gibt es inzwischen zu folgenden Stoffen/Stoffgruppen

[<https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/umweltanalytik/non-target-news>]:

- Hydrochlorothiazid (Diuretikum)
- Guanylharnstoff (Transformationsprodukt des Antidiabetikums Metformin)
- Melamin (Edukt in der Melaminharzherstellung)
- Sitagliptin (Medikament zur Diabetesbehandlung)
- Oxipurinol (Metabolit des Allopurinols, Gichtmittel)
- Bicalutamid (Antiandrogen)
- Citalopram (Antidepressivum)
- Triphenylphosphat (Flammschutzmittel, Weichmacher)
- Tris-(1,3-dichloro-isopropyl)-phosphat (Flammschutzmittel, Weichmacher)
- Phenylbenzimidazolsulfonsäure (UV-Filter)
- Chlorthalonil-Metabolite (Breitbandfungizid)
- Benzothiazol-2-sulfonsäure (Vulkanisationsbeschleuniger)
- N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (6PPD)-Chinon (Reaktionsprodukt des 6PPD mit Ozon; Ozonschutzadditiv in Autoreifen)
- AMPS, 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (Edukt für Superabsorber)

Es hat sich herausgestellt, dass die human- und ökotoxikologische Bewertung der untersuchten Stoffgruppen häufig umfangreiche und vertiefte Recherchen erfordert und in manchen Fällen nach einer Ersteinschätzung des Stoffes nicht mehr erfolgen muss.

Daraus ist das neue Format der ECHO-News entstanden, in denen das Ergebnis der Methodenentwicklung und des ECHO-Monitorings berichtet werden und eine Ersteinschätzung vorgenommen wird. Abhängig von der Ersteinschätzung folgt dann ein vollständiger ECHO-Bericht oder es bleibt bei der Kurzform.

Folgende ECHO-News sind inzwischen erschienen:

- Metformin/Guanylharnstoff (Antidiabetikum)
- Oxipurinol (Metabolit des Allopurinols, Gichtmittel)
- Melamin (Edukt in der Melaminharzherstellung)
- Chlortalonil-Metabolite (Breitbandfungizid)

Wie man den Zusammenstellungen entnehmen kann sind alle bisher erschienen ECHO-News durch Non-Target-Befunde getriggert.

Eine Besonderheit des Non-Target-Monitorings ist, dass die anfallenden Rohdaten auch rückwirkend hinsichtlich weiterer Stoffe ausgewertet werden können, die zum Zeitpunkt der Messung noch nicht im Fokus standen. Mit den seit Mitte 2014 gewonnenen Rohdaten kann also auch rückwirkend ein virtuelles Gewässermonitoring erfolgen.

Ein Beispiel: Anlässlich einer Veröffentlichung über das Auftreten von Metaboliten des Fungizids Chlorthalonil in Gewässern wurde ein derartiges retrospektives Monitoring eingesetzt, um das Auftreten dieser Stoffe in Gewässern in NRW ohne weitere Probenahme oder Messung einschätzen zu können. Es gab nur wenige Funde in Oberflächengewässern, jedoch immer wieder höhere Befunde im Grundwasser. Daraufhin wurde besonderes Augenmerk auf Grundwässer gelegt und diese im Rahmen des ECHO-Programms untersucht.

Ein weiteres Beispiel für eine retrospektive Auswertung war das Auftreten von Valsartansäure im Gewässer. Die Stoffgruppe der Sartane (Blutdrucksenker) war schon länger bekannt und wurde auch untersucht, der gemeinsame Metabolit Valsartansäure jedoch nicht. Nach Entdeckung des Metaboliten und Beschaffung des entsprechenden Referenzstandards wurden die hochaufgelösten Daten rückwirkend ausgewertet. Ergebnis dieser Auswertung war, dass Valsartansäure ubiquitär in den Gewässern in NRW vorkommt. Aus diesem Grund wurde es in die Regelüberwachung aufgenommen.

Das Zusammenwirken aller in den letzten Jahren entwickelten Instrumente zur Identifizierung und Bewertung neuer relevanter Stoffe ermöglicht es, neben Stoffen, die beim Non-Target-Monitoring direkt auffallen auch Stoffe aus der Fachdiskussion wie zuletzt 6PPD und 6PPD-Chinon zunächst einem virtuellen Gewässermonitoring in der Non-Target-Rohdatenbank zu unterziehen um dann Entscheidungen über weitere Schritte vornehmen zu können.

Ziel der Anstrengungen ist es, neue relevante Stoffe in der aquatischen Umwelt aufzuspüren und die Voraussetzungen für Vermeidungs- oder Verminderungsmaßnahmen zu schaffen.

Das ist neben analytischen mit einer Anzahl weiteren Herausforderungen versehen. „Etablierte“ Schadstoffe finden irgendwann ihren Weg in den gesetzlichen Rahmen, was häufig sehr lang dauert. Im Bereich der WRRL gibt es eine sogenannte Watch-List, in die neue Stoffe aufgenommen werden können und aus der sie bei entsprechender Relevanz in das geregelte Monitoring übergehen.

Für die im Rahmen unserer Konzepte gefundenen neuen Stoffe gibt es in aller Regel keine gesetzlichen Vorgaben. Handelt es sich zudem um ubiquitär auftretende Stoffe wie bei fast allen Medikamenteneinträgen aus Abwasserbehandlungsanlagen, kann zunächst nur beobachtet und berichtet werden, so dass solche Daten z.B. in die Überlegungen zur Etablierung weiterer Reinigungsstufen einfließen können. Handelt es sich hingegen um Stoffe aus Punktquellen, so kann durch weitere Untersuchungen die Quelle einer solchen Einleitung ermittelt werden und gemeinsam mit den Behörden und dem Einleiter meist auf einvernehmlicher Basis eine Eliminierung oder Verringerung der Emission erzielt werden. Ein Beispiel hierfür sind Pyrazolbefunde, die letztlich auf einen Einleiter zurückzuführen waren, der schließlich seine Abwasserbehandlung nach Abstimmung mit der zuständigen Behörde optimiert hat. Schwieriger stellt sich die Lage z.B. bei 1,4-Dioxan dar, für das eine Vielzahl von Punktquellen identifiziert werden konnte.

Mangels konkret stoffbezogener rechtlicher Handhabe ist in erheblichem Umfang Kommunikation, Einsicht und Eigeninitiative bei den Einleitern erforderlich, um hier Erfolge zu erzielen. Da die Öffentlichkeit für derartige Fragen heute sehr sensibel ist, wirken viele Einleiter, die Umweltaspekte in ihrer Firmenpolitik berücksichtigen und/oder Imageschäden befürchten aktiv an der Verbesserung der Situation mit.

Perspektiven

Die neuen analytischen Möglichkeiten erlauben die Gewinnung sehr vieler neuer Daten, die Überblick über die Belastungssituation von Gewässern ermöglichen und dazu beitragen können, Maßnahmen zu ergreifen. Gleichzeitig stellt die Datenmenge Regelgeber und Vollzugsbehörden vor neue Herausforderungen. Allein die Möglichkeit, über das Suspected-Target-Monitoring einer Wasserprobe über 3.000 Qualitätsmerkmale zuzuordnen zu können – ohne auch noch eventuelle synergistische oder antagonistische Wirkungen zu kennen – macht deutlich, dass konventionelle Einzelstoffbetrachtungen allein nicht mehr zum Ziel führen können.

Daher ist es notwendig, Relevanzindikatoren in die Überlegungen mit einzubeziehen, die es ermöglichen, aus der Vielzahl der Merkmale die bedeutsamen so zu extrahieren, dass sinnvolle Maßnahmenkonzepte darauf aufgebaut werden können.

Dabei können Produktionsmengen potentiell gewässerrelevanter Stoffe (REACH-Daten) ebenso eine Rolle spielen, wie die zeitaufgelöste Mustererkennung bei der Non-Target-Analytik. Die Unterscheidung von Stoffgruppen hinsichtlich ihres Vorkommens in der Umwelt (ubiquitär oder punktuell) sowie ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Abbaubarkeit stellen ebenfalls Relevanzindikatoren dar. Moderne Summenparameter wie der AOF (Absorbierbares organisch gebundenes Fluor) als Überwachungsparameter für die Stoffgruppe PFAS können sinnvolle Bündelungen darstellen.

Im LANUV NRW wird derzeit ein weiterer Ansatz zur Fokussierung der Ergebnisvielfalt verfolgt, der auf der Kombination von wirkungsbezogener und chemischer Analytik basiert. Das Prinzip der wirkungsbezogenen Analytik (WBA) beruht darauf, dass in einem Screening-Ansatz nicht einzelne Wirkstoffe, sondern biologische Wirkungspotenziale der Gesamtprobe in ausgewählten Zielsystemen wie zum Beispiel Zellkulturen nachgewiesen werden. Zusätzlich zur klassischen chemischen Einzelstoffanalytik und den ökotoxikologischen Untersuchungen soll mit der WBA ein neuer, zukunftsorientierter und fachübergreifender ganzheitlicher Ansatz zum Gewässerschutz gefunden werden.

Kontaktadresse

Dr. Klaus Furtmann

Abteilungsleiter Zentrale Umweltanalytik

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW

D-47051 Duisburg, Wuhanstraße 6

Tel.: 02361-305-2321; klaus.furtmann@lanuv.nrw.de