



Mischungstoxizität in der Erft – Toxizitätstreiber und Non-Detects

Nele Markert (nele.markert@lanuv.nrw.de), Stefan Rhiem (stefan.rhiem@lanuv.nrw.de), Michael Trimborn (michael.trimborn@erftverband.de), Barbara Guhl (barbara.guhl@lanuv.nrw.de)

Zusammenfassung

In Oberflächengewässern treten Substanzen in komplexen Stoffmischungen auf. Um zukünftig Mischungseffekte ergänzend in die Bewertung des Gewässerzustands einbeziehen zu können, hat das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) ein Projekt zur Erfassung von Stoffmischungen durchgeführt. In dem Beispielgewässer Erft wurden akute Mischungsrisiken für 32 % und chronische Mischungsrisiken für 90 % der Proben berechnet. Die betrachteten Organismengruppen waren dabei unterschiedlichen Mischungstoxikologischen Risiken ausgesetzt und wurden von verschiedenen stofflichen Treibern beeinflusst. Die chemische Belastung eines Gewässers kann durch Mischungstoxikologische Verfahren umfassender charakterisiert werden als durch einzelstoffbasierte Bewertungen. Bei günstiger Datelage können auch mögliche Wirkungen von unterhalb der Nachweisgrenze vorliegenden Substanzen (Non-Detects) abgeschätzt werden.

Hintergrund

Zahlreiche chemische Substanzen gelangen täglich über Kläranlagen (KA) oder diffuse Einträge in unsere Gewässer, darunter Arzneimittel (AZM), Pflanzenschutzmittel (PSM) sowie Industrie- und Haushaltschemikalien. In den Gewässern bilden diese Spurenstoffe komplexe Stoffmischungen. Wissenschaftliche Untersuchungen zeigten, dass sich die Effekte der einzelnen Substanzen in der Mischung zu ausgeprägten Effekten summieren können (A lot from a little) (vgl. Kortenkamp et al. 2009; Thrupp et al. 2018). Dadurch können auch Mischungen, bei denen die Substanzen Konzentrationen unterhalb ökotoxikologischer Schwellenwerte aufweisen, negative Auswirkungen auf die aquatische Lebensgemeinschaft haben (Something from nothing) (Silva et al. 2002; Thrupp et al. 2018). Es wurden bereits verschiedene Studien zur Bedeutung von Mischungseffekten in der Umwelt durchgeführt und unterschiedliche Ansätze für die Risikobewertung dieser Stoffmischungen entwickelt (z.B. Backhaus und Faust 2012; Langer et al. 2017). Um Mischungseffekte in der Bewertung der stofflichen Belastung der Gewässer und der darauffolgenden Maßnahmenplanung zur Verbesserung der Gewässerqualität ergänzend zu berücksichtigen, hat das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MULNV) ein Projekt zur Bewertung der Mischungstoxizität in Gewässern durchgeführt. Die vorliegende Veröffentlichung befasst sich mit Teilergebnissen Mischungstoxikologischer Auswertungen für das Erfteinzugsgebiet, mit dem Fokus auf ermittelte Toxizitätstreiber, also

Substanzen mit einem hohen Anteil am berechneten Mischungsrisiko. Daneben werden sogenannte Non-Detects, d.h. im Gewässer aufgrund methodischer Restriktionen nicht erfasste Substanzen, dargestellt und diskutiert.

Methoden

Bewertung der Mischungstoxizität und Identifikation von Toxizitätstreibern

Verschiedene mathematische Konzepte wurden zur Bewertung ökotoxikologischer Effekte definierter Stoffmischungen entwickelt. Dabei hat sich die Konzentrations-Addition (Concentration Addition, CA) weitestgehend als pragmatischer und protektiver Ansatz zur ersten Abschätzung möglicher Mischungsrisiken etabliert (vgl. Kortenkamp et al. 2009). Daher wurden in dem LANUV-Projekt zwei auf der CA basierende Bewertungsansätze zur Bewertung der Mischungstoxizität angewendet. Diese Veröffentlichung befasst sich mit dem Bewertungsansatz RQmix, der anhand der Toxic Units (TU; Quotient der Umweltkonzentration und Effektkonzentration), berechnet wird (Berechnungsdetails in Markert et al. 2020). In Anlehnung an Backhaus und Faust 2012 wurden langfristige Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten (SF1000) ermittelt. Nach den Vorgaben des „Technical guidance for deriving environmental quality standards No. 27“ (TGD; European Commission 2018) wird bei der Verwendung ausschließlich akuter Toxizitätsdaten zur Abschätzung langfristiger Effekte ein Sicherheitsfaktor von 1000 verwendet. Zusätzlich wurden chronische Mischungsrisiken anhand chronischer Toxizitätsdaten (SF10) berücksichtigt. Bei vollständiger Datengrundlage chronischer Toxizitätsdaten kann der Sicherheitsfaktor dabei nach TGD aufgrund niedrigerer Unsicherheiten auf 10 abgesenkt werden. Als letztes wurden akute Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten (SF100) berechnet. Ebenso wie die Sicherheitsfaktoren wurden die Toxizitätsdaten dem TGD entsprechend ausgewählt.

Die Anzahl der Substanzen mit einem hohen prozentualen Anteil an der für eine Mischung berechneten Risiken wurden anhand des P90 Wertes bestimmt. Dieser Wert beschreibt die Mindestanzahl an Substanzen, die zusammen 90% der summierten TU ergeben (Ginebreda et al. 2014). Substanzen mit häufigen und hohen %TU werden als Treiber der Mischungstoxizität bezeichnet.

Spurenstoffagenda Erft

Zur Untersuchung der Spurenstoffbelastung in der Erft wurde von dem Erftverband eine umfassende Probenahmekampagne durchgeführt (Erftverband 2018). Von März 2016 bis März 2017 wurden an 39 Messstellen in der Erft und sieben Neben-

gewässern zu 13 Zeitpunkten Wasserproben entnommen. Vier Probenahmen wurden dabei während Regenwetterabflüssen durchgeführt, neun Probenahmen unter Trockenwetterbedingungen. Die Messstellen lagen ober-, und unterhalb von zehn Kläranlagen-Abläufen, ober- und unterhalb der Mündung der Nebengewässern sowie mündungsnah in den Nebengewässern selbst. Insgesamt wurden 153 verschiedene Spurenstoffe analysiert und 98 Stoffe in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification, LOQ) nachgewiesen.

Non-Detects

Einige Substanzen, sogenannte Non-Detects, liegen im Gewässer in Konzentrationen unterhalb der technischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze vor. Insbesondere Substanzen mit sehr niedrigen Wirkschwellen, wie z.B. Antibiotika, können in diesen Konzentrationen bereits ein verstecktes Umweltrisiko darstellen (Gustavsson et al. 2017). Um Informationen über potentielle Non-Detects zu erhalten, wurden die vom Erftverband erhobenen Daten der Kläranlagen-Abläufe ausgewertet. Konzentrationen in den Kläranlagen-Abläufen wurden mit den Nachweisen in flussabwärts gelegenen Gewässerabschnitten jeweils für parallele Probenahmezeitpunkte verglichen. Um die Substanzen in die Bewertung der Mischungstoxizität aufzunehmen, wurden aus den Konzentrationen in den Kläranlagen-Abläufen (jeweils für die KA mit Befund) und dem zum Probenahme-Zeitpunkt am zugehörigen Pegel ermittelten Abfluss die Konzentrationen im Gewässer abgeschätzt. Darüber hinaus wurde das Umweltrisiko dieser Substanzen vereinfacht anhand des LOQ berechnet.

Ergebnisse

Mischungstoxizität

In der Erft wurden akute Mischungsrisiken für 32 % der Proben berechnet. Chronische Mischungsrisiken wurden auf Basis von akuten Toxizitätsdaten für 60% der Proben, auf Basis von chronischen Toxizitätsdaten für 90% der Proben ermittelt. Die betrachteten Organismengruppen Algen, Makrophyten, Makrozoobenthos und Fische waren dabei jeweils unterschiedlichen Mischungstoxikologischen Risiken ausgesetzt:

Der höchste akute toxische Stress wurde für die Gewässerflora ermittelt. Für ca. 25% der Proben wurden akute Mischungsrisiken berechnet, chronische Mischungsrisiken auf Basis akuter Toxizitätsdaten für bis zu 54% der Proben. Wichtige Treiber waren dabei entsprechend ihrer spezifischen Wirkung Herbizide, sowie Fungizide, Triclosan und die Antibiotika Clarithromycin und Sulfamethoxazol. Besonders in kleineren Nebengewässern führte der Eintrag von PSM zu einem deutlichen Anstieg des Mischungsrisikos.

Chronischer toxischer Stress wurde ganz überwiegend für die Fische registriert. Chronische Mischungsrisiken für diese Organismengruppe traten ganzjährig im gesamten Erftverlauf in insgesamt 90 % der Proben auf. Haupttreiber für dieses Risiko waren die Schmerzmittel Diclofenac und Ibuprofen.

Für das Makrozoobenthos wurden insgesamt seltener und geringere Mischungsrisiken berechnet. Treiber waren dabei v.a. Industriechemikalien (HHCB und Benzotriazol) sowie Insektizide. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur drei Substanzen der besonders relevanten Stoffgruppe der Insektizide gemessen wurden und Tests mit Standardorganismen die hohe Toxizität der Insektizide für Wasserinsekten nicht ausreichend abbilden (Wogram und Liess 2001).

Treiber der Mischungstoxizität

Im Erfteinzugsgebiet trugen im Mittel in 76 % bis 93 % der Proben nur ein bis drei Substanzen zum P90 Wert (90 % der summierten TU) bei (Abbildung 1). Welche Stoffe dabei jeweils als Treiber wirkten, variierte saisonal und regional jedoch stark.

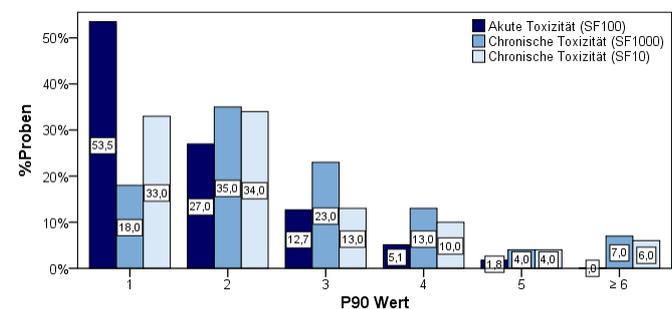


Abb. 1: Mittlere P90 Werte des RQmix berechnet für die akute und chronische Toxizität.

Unsicherheiten und Non-Detects

Mischungstoxikologische Auswertungen liefern nur dann belastbare Ergebnisse, wenn ein geeigneter ausreichend großer Datensatz chemischer und ökotoxikologischer Daten verwendet wird. Ansonsten besteht die Gefahr, die tatsächliche Mischungstoxizität zu unterschätzen. Insbesondere das Probenahmedesign, wie die Häufigkeit der Probenahmen, die Berücksichtigung der Wetterbedingungen und die Messanalytik, beeinflusst die Nachweishäufigkeit und Höhe der gemessenen Stoffkonzentrationen. Über Non-Detects können Daten der Kläranlagen-Abläufe weitere Informationen liefern.

In der Erft wurden während der Probenahmekampagne 50 Non-Detects ermittelt. Davon wurden 19 Substanzen - acht PSM, neun AZM und zwei Industrie- und Haushaltschemikalien - in mindestens drei KA zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen. Die in Deutschland nicht mehr zugelassenen PSM Diuron und Terbutryn sowie Triclosan wurden besonders häufig gefunden. Diese Substanzen sind gleichzeitig durch niedrige Wirkschwellen gekennzeichnet. Aus der Gruppe der AZM wurden vor allem die Antibiotika Azithromycin, Erythromycin, Clarithromycin und Clindamycin sowie der Lipidsenker Gemfibrozil nachgewiesen, ebenfalls Substanzen mit niedrigen Wirkschwellen. Darüber hinaus traten in den Kläranlagen-Abläufen häufig die Betablocker Atenolol, Propranolol und Sotalol auf, die aufgrund höherer Wirkschwellen jedoch eine geringere ökotoxikologische Relevanz haben. Zehn Substanzen wurden während der gesamten Probenahmekampagne ausschließlich in den Kläranlagen-Abläufen nach-

gewiesen, davon allerdings nur zwei Substanzen - Azithromycin und Gemfibrozil - häufiger als einmal.

Azithromycin und Triclosan wurden exemplarisch näher betrachtet. Beide Stoffe zeichnen sich durch eine hohe Toxizität bei zugleich relativ hohen Bestimmungsgrenzen aus. Die TU dieser Substanzen wurden für Algen sowie für Cyanobakterien als sensitive Organismengruppe (bakterizide Wirkung) zum einen vereinfacht anhand des LOQs, zum anderen anhand der für das Gewässer abgeleitete Konzentrationen berechnet (Tabelle 1). Die Annahme der LOQs entspricht dabei einer Worst-Case Annahme, bei der für beide Stoffe die entsprechenden TUs - mit Ausnahme der chronischen Toxizität von Triclosan auf Cyanobakterien - bereits auf ein potenzielles Risiko hinweisen ($TU_{\text{akut}} \geq 0,01$ bzw. $TU_{\text{chr}} \geq 0,1$). Die anhand der Ablaufdaten berechneten Konzen-

trationen waren um einen Faktor 3 bis 100 kleiner als die LOQs der Substanzen. Trotzdem überschritten für Azithromycin die über diese Methode berechneten TUs für Cyanobakterien sowohl den akuten als auch den chronischen Schwellenwert von 0,01 bzw. 0,1. Das Antibiotikum kann in diesen Konzentrationen daher bereits negative Auswirkungen auf die Gewässerflora haben, die in Kombination mit weiteren in dem Gewässer vorkommenden Substanzen verstärkt werden können. Für Triclosan wurden nur für Einzelfälle akute Mischungsrisiken für Algen berechnet.

Die Möglichkeit der Auswertung der Non-Detects bietet sich bei allen Monitoringprogrammen, bei denen parallel zu chemischer Gewässeruntersuchungen Kläranlagen-Abläufe beprobt werden, und kann zusätzliche Informationen über die Gesamtbelastung in einem Gewässer liefern.

Tabelle 1: Berechnete Toxic Units für Azithromycin und Triclosan unter Verwendung der anhand der Ablaufdaten berechneten Konzentration im Gewässer (TU_{Konz}) bzw. des LOQs (TU_{LoQ}). Kritische TU ($TU \geq 0,01$ bzw. 0,1) wurden rot markiert.

Azithromycin	Akut		Chronisch	
	Algen	Cyanobakterien	Algen	Cyanobakterien
TU_{Konz}				
Kessenich (01.03.17)	6,4E-03	3,0E-02	3,0E-02	2,8E-01
Kenten (26.09.16)	8,8E-03	4,1E-02	4,1E-02	3,9E-01
Kenten (29.11.16)	8,8E-03	4,1E-02	4,1E-02	3,9E-01
Kaster (29.11.16)	7,0E-04	3,2E-03	3,2E-03	3,1E-02
$TU_{\text{LoQ}} (0,2 \mu\text{g/L})$	2,4E-02	1,1E-01	1,1E-01	1,1E+00
Triclosan	Akut		Chronisch	
	Algen	Cyanobakterien	Algen	Cyanobakterien
TU_{Konz}				
Kirspenich (26.09.16)*	1,5E-02	8,0E-03	3,9E-02	9,6E-03
Köttingen (26.09.16)*	1,1E-02	6,1E-03	3,0E-02	7,3E-03
Kaster (01.06.16)*	1,3E-03	7,2E-04	3,5E-03	8,7E-04
Wev.(22.03.16)*	5,5E-04	3,0E-04	1,5E-03	3,6E-04
$TU_{\text{LoQ}} (0,02 \mu\text{g/L})$	3,8E-02	2,1E-02	1,0E-01	2,5E-02
*Für Triclosan lagen in den KA weitere Nachweise vor. Die TU waren jeweils $< 0,01$ bzw. 0,1.				

Fazit

Die Gewässerorganismen im Erft Einzugsgebiet werden von einer Vielzahl sich verändernder Stoffmischungen beeinflusst. Dabei führte zum einen ein kontinuierlicher Eintrag einiger Arzneimittel, zum anderen eine anhaltende Belastung mit verschiedenen, im Jahresverlauf variierenden Pestiziden zu hohen akuten und chronischen Mischungsrisiken. Toxischer Stress wurde dabei insbesondere für die Gewässerflora und

die Fische identifiziert. Insgesamt trug jeweils nur eine begrenzte Anzahl an Substanzen maßgeblich zu den Mischungsrisiken jeder Probe bei. Diese Substanzen unterschieden sich jedoch saisonal und regional stark. Weitere Informationen über mögliche nicht erfasste Treiber kann die Auswertung von Kläranlagen-Ablaufdaten liefern, wenn diese zur Verfügung stehen. Auf diesem Weg können Non-Detects identifiziert und ihre Wirkung abgeschätzt werden. Die Analysen der Mischungs-

toxizität, insbesondere die Auswertung der Treiber, kann die Bewertung der Gewässerqualität und die Planung von Maßnahmen zur Verbesserung des ökologischen Zustands der Gewässer zielgerichtet unterstützen.

Weitere Ergebnisse der Mischungstoxikologischen Auswertungen der Beispielgewässer Erft und Wupper sind in Markert et al., 2020 dargestellt und werden im LANUV-Fachbericht 104 (in prep.) veröffentlicht.

Literatur

- Backhaus, T.; Faust, M. (2012): Predictive environmental risk assessment of chemical mixtures: a conceptual framework. In: Environ. Sci. Technol. 2012, 46 (5), p. 2564-2573.
- Erftverband (2018): ABSCHLUSSBERICHT Mikroschadstoffe in der Erft. Bilanzierung/Modellierung, Konzepte zur Reduzierung. Bergheim.
- European Commission (2018): Technical guidance for deriving environmental quality standards (Guidance Document No. 27, Updated version 2018). Brüssel.
- Ginebreda, A.; Kuzmanovic, M.; Guasch, H.; Alda, M. L. de; Lopez-Doval, J. C.; Munoz, I. et al. (2014): Assessment of multi-chemical pollution in aquatic ecosystems using toxic units: compound prioritization, mixture characterization and relationships with biological descriptors. In: Sci. Total Environ. 2014, 468-469, p. 715-723.
- Gustavsson, M.; Kreuger, J.; Bundschuh, M.; Backhaus, T. (2017): Pesticide mixtures in the Swedish streams: Environmental risks, contributions of individual compounds and consequences of single-substance oriented risk mitigation. In: Sci. Total Environ. 2017, 598, p. 973-983.
- Kortenkamp, A.; Backhaus, T.; Faust, M. (2009): State of the Art Report on Mixture Toxicity. Final Report. Executive Summary.
- Langer, M.; Junghans, M.; Spycher, S.; Koster, M.; Baumgartner, C.; Vermeissen, E.; Werner, I. (2017): Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. In: Aqua & Gas 2017, 4, p. 58-68.
- Markert, N.; Rhiem, S.; Trimborn, M.; Guhl, B. (2020): Mixture toxicity in the Erft River: assessment of ecological risks and toxicity drivers. In: Environ. Sci. Eur. 2020, 32 (51).
- Silva, E.; Rajapakse, N.; Kortenkamp, A. (2002): Something from "nothing"- Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. In: Environ. Sci. Technol. 2002, 36, p. 1751-1756.
- Thrupp, T. J.; Runnalls, T. J.; Scholze, M.; Kugathas, S.; Kortenkamp, A.; Sumpter, J. P. (2018): The consequences of exposure to mixtures of chemicals: Something from 'nothing' and 'a lot from a little' when fish are exposed to steroid hormones. In: Sci. Total Environ. 2018, 619-620, p. 1482-1492.
- Wogram, J.; Liess, M. (2001): Rank ordering of macro-invertebrate species sensitivity to toxic compounds by

comparison with that of *Daphnia magna*.

In: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2001, 67 (3), p. 360-367.

Korrespondenzadresse

Nele Markert

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW
Wallneyer Straße 6,

45133 Essen

Telefon: +49 (0) 201 7995-1283

E-Mail: nele.markert@lanuv.nrw.de

<http://www.lanuv.nrw.de/umwelt/oekotoxikologie>