Station 9: Expertenwissen 1.1

Das Wasser aus Kläranlagen muss bestimmten Messwerten entsprechen, um in Flüsse eingeleitet werden zu dürfen. Viele Verunreinigungen sind mit bloßem Auge erkennbar, für andere gibt es einfache Nachweisverfahren (ähnlich den Teststreifen, die bei Aquarien verwendet werden). Aber eine Vielzahl an Stoffen, die in besonders geringen Konzentrationen vorliegen (Spurenstoffe), erfordern aufwändigere Nachweisverfahren.

Schädliche Substanzen in Gewässern

Nicht nur Medikamente gelangen in das Abwasser. Auch andere anthropogene Substanzen, d.h. vom Menschen erzeugt, wie beispielsweise Reinigungsmittel, Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel, Biozide und Farbstoffe, belasten die Gewässer nachhaltig. Sind anthropogene Substanzen im Gewässer, können diese nur schwer oder sogar gar nicht wieder abgebaut werden. Substanzen natürlichen Ursprungs können Gewässer ebenfalls belasten. Zu diesen Substanzen zählen beispielsweise Toxine (Gifte) der Cyanobakterien, den Verursachern der Algenblüte auf Gewässern.

Das Problem mit den Medikamenten

Problematisch ist nicht nur die direkte Eintragung, also die falsche Entsorgung von Tabletten und flüssigen Arzneimitteln über die Toilette, sondern auch die korrekte Einnahme von Medikamenten. Viele Medikamente werden unverändert ausgeschieden und gelangen so ins Abwasser. Zu diesen Substanzen gehören zum Beispiel Kontrastmittel. Andere Medikamente werden vom menschlichen Körper in andere Stoffe umgewandelt. Diese Metaboliten gelangen dann ebenfalls ins Abwasser. Auch Medikamente, die als Salben oder Gele auf die Haut aufgetragen werden, gelangen bei der Körperpflege ins Abwasser, da die Substanzen nicht vollständig vom Körper aufgenommen werden. So können Medikamente auch bei richtiger Anwendung nachträglich Tiere und Pflanzen in Gewässern schädigen oder in das Trinkwasser gelangen.

Station 9: Expertenwissen 1.2

Die Risikobewertung von Medikamenten

Wegen dieser Probleme sind alle Arzneimittelhersteller dazu verpflichtet, für jedes Medikament eine Umweltrisikobewertung vorzunehmen. Die Anforderungen an ein Medikament sind von der Europäischen Arzneimittelbehörde festgelegt. Der Leitfaden wurde im Jahre 2006 vom Committee for medicinal products for human use (CHMP) verabschiedet. In diesem steht geschrieben, welche Medikamente überprüft werden müssen und wie die Überprüfung stattfinden soll. Weiterhin werden Daten für Aufnahme und den Verbleib des Stoffes in der Umwelt festgelegt. Mit Hilfe des PNEC-Wertes (predicted no effect concentration) wird die Konzentration eines Stoffes festgelegt, bei der keine Gefahr für Mensch und Umwelt besteht.

Nachweisverfahren

Neuste Analysemethoden ermöglichen es, die unterschiedlichen Substanzen, so auch Medikamente und deren Metaboliten, im Wasser nachzuweisen. So ist es beispielsweise möglich, das Vorhandensein eines einzigen Zuckerwürfels in einem See nachzuweisen. Allerdings können nur Substanzen nachgewiesen werden, die bereits erforscht wurden und deren Struktur bekannt ist.

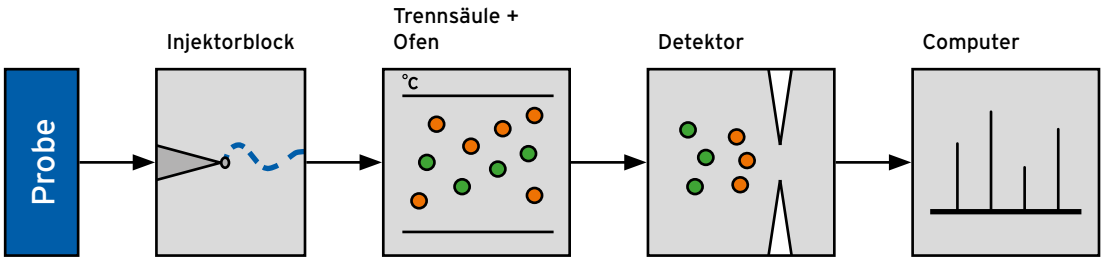
Um Spurenstoffe in Gewässern nachzuweisen, werden zwei chemische Nachweismethoden, die GC-MS und die LC-MS, verwendet.

Station 9: Expertenwissen 2.1

Die GC-MS (Gaschromatographie in Verbindung mit der Massenspektrometrie) wird vor allem für Substanzen verwendet, die in die Gasphase überführt werden können und dabei nicht zerstört werden.

Bei der Trennung wird das Gas (mobile Phase) über eine feste oder flüssige Phase (stationäre Phase) geleitet. Dazu wird das zu trennende Gemisch (Wasserprobe) in die Trennsäule des Gaschromatographen mit Hilfe eines Injektorblocks eingespritzt. Die Probe wird erhitzt und in die Gasphase überführt.

Die einzelnen Bestandteile der zu untersuchenden Substanz haben verschiedene physikalische Eigenschaften und treten in unterschiedliche Wechselwirkung mit der stationären Phase. Entsprechend ihrer physikalischen Eigenschaft werden die Bestandteile unterschiedlich lange in der stationären Phase „festgehalten". So verlassen die einzelnen Bestandteile zu verschiedenen Zeitpunkten die Trennsäule und kommen getrennt am Detektor an, der diese „erkennt". Dieser erzeugt beim Erreichen der Bestandteile ein elektrisches Signal und leitet dieses an einen Computer weiter. Der Computer kann aus den elektrischen Signalen ein „Bild" der Substanz erstellen, das sogenannte Gaschromatogramm. Jede Substanz hat ein charakteristisches Gaschromatogramm, ähnlich dem Fingerabdruck eines Menschen.

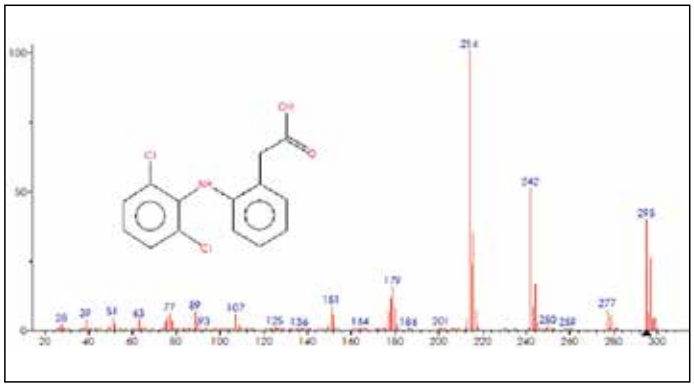


Was passiert:	Eintragung der Probe in das GC-MS.	Flüssiges Probenmaterial wird durch Erhitzen in die Gasphase überführt.	Probenbestandteile erreichen zu unterschiedlichen Zeitpunkten den Detektor. Ein elektrisches Signal wird erzeugt.	Computer wandelt das elektrische Signal in ein „Bild" um.

Station 9: Expertenwissen 2.2

Die LC-MS (Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit der Massenspektrometrie) wird für wasserlösliche Substanzen eingesetzt. Es handelt sich dabei um die Trennung von Substanzen in einer flüssigen Phase (mobile Phase) an einer festen Phase (stationäre Phase). Als feste Phase wird meist ein Gel, zum Beispiel Kieselgel, verwendet. Auch hier finden unterschiedliche Wechselwirkungen des Analyten mit der stationären Phase statt, alle Bestandteile der Probe werden aufgetrennt.

GC		MS	
Solvent	Hexane	Ion source temp.	200 °C
column	ZB-5MSi+ZB-50	Interface temp.	310 °C
Oven temp.	50 °C (1 min hold), to 300 °C in 5 °C/min (3 min hold)		
Injection temp.	230 °C		
Injection volume	1 µL		
Column flow	1.92 mL/min		
Split ratio	1:10		



Das Massenspektrometer (MS) wird bei beiden Trennmethoden im Anschluss durchgeführt. Dabei wird aus der vorher aufgetrennten Substanz ein Strahl gasförmiger Ionen (geladene Teilchen) erzeugt.

Die Ionen haben alle ein unterschiedliches Gewicht, so dass ein „Ionen-Bild" der eingesetzten Substanz erzeugt werden kann. Mit Hilfe dieser „Ionen-Bilder" können Stoffe einer Gewässerprobe mit den „Ionen-Bildern" bereits bekannter Substanzen verglichen werden.

Station 9: Expertenwissen 3

Mit verschiedenen Nachweismethoden wie der GC-MS und der LC-MS werden Wasserproben untersucht. Anhand von Grenzwerten wird über die Qualität und Eignung des Wassers entschieden.

Grenzwerte für Trinkwasser

Wurden Substanzen in Gewässerproben nachgewiesen, heißt dies nicht automatisch, dass das Wasser auch als Trinkwasser für den Menschen ungeeignet ist. Ausschlaggebend für die Verwendung als Trinkwasser sind unterschiedliche Grenzwerte.

Der Trinkwassergrenzwert gibt die maximale Stoffkonzentration einer Substanz im Trinkwasser an. Der Wert wird so bestimmt, dass zum Beispiel mit 2 Litern Wasser nicht mehr als 10 % der Tagesdosis einer Substanz aufgenommen werden.

Ist die Langzeitwirkung einer Substanz noch unbekannt, verwendet man den GOW-Wert (gesundheitlicher Orientierungswert). Dieser Wert erlaubt eine Stoffkonzentration von 0,01 bis 3,0 μg/Liter. Weitere Orientierungswerte sind TDI/ADI (tolerierbare/akzeptierbare Tagesdosis), GFS (Geringfügigkeitsschwellenwert) und NOEC (no observed effect concentration).

Das Rechenbeispiel Diclofenac

2008 betrug die höchste gemessene Stoffkonzentration des Schmerzmittels Diclofenac 0,000006 mg/L. Wenn ein Erwachsener 70 Jahre lang täglich ca. 2 Liter des verunreinigten Wassers trinkt, nimmt er im Laufe seines Lebens ca. 0,307 mg Diclofenac zu sich. Eine Diclofenactablette hat eine Dosis von 100 mg. Damit enthält sie 300-mal mehr Diclofenac als durch den lebenslangen Konsum von täglich 2 Litern Wasser aufgenommen werden würden.

Station 9: Lösung 1

1. Was versteht man unter dem Begriff **anthropogene Substanzen**? Nenne zwei Beispiele.

Unter dem Begriff anthropogene Substanzen versteht man alle vom Menschen künstlich hergestellten Stoffe, zum Beispiel Medikamente oder Reinigungsmittel.

2. Erkläre, warum neben dem **direkten Eintrag** auch die korrekte Verwendung von Medikamenten problematisch sein kann.

Auch richtig eingenommene Medikamente gelangen ins Abwasser. Zum einen, weil sie vom Körper ausgeschieden werden. Zum anderen, weil Medikamente, die äußerlich angewendet werden (zum Beispiel in Salben), beim Waschen ins Abwasser gelangen.

3. Was versteht man unter PNEC?

Die PNEC = predicted no effect concentration beschreibt die Konzentration eines Stoffes, bei der keine Gefahr für Mensch und Umwelt besteht.

4. Nenne zwei verschiedene Methoden (inkl. Abkürzung), die in der analytischen Chemie verwendet werden, um Wasserproben auf Spurenstoffe zu untersuchen.

GC-MS: Gaschromatographie in Verbindung mit Massenspektrometer

LC-MS: Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit Massenspektrometer

Station 9: Lösung 2

5. Erkläre in 3-5 Sätzen, worin sich die beiden Untersuchungsmethoden unterscheiden.

Die GC-MS eignet sich für Substanzen, die sich in die Gasphase überführen lassen und deren Struktur dabei nicht zerstört wird. Die mobile Phase ist dabei der Analyt in der Gasphase, die stationäre Phase ist dabei fest oder flüssig. Die LC-MS hingegen wird für Substanzen verwendet, die sich in Wasser oder anderen Lösungsmitteln lösen lassen. Die mobile Phase ist dabei der Analyt, welcher sich in Wasser oder anderen Lösungsmitteln gelöst hat, die stationäre Phase ist meistens eine Schicht aus Kieselgel.

6. Erkläre, warum auch mit modernen Analysemethoden nicht alle Substanzen im Wasser nachgewiesen werden können.

Es können nur Spuren von Substanzen in Wasserproben nachgewiesen werden, deren Struktur bereits bekannt ist. Mit Hilfe der bekannten Struktur kann dann die Struktur in der Probe verglichen werden.

7. Erkläre den **Trinkwassergrenzwert**.

Der Trinkwassergrenzwert beschreibt den maximalen Wert einer Stoffkonzentration (zum Beispiel eines Medikaments) im Wasser. Der Wert darf 10 % der Tagesdosis einer chemischen Substanz in 2 Litern Trinkwasser nicht überschreiten.

8. Beschreibe, wann der **GOW-Wert** verwendet wird.

Der gesundheitliche Orientierungswert (GOW-Wert) wird als Vorsorgewert verwendet, wenn keine oder nicht ausreichende Daten für eine genauere Beurteilung vorhanden sind und kein Trinkwassergrenzwert vorliegt.