

STOFF-IDENT: Aufbau einer Datenbank zur Identifizierung anthropogener Spurenstoffe & Abbauprodukte

A. Bayer, M. Letzel, M. Sengl (LfU), F. Leßke, M. Luthardt (HSWT), S. Große, T. Letzel (TUM), A. Heermann, W. Schulz, W. Weber(LW)

RISK-IDENT:

Arzneimittel, Duftstoffe und andere anthropogene Spurenstoffe gelangen über unser Abwasser in Kläranlagen bis in Oberflächengewässer und Grundwasser. Analytisch erfasst werden vorrangig die bekannten Spurenstoffe.

- Nachweis bisher nicht identifizierter organischer Spurenstoffe und ihrer Metaboliten im Gewässer mithilfe der LC-MS/MS
- Bewertung von Persistenz, ökotoxikologischer Wirkung, Mobilität und Rohwasserrelevanz
- Erprobung eines Verfahrens zur Elimination von Spurenstoffen in der Abwasserreinigung
- Erstellung von Handlungsanweisungen sowie Wissenstransfer an die Zielgruppen Kommunen, Wirtschaft, Bürger und Fachgremien.

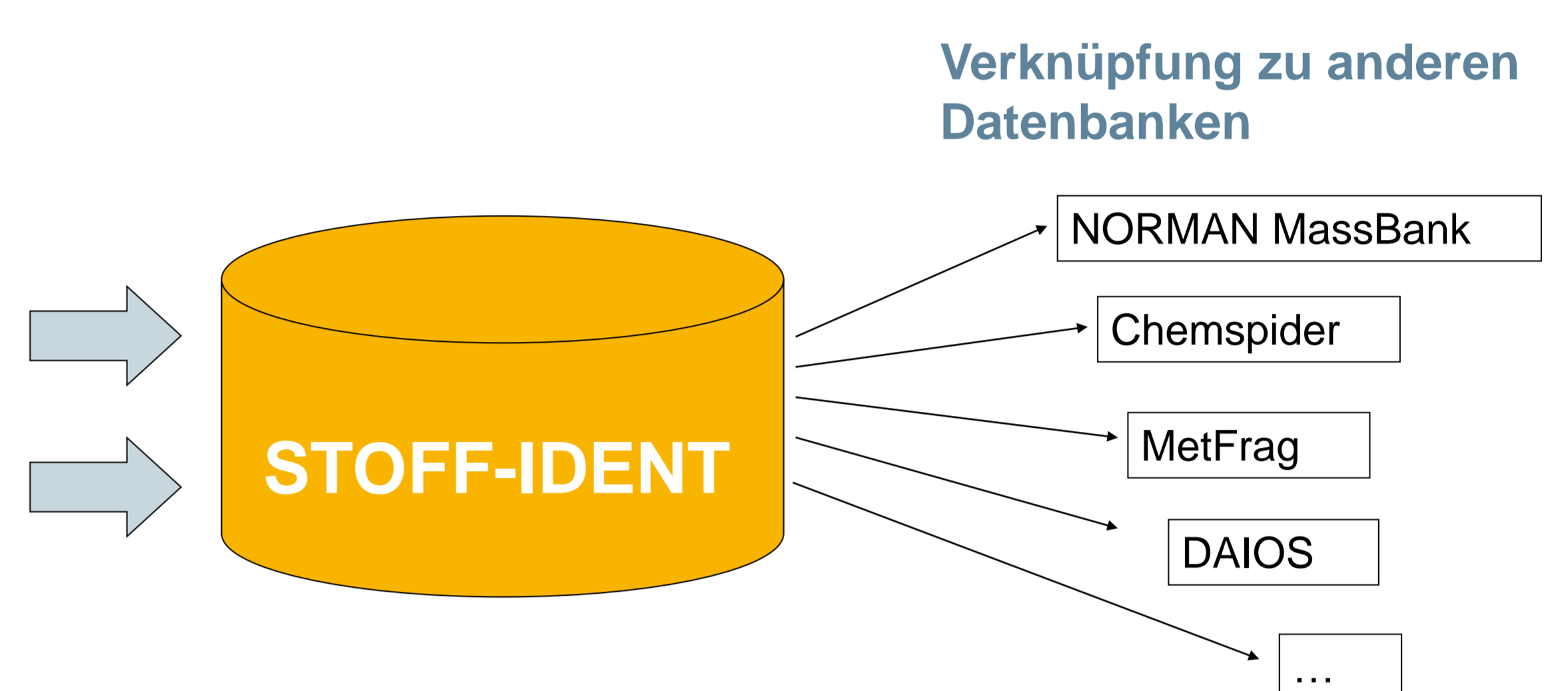


STOFF-IDENT: Datenbank zur Identifizierung unbekannter und bekannter Stoffe in Gewässern

Datensätze für potenziell gewässerrelevante Stoffe:

- Bisher unter REACH registrierte Stoffe (>1000 t/year; Einstufung in R50/50 >100 t/year; CMR (Cat. 1+2) ≥ 1 t/a)
- PSM und Metabolite
- Biozid-Wirkstoffe
- Human- und Tierarzneimittelwirkstoffe
- Duftstoffe
- Priorisierte Substanzen (z.B. NORMAN list of emerging pollutants)
- Transformationsprodukte aus Vorhersagemodellen generiert (z.B. University of Minnesota Pathway Prediction System UM-PPS, CATALOGIC, ZENETH)
- ...

- CAS-Nummer
- Summenformel → exakte Masse
- Hauptnahme
- IUPAC-, chemischer Name
- logP and logD
- pKa
- Zusätzliche Information:**
- Wasserlöslichkeit
- K_H und K_D
- Einstufung in R50/R53
- Anwendung
- Datenquelle

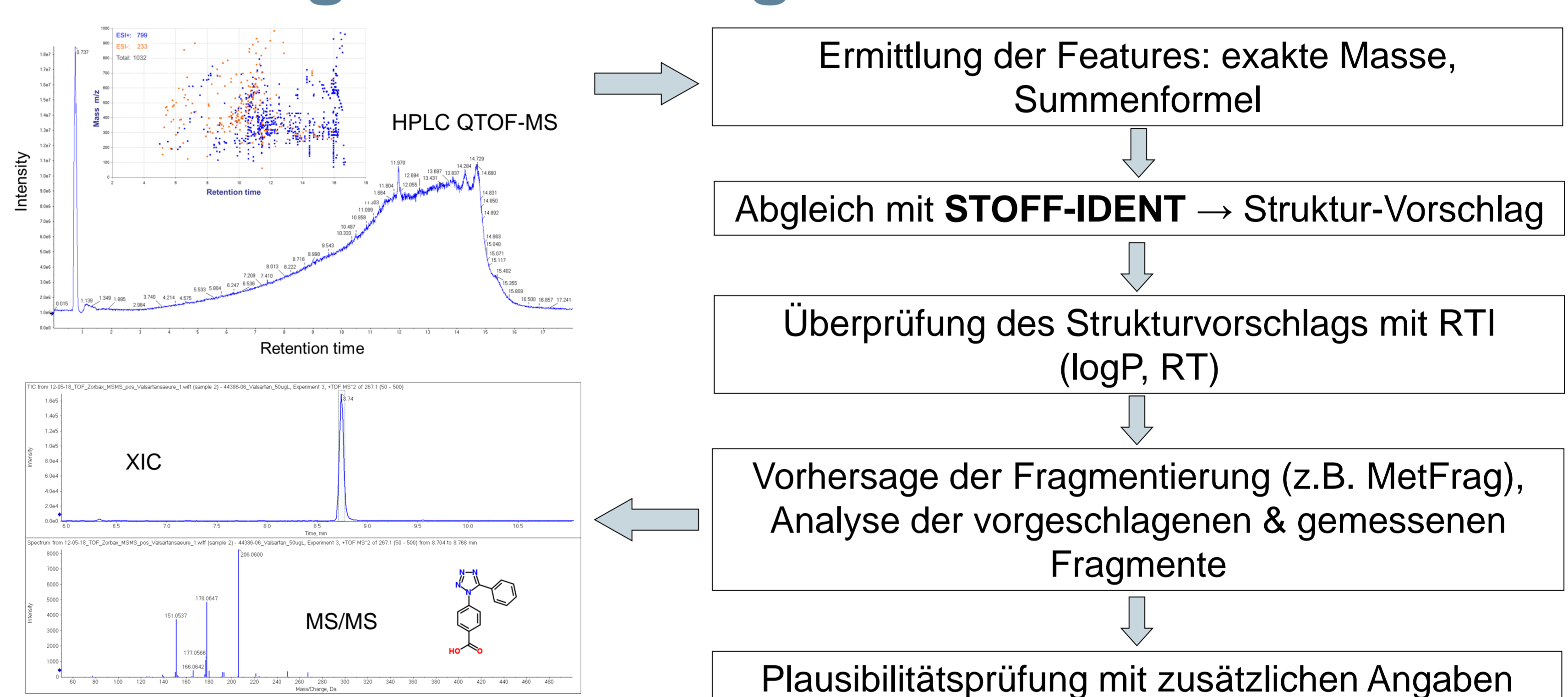


Retentionszeitindex (RTI)

Standardname	Retentionszeit (RT)			logP			logD			
	Langenau	LfU	TUM	Sigma	pubchem	Tomlin	chemicalize.org	ACD	pH 7.4	Marvin pH 7.4
Carbendazim	7.3	8.92	10	1.5	1.5	1.51	2.02	1.52	1.49	1.8
Carbetamide	8.8	14.5	11.8	k.A.	1.6	k.A.	1.65	1.52	1.52	1.65
Prosulfocarb	16.9	21.3	20.1	k.A.	3.9	4.65	4.17	3.99	3.99	4.17

- Normalisierung der RT mithilfe logP-Standard-Mix über neue programmierte Software (openMASP.hswt.de)
- Vorhersage der RT unbekannter Substanzen
- Der RTI ermöglicht eine Vergleichbarkeit verschiedener analytischer Labore
- Mai – Juli 2012: Ringversuch zur Evaluierung des RTI mit definierten Lösungen für LC-Analytik, Methode klassische C18-Phasen (Kontakt: T.Letzel@wzw.tum.de)

Non-Target-Screening: LC/HR-MS

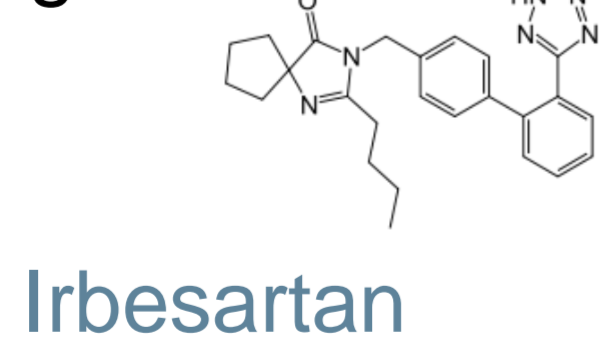


Abbauprodukte: Beispiel Sartane

Mithilfe von Vorhersageprogrammen (z.B. University of Minnesota Pathway Prediction System UM-PPS) lassen sich Abbauprodukte prognostizieren. So wurde Valsartansäure aus dem blutdrucksenkenden Arzneimittel Valsartan vorhergesagt und gemessen (Kern et al. 2010). Die Abbauprodukte der strukturell ähnlichen Substanzen Candesartan, Olmesartan, Eprosartan & Irbesartan sind noch nicht bekannt.



Dosierung von Einzelsubstanzen in Laborkläranlagen



Praktische Analyse der Laborkläranlagen-Abläufe mittels non-target-Analytik.

Theoretische Vorhersage der Abbauprodukte mittels UM-PPS und Überprüfung der Stabilität mit BIOWIN (EpiSuite 4.10).

Für Irbesartan konnten 30 Abbauprodukte theoretisch vorhergesagt werden, die nicht leicht biologisch abbaubar sind, inklusive Valsartansäure.

Summenformel, RT
=> logP (über RTI)



Vergleich der Abbauprodukte in den Laborkläranlagen-Abläufen und der theoretischen Vorhersage über die Summenformel und logP. Analyse von realen Kläranlagen-abläufen und Oberflächengewässern auf identifizierte Abbauprodukte. Nach Identifizierung der Abbauprodukte werden sie in STOFF-IDENT eingepflegt.

Summenformel, berechneter logP



Für Irbesartan wurden bis jetzt 6 Abbauprodukte mit Summenformel identifiziert, die nicht unter den vorhergesagten sind. Weitere Abbauprodukte sind entstanden, die bis jetzt aber noch nicht mit Summenformel identifiziert wurden. Valsartansäure konnte sowohl theoretisch vorhergesagt werden als auch im Ablauf der Laborkläranlage und in Oberflächengewässern identifiziert werden.