



Bild 2: Schematische Darstellung des SPE-Probenbereitungsverfahrens mittels SPE-Disk

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine SPE-GC/MS-Methode zur Untersuchung von 54 organischen Xenobiotika in Oberflächenwasser mit einem Schwebstoffgehalt bis zu 1000 mg/L entwickelt, welche die Extraktion der flüssigen und festen Phase in einem einzigen gemeinsamen Verfahrensschritt erlaubt. Die Gesamtanalysen-

dauer für eine einzelne Probe, einschließlich der vollständigen Probenvorbereitung und der GC-MS-Analyse, beträgt ca. zwei Stunden.

Die Methode wird zurzeit unter Berücksichtigung der Schwebstofffracht validiert. Die erhaltenen Ergebnisse werden anschließend mit denen aus alternativen Verfahren verglichen.

Dank

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Literatur

[1] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001)

[2] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich Wasserpolitik, *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* L 327/1

[3] Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinie des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften* L 348/84

[4] F. Werres, P. Balsaa, T. C. Schmidt, *J. Chromatogr. A*, 2009, 1216, (12) 2235-2240

X Bewertung der Trinkwasserrelevanz von Chemikalien im Rahmen der REACH-Verordnung

Kuhlmann, B., Schwerte/D¹, Skark, C., Schwerte/D¹, Zullei-Seibert, N., Schwerte/D¹, Klein, A., Dessau-Roßlau/D², Fritzsche, E., Dessau-Roßlau/D², Neumann, M. Dessau-Roßlau/D²

¹ Institut für Wasserforschung GmbH, Zum Kellerbach 46, 58239 Schwerte

² Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.3 Chemikalien, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau-Roßlau

Mit der REACH-Verordnung (1907/2006/EG) wurde ein neues Chemikalienrecht in der Europäischen Union etabliert. Mit dieser Verordnung sollen ein hohes Schutzniveau für die menschliche Gesundheit und die Umwelt erreicht sowie das Vorsorgeprinzip umgesetzt werden. Damit werden Industrie und Handel verpflichtet, den nachhaltigen Schutz der Umwelt und der menschlichen Gesundheit während der Verwendung von Stoffen und Produkten sicherzustellen.

Die Unternehmen müssen bei der Registrierung alle für die sichere Verwendung notwendigen Stoffdaten der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) in einem Registrierungsdossier vorlegen. Die Mindestanforderungen an diese Daten sind nach Jahrestonnage und Stoffeigenschaften gestuft festgelegt. Zu

den Stoffinformationen im Registrierungsdossier gehören unter anderem Angaben über mögliche gefährliche Eigenschaften der Chemikalie, deren Verhalten in der Umwelt, die Art der vorgesehenen Verwendungen des Stoffes sowie Angaben zur Exposition von Mensch und Umwelt, die sich aus den Anwendungen ergeben. Dabei muss der gesamte Lebensweg eines Stoffes von der Herstellung bis hin zur sicheren Entsorgung berücksichtigt werden. Gegebenenfalls muss der Registrant sichere Anwendungsbedingungen oder Risikominderungsmaßnahmen vorgeben. In den Mitgliedsstaaten können die zuständigen Behörden regulierungsbedürftige Chemikalien oder Verwendungen identifizieren und daran anschließend regulatorische Maßnahmen wie eine Zulassungspflicht oder Verwendungsbeschränkungen einleiten.

Eine mögliche Beeinträchtigung des Trinkwassers wird bei der Registrierung durch die Unternehmen nicht automatisch betrachtet. Die Expositionsszenarien bewerten zurzeit nur Belastungen von Oberflächen- und Grundwasser, die über Abwassereinträge oder mit dem Sickerwasser eingetragen werden. Der Schritt vom Oberflächen- und Grundwasser zum Trinkwasser wird jedoch nicht zwingend einbezogen, da dies unter der REACH-VO nicht explizit gefordert wird. Es existieren bisher nur wenige Vorgaben für die Industrie, wann und wie

der Expositionspfad „man via environment“ für das Trinkwasser zu betrachten ist. Um diese Lücke zu schließen und damit den Trinkwasserschutz unter REACH zu stärken, ist es notwendig, Werkzeuge zu entwickeln, die sowohl von den Behörden als auch der Industrie genutzt werden können, um potenzielle Trinkwasserkontaminanten frühzeitig zu identifizieren. Im Rahmen eines im Auftrag des Umweltbundesamtes erstellten Sachverständigenutachtens wurde daher ein Screening-Modell entwickelt, mit dessen Hilfe aus der großen Zahl an REACH-Chemikalien diejenigen Verbindungen herausgefiltert werden können, von denen eine Beeinträchtigung des Trinkwassers zu besorgen ist. Dieses Modell kann von Behörden und Industrie genutzt werden, um Stoffe als potenzielle Trinkwasserkontaminanten zu charakterisieren.

Weltweit existiert eine Vielzahl von Konzepten zur Ermittlung der Trinkwassergängigkeit von anthropogenen Substanzen, die zum Teil auch von Umweltbehörden zur Stoffbewertung eingesetzt werden. Ein erster Schritt war daher eine Literaturrecherche über die im nationalen und internationalen Bereich bestehenden Priorisierungsmodelle und die Zusammenstellung der dort verwendeten Bewertungskriterien. Als zentrale Eigenschaften, die das Umweltverhalten eines Stoffes bestimmen, werden in den meisten Ansätzen Mobilität und Persistenz gesehen, die sich zahlenmäßig durch verschiedene Parameter charakterisieren lassen. Unter dem Aspekt der Trinkwasserrelevanz lässt sich die Mobilität eines Stoffes durch die Wasserlöslichkeit und den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) beschreiben. Die Persistenz ist durch die biologische Halbwertszeit als DT_{50} erfassbar.

Parallel zu diesem Arbeitsschritt wurde eine gezielte Literaturrecherche durchgeführt, die die Jahre 1995 bis 2009 umfasste und auf die Dokumentation von Trinkwasserkontaminationen

mit organischen Spurenstoffen abzielte. Hierbei wurden weitere, nicht unter REACH fallende Stoffgruppen wie Pflanzenschutzmittel (PBSM) und Arzneimittel mit berücksichtigt. Diese Recherche ergab 151 Stoffe. Neben PBSM und Pharmakaten vor allem Lösemittel, Personal Care Products, Weichmacher, Detergentien, perfluorierte Verbindungen und Flammenschutzmittel auf.

Zu diesen Stoffen wurden Daten zu den oben genannten Schlüsselkriterien (Mobilität und Persistenz) zusammengetragen. Mithilfe von Modellierungen über quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehungen (QSAR) konnten Datenlücken zu fehlenden Stoffeigenschaften, wie sie vor allem bei in Trinkwasser detektierten Metaboliten von Arzneimitteln und PBSM auftraten, geschlossen werden.

Diese Daten wurden im Hinblick auf die Wasserlöslichkeit, den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten und die biologische Halbwertszeit klassiert. Wie Bild 1 verdeutlicht, treten unter den im Trinkwasser nachgewiesenen Stoffen vor allem solche mit einer Wasserlöslichkeit von mehr als 100 mg/L, einem $\log K_{OW}$ von kleiner 4 und einer DT_{50} von über 10 Tagen auf.

Diese drei Stoffeigenschaften werden in mehreren Stufen klassifizierend bewertet und mit Indexzahlen belegt. Eine Verknüpfung der Indexzahlen durch deren Summierung führt zu einer Eingruppierung der Stoffe in solche mit geringer, mittlerer und hoher bis sehr hoher Trinkwasserrelevanz (Bild 2). Eine hohe bis sehr hohe Trinkwasserrelevanz weisen 129 von 151 Stoffen auf.

Eine Einzelbetrachtung der Stoffe, deren Kontaminationspotenzial durch das Indexsystem nur als gering oder mittel eingestuft wurde, die aber trotzdem im Trinkwasser auftauchen, zeigte,

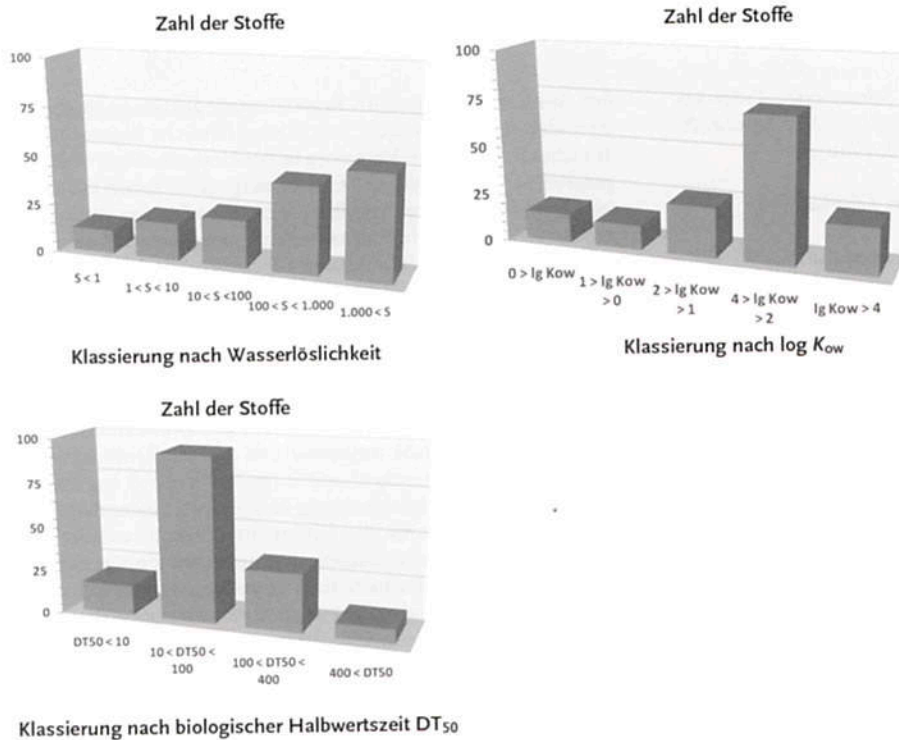


Bild 1: Stoffeigenschaften von Substanzen, die im Trinkwasser nachgewiesen wurden (Wasserlöslichkeit in [mg/L], $\log K_{OW}$ dimensionslos, DT_{50} in [d])

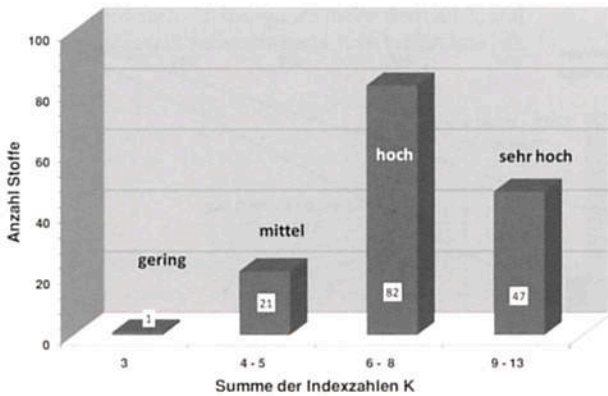


Bild 2: Gruppierung der Stoffe im Hinblick auf ihre Trinkwasserrelevanz

dass auch die eingesetzte Menge und die Art der Anwendung – umweltoffen oder in geschlossenen Systemen – eine Rolle bei der Stoffbewertung spielen. Ein verändertes Umweltverhalten

resultiert zum Beispiel auch dann, wenn ein Stoff partikelgebunden transportiert oder unter anoxischen Bedingungen vermindert abgebaut wird.

Das Screeningmodell wurde im Rahmen eines UBA-Fachgesprächs Vertretern der Wasserversorgung und der Wasserforschung vorgestellt und diskutiert. Die Teilnehmer betonten die Notwendigkeit, den Verbrauch und die Verwendung als Kriterien zu parametrisieren und als Kriterium „Verbreitungspotenzial“ oder „Umweltexposition“ in das Modell zu integrieren. Zudem wurden einige Vorschläge zur Verfeinerung des Modells eingebracht wie zum Beispiel die Berücksichtigung des pH-abhängigen Sorptionsverhaltens ionisierbarer Substanzen oder die Einbeziehung relevanter Metabolite.

Derzeit erfolgt eine Verfeinerung des Indizierungs-Modells unter der Berücksichtigung weiterer Kriterien und der Erkenntnisse aus dem Fachgespräch. Abschließend soll das Indizierungsmodell anhand weiterer Stoffe und deren Daten darauf hin überprüft werden, ob sich potenziell trinkwassergängige Substanzen ausweisen lassen oder ein entsprechender Verdacht begründet abgelehnt werden kann.

X Abbau von Acyclovir und Penciclovir in der biologischen Abwasserbehandlung

Prasse, C., Koblenz/D¹, Schulz, R., Landau/D², Ternes, T. A., Koblenz/D¹

¹ Bundesanstalt für Gewässerkunde, Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz

² Universität Koblenz-Landau, Institute for Environmental Sciences, Fortstraße 7, 76829 Landau in der Pfalz

Einführung

Pharmazeutische Wirkstoffe lassen sich heute nahezu ubiquitär in unserer Umwelt nachweisen. Als bislang noch wenig unter-

suchte Gruppe von Pharmaka wurden antivirale Medikamente, sogenannte Antivirenmittel, wie das gegen die Schweinegrippe eingesetzte Oseltamivir (Tamiflu[®]) oder die Herpes-Medikamente Acyclovir (Zovirax[®]) und Penciclovir (Fenistil[®] Pencivir) kürzlich erstmals in Kläranlagenzu- und -abläufen sowie in Oberflächengewässern nachgewiesen [1, 2]. Für Grippemedikamente wie das genannte Tamiflu[®] kommt es zudem im Fall einer Pandemie zu sehr hohen periodischen Einträgen. So konnte beispielsweise der Verlauf der Schweinegrippepandemie im November und Dezember 2009 mit einer geringen zeitlichen Verzögerung auch anhand der gemessenen Konzentrationen von Oseltamivircarboxylat, des wichtigsten Humanmetaboliten von Oseltamivir, im Rhein verfolgt werden (Bild 1).

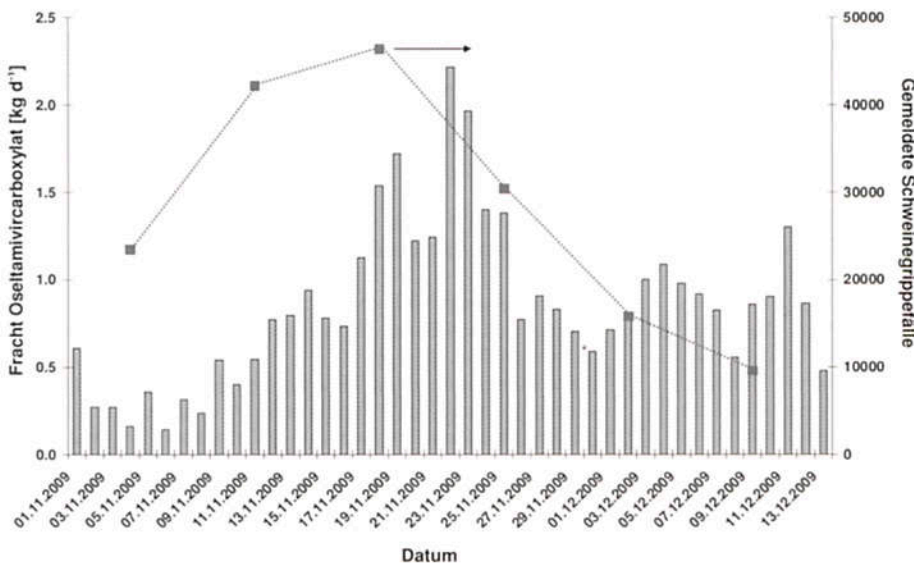


Bild 1: Mittlere tägliche Frachten von Oseltamivircarboxylat, dem wichtigsten Humanmetaboliten von Oseltamivir, im Rhein bei Koblenz während der Schweinegrippe-Pandemie im Herbst/Winter 2009 (eigene, bislang unveröffentlichte Daten). Zum Vergleich ist die Zahl der wöchentlich gemeldeten Schweinegrippefälle (A/H1N1) in Deutschland dargestellt [3].