

Screeninganalysen bei Abfall- und Altlasten- untersuchungen

September 2013

Bericht im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

bachema
Analytische Laboratorien

 **BMG**
AN  ARCADIS COMPANY

Impressum

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU) , Abt. Boden und Biotechnologie, CH-3003 Bern
Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)

Auftragnehmer

Bachema AG und BMG Engineering AG

Autoren

Rolf Gloor, Olaf Haag Bachema AG

Felix Bühler BMG

Begleitung BAFU

Christiane Wermeille, Kaarina Schenk, Rolf Kettler

Dieser Bericht wurde im Auftrag des BAFU verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Inhalt

Einleitung.....	4
1.1 Ausgangslage und Zielsetzung	4
1.2 Verwendete Unterlagen.....	4
1.3 Bedeutung des Begriffs „Screening“	4
2 Anforderungen an die Screeninganalytik	6
2.1 Anwendungsbereich, Möglichkeiten und Grenzen.....	6
2.2 Anforderung an eine Non-Target-Screening-Methode.....	7
2.3 Umgang mit Resultaten aus Screeninguntersuchungen.....	7
2.3.1 Allgemeines	7
2.3.2 Identifizierte Substanzen	8
2.3.3 Unbekannte Substanzen oder „Unknowns“	9
3 Anwendung der Technik von Non-Target-Screenings	10
3.1 Non-Target-Screeninganalysen	10
3.2 Aktuelle Situation in Bezug auf den Einsatz von Non-Target-Screenings in der Schweiz	11
3.2.1 Umfrage bei Laboratorien in der Schweiz	11
3.2.2 GC-MS Screenings; Auswertung Umfrage.....	12
3.3 LC-MS Screenings; Auswertung Umfrage	13
3.4 LC-MS (/MS) Screenings	13
4 Methodenvorschlag.....	14
4.1 Methode „AUE Basel Stadt“	14
4.2 Methode „Qualitätssicherungskonzept Prof. M. Oehme“ (Version 2010)	14
5 Abkürzungen	15
6 Literatur	16

Anhänge

Anhang 1: Fragebogen

Einleitung

1.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Bei der Untersuchung von belasteten Standorten und Abfällen kommen in letzter Zeit vermehrt sogenannte Screeninganalysen zum Einsatz. Mittels Screeninganalysen sollen auch Substanzen erkannt werden können, die mit einer zielgerichteten Analytik von definierten Einzelsubstanzen allenfalls übersehen würden.

Der vorliegende Bericht soll die zurzeit vorhandenen Möglichkeiten und Grenzen der Screeninganalytik im Abfall- und Altlastenbereich aufzeigen. Hierzu wird zunächst geklärt, welche Arten von Screening existieren und welches Screening in welchen Fällen eingesetzt werden kann. Anhand einer Umfrage, zu welcher private und kantonale Laboratorien eingeladen wurden, wird aufgezeigt, wo und wie in der Schweiz aktuell Screenings durchgeführt werden.

Weiter werden die speziellen Anforderungen an Screeningverfahren erörtert und die Frage diskutiert, inwiefern Screeningdaten direkt für den Vollzug genutzt werden können oder wann Bestätigungsanalysen mit Standardanalytik vorliegen müssen. Zudem wird auch ein Vorgehen vorgeschlagen, das beim Nachweis von unbekanntem Substanzen, die im Screening zwar erfasst, nicht aber identifiziert werden können, angewendet werden kann.

Der Bund kann gemäss der Verordnung über die Abgabe bei der Sanierung von Altlasten (VASA) Abgeltungen für Altlastenuntersuchungen und Sanierungen leisten. Eine der Voraussetzungen für diese Abgeltung ist, dass die angewendeten Verfahren dem Stand der Technik entsprechen. Da „Screeninguntersuchungen“ derzeit nicht in der BAFU Vollzugshilfe „Analysemethoden für Feststoff- und Wasserproben (Ausgabe 2010)“ aufgeführt sind, werden solche Untersuchungen nicht oder nur in begründeten Einzelfällen subventioniert. Voraussetzung für dieses Screening ist gemäss Bundesrat eine einheitliche, international anerkannte und von den Labors anwend- und interpretierbare standardisierte Methode [Bundesrat, 2010].

Dieser Bericht dient als Entscheidungsgrundlage für die Aufnahme einer verbindlichen Methode nach dem Stand der Technik in die BAFU – Vollzugshilfe: Analysemethoden im Abfall- und Altlastenbereich.

1.2 Verwendete Unterlagen

Der vorliegende Bericht stützt sich neben den relevanten gesetzlichen Bestimmungen und technischen Richtlinien auf die folgenden Grundlagen:

- Literatursuche bei nationalen und internationalen Herausgebern von Prüfvorschriften für „Umweltanalytik“ (ISO, DIN, OECD, EPA)
- Umfrage der Gruppe „Lab'Eaux“ unter seinen Mitgliedern
- Umfrage bei Schweizer Laboratorien, die sich mit der Untersuchung von Wässern befassen
- Gespräche mit Experten auf dem Gebiet der Altlastenuntersuchung
- Gespräche mit Fachpersonen des BAFU, Abteilung Gewässerschutz

1.3 Bedeutung des Begriffs „Screening“

Der Begriff „Screening“ [von engl. *to screen* = *sieben, aussieben, sichten, überprüfen*] wird in der chemischen Analytik für eine Vielzahl von Methoden und Verfahren verwendet. Allgemein wird unter Screening verstanden, eine mehr oder weniger genau definierte Anzahl von Proben auf gewisse Inhaltstoffe zu untersuchen.

In einem engeren Sinne wird in der chemischen Analytik unter „Screening“ ein Testverfahren verstanden, mit dem eine Probe auf das Vorhandensein definierter Substanzen untersucht wird. Wird gezielt nach zuvor bekannten Substanzen gesucht, handelt es sich um ein Target-Screening. Soll eine Probe auch auf zuvor unbekannte Substanzen hin untersucht werden, handelt es sich um ein Non-Target-Screening. Im vorliegenden Bericht wird nur auf die letztgenannten Non-Target-Screenings eingegangen.

In der öffentlichen Diskussion wird fälschlicherweise oft davon ausgegangen, dass mit Non-Target-Screenings alle in einer Probe enthaltenen relevanten Substanzen erfasst und erkannt werden. Da jedoch Probenvorbereitungs- und Messverfahren immer eine Selektion der Auswahlkriterien für den Nachweis von Substanzen bedeuten, kann auch ein noch so umfassendes „Screeningverfahren“ nie alle Stoffe in einer Probe erfassen.

Bei allen Non-Target-Screeninguntersuchungen wird bereits die Wahl der Probenvorbereitungsschritte (Filtration, Extraktion mit Lösemitteln, Aufkonzentrierung/Anreicherung an einer Festphase) und des Messsystem (GC-MS Bedingungen, LC-MS-Bedingungen, Bibliothek mit Vergleichsspektren) das Ergebnis signifikant beeinflussen. Zusätzlich wird die Auswertung in besonderem Masse auch durch die Erfahrung und Kenntnis des Analytikers geprägt. Vergleichsuntersuchungen zwischen einzelnen Laboratorien werden daher immer zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, wenn keine ganz genau definierte und verbindliche Analysevorschrift vorliegt.

2 Anforderungen an die Screeninganalytik

2.1 Anwendungsbereich, Möglichkeiten und Grenzen

Screeninganalysen werden fast ausschliesslich für die Untersuchung von gering bis mässig belasteten Wasserproben eingesetzt. Dies hat auch die Umfrage bei den Labors (siehe 3.2.1) ergeben. Screeninganalysen von belasteten Bodenproben oder Abfallproben können zwar durchwegs sinnvoll sein, jedoch muss das eingesetzte Verfahren der jeweiligen Fragestellung angepasst sein (z.B. beim so genannten GC-Fingerprint zur Charakterisierung von Ölen oder Kohlenwasserstoffgemischen). Das Bedürfnis nach einem standardisierten Verfahren für Feststoffproben resp. Abfallproben besteht daher nicht.

Bei der Untersuchung von Feststoffproben auf organische Stoffe mittels Screeningverfahren treten zusätzliche Probleme auf, die sich im Rahmen einer standardisierten Methode nur schwer lösen lassen. Durch die Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel treten häufig Matrixprobleme auf, die die Identifikation von unbekanntem Peaks im Chromatogramm erheblich stören. Ein Reinigungsschritt zur Abtrennung dieser störenden Begleitstoffe (z.B. durch Reinigung an einem Adsorptionsmaterial wie Florisil, Aluminiumoxid, Aktivkohle oder flüssig-flüssig Extraktion) kann einen Minderbefund an den nachzuweisenden Substanzen bewirken, so dass die Screeninguntersuchung wieder eingeschränkt wird.

Eine Möglichkeit zur indirekten Untersuchung von Feststoffproben bildet die Analyse eines wässrigen Eluates. Dabei wird, analog zum Eluattest nach der Altlastenverordnung AltIV oder nach der Technischen Verordnung über Abfälle TVA nur derjenige Anteil an Schadstoffen bestimmt, der mit Wasser aus der Feststoffmatrix mobilisierbar ist (freigesetzt werden kann). Die eigentliche Screening-Analyse erfolgt dann gemäss nachstehenden Bedingungen in der durch Elution gewonnenen Wasserprobe.

Bei der Auswahl eines Analyseverfahrens ist immer zu überlegen, was mit den Ergebnissen der Untersuchung ausgesagt werden kann oder soll. Auch bei einer Screeninguntersuchung muss zuerst klar sein, wozu die dabei gewonnenen Erkenntnisse eingesetzt werden können.

Bei Untersuchung von Wasserproben wird prinzipiell von 2 unterschiedlichen Szenarien ausgegangen:

- A)** Gewässerüberwachung im Rahmen der Gewässerschutzverordnung (Grundwasser, Oberflächengewässer: Überwachung von Gewässern, Beobachtung langfristiger Trends, Hintergrundbelastungen, Erkennen von Schadenfällen.)
- B)** Gewässeruntersuchung im Rahmen der Altlastenverordnung (Belastete Standorte: Ziel: Beurteilung der Sanierungs- oder Überwachungsbedürftigkeit von Standorten).

Im Fall A) werden in der Regel Grund- und Oberflächengewässer untersucht, um langfristige Trends einer möglichen Kontamination zu erfassen, Schadenfälle zu erkennen oder Entsorgungswege von Abwasserproben zu überprüfen. Bei der Diskussion mit Gewässerschutzfachleuten des BAFU zeigte sich, dass zur Beurteilung von Grund- oder Oberflächengewässern nach der Gewässerschutzverordnung (Fall A) kein unmittelbarer Bedarf für standardisierte Screeningmethoden besteht. Die Methoden werden fallweise den jeweiligen Fragestellungen angepasst. Für die weitere Diskussion zur Auswahl einer geeigneten Screeningmethode werden deshalb die speziellen Anforderungen für die Untersuchungen nach Gewässerschutzverordnung (oder Lebensmittelbuch für Trinkwasser) nicht berücksichtigt.

Im Fall B) steht die Frage im Vordergrund, ob für einen Standort im Sinne der Altlastenverordnung ein Überwachungs- resp. Sanierungsbedarf besteht.

Belastete Standorte weisen in der Regel Abfälle auf, die bereits über längere Zeit am Standort vorhanden sind oder vom Standort in die Umwelt gelangen. Die Schadstoffe sind meistens wenig mobil (schlecht wasserlöslich) und unter den vor Ort herrschenden Bedingungen schlecht abbaubar. Eine breite Palette dieser Verbindungen kann mit einer standardisierten Analytik (Target-Analytik oder zielgerichteter Analytik) erfasst werden. Mittels Screeninganalytik können allenfalls zusätzliche Substanzen erfasst werden, welche bei der Target-Analytik übersehen würden

Screeningverfahren (Non-Target-Analytik) können im Rahmen von Altlastenuntersuchungen bei verschiedenen Fragestellungen hilfreich sein:

- Die Screeninganalytik kann als Erstuntersuchung eingesetzt werden um zu klären, welche Substanzen oder Substanzklassen vorliegen.
- Die Screeninganalytik kann als Ergänzung zur standardisierten Altlasten Analytik eingesetzt werden um im Sinne einer Radaraufnahme zusätzliche Substanzen zu erfassen.
- In Einzelfällen kann das Screeningverfahren eingesetzt werden, um den Einfluss eines belasteten Standortes auf die unmittelbare Umgebung abzuklären. Dies kann dann auch bedeuten, dass Substanzen, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten (sogenannte Unbekannte oder Unknowns), trotzdem als „Marker (Leitsubstanz)“ beispielsweise für Ausbreitungsmodelle hinzugezogen werden können.

2.2 Anforderung an eine Non-Target-Screening-Methode

- a. Die Prüfmethode muss mit den dem heutigen Stand der Technik entsprechenden Prüfinstrumenten durchführbar sein
- b. Die Methode muss reproduzierbare Ergebnisse liefern
- c. Die Methode muss von den Behörden akzeptiert sein.
- d. Die Angabegrenzen des Verfahrens müssen klar definiert sein in Bezug auf Referenzsubstanzen und in einem Bereich liegen, der nur relevante Konzentrationen erfasst. (z.B. 0.1 µg/L).
- e. Der Umgang mit „Unknowns“ muss geregelt sein (siehe Kapitel 2.3.3).

2.3 Umgang mit Resultaten aus Screeninguntersuchungen

2.3.1 Allgemeines

Bei Umfragen im Zusammenhang zu diesem Bericht wurde uns immer wieder bestätigt, dass die eigentliche Herausforderung bei der Screeninganalytik der Umgang mit den daraus gewonnenen Resultaten ist. Dieses Kapitel enthält Überlegungen und Empfehlungen zur Auswertung und Bewertung von Screening Resultaten.

Falls bei einer Screeninguntersuchung eine Substanz nachgewiesen wird, stellen sich die folgenden Fragen:

- Gilt das Auftreten dieser Substanz an der entsprechenden Messstelle als gesichert?
- Ist der Nachweis dieser Substanz für die Beurteilung des Überwachungs- resp. Sanierungsbedarfs relevant?

Zur Beantwortung der ersten Frage sollten methodische Vorkehrungen (u.a. Blindwertkontrollen über das gesamte Messverfahren inklusive Probenahme) getroffen werden. Zudem sollte das Auftreten einer Substanz erst dann als gesichert angesehen werden, wenn diese in mindestens drei verschiedenen Proben der gleichen Messstelle nachgewiesen wurde.

Die Frage, ob der Nachweis einer Substanz für die Beurteilung des Überwachungs- resp. Sanierungsbedarf eines spezifischen Standort relevant ist oder nicht wird sinnvoller Weise unter Einbezug der übrigen an der entsprechenden Messstelle nachgewiesenen Substanzen beantwortet. Hierbei kann es hilfreich sein, die nachgewiesenen Substanzen in die drei folgenden Kategorien zu unterteilen:

- Eindeutig identifizierte Substanzen, für welche in der Altlastenverordnung ein Konzentrationswert festgelegt ist
- Substanzen, welche zwar eindeutig identifiziert werden können, die aber nicht in der Altlastenverordnung aufgeführt sind
- Substanzen, welche mittels Massenspektrometrie nicht eindeutig identifiziert werden können (Unknowns)

Substanzen, welche sich bei einer Screeninguntersuchung als nicht relevant erweisen, sollten dennoch dokumentiert werden. Es ist möglich, dass diese Substanzen zu einem späteren Zeitpunkt relevant werden und deren früheres Auftreten interessiert, z.B. wenn die einen Überwachungs- oder Sanierungsbedarf auslösenden Substanzen bei einer Messstelle nicht mehr nachweisbar sind, die bisher nicht relevanten Substanzen aber schon.

Als Spezialfall im Rahmen von Altlastenabklärungen sind Untersuchungen in Trinkwasserfassungen zu betrachten. Gemäss Altlastenverordnung liegt für einen Standort ein Sanierungsbedarf vor, wenn von diesem Standort stammende Substanzen, unabhängig von deren Konzentration, in einer Trinkwasserfassung nachgewiesen werden. In einem solchen Fall steht altlastenrechtlich weniger die genaue Quantifizierung resp. auf die toxikologische Beurteilung der Substanz im Mittelpunkt als vielmehr auf die Klärung, ob die entsprechende Substanz tatsächlich vom betrachteten Standort stammt.

2.3.2 Identifizierte Substanzen

Aus praktischen Gründen wird zunächst geprüft, ob auf Grund der in der Altlastenverordnung aufgeführten Konzentrationswerte allenfalls ein Überwachungs- resp. Sanierungsbedarf gegeben sein könnte. Dies kann durch Substanzen, die über Screeninganalytik erstmals erfasst worden sind und anschliessend mit einer validierten Methode bestätigt wurden, erfolgen oder über Substanzen, die direkt mit konventioneller Altlastenanalytik erfasst worden sind. Ist dies der Fall, relativiert sich die Bedeutung der übrigen identifizierten Substanzen sowie der Unknowns.

Ist dies nicht der Fall, stellt sich die Frage, ob allenfalls die übrigen identifizierten Substanzen oder die Unknowns einen Überwachungs- resp. Sanierungsbedarf auslösen könnten. Um diese Frage beantworten zu können, müssen vorgängig für identifizierte Substanzen entsprechend der Altlastenverordnung Konzentrationswerte hergeleitet werden. Da solche Abklärungen mit erheblichem Aufwand verbunden sind empfiehlt es sich, die Anzahl der nachgewiesenen Substanzen auf die toxikologisch relevanten Substanzen zu verringern. Hierzu bietet sich für die eindeutig identifizierten Substanzen das im Trinkwasserbereich eingeführte TTC-Konzept an. Substanzen, welche in Konzentrationen unterhalb des via TTC-Konzept ermittelten Werts vorliegen, können als nicht relevant eingestuft werden und es müssen keine weiteren toxikologischen Abklärungen getroffen werden.

Ergeben sich aus diesen Abklärungen Hinweise darauf, dass eine mittels Screeninguntersuchung nachgewiesene und identifizierte Substanz für die Beurteilung des Überwachungs- respektive Sanierungsbedarfs relevant sein könnte, muss diese Substanz zwingend mittels validierter Einzelstoffana-

lytik (Target-Analytik) quantifiziert werden. Nur so kann abschliessend beurteilt werden, ob der in der Altlastenverordnung aufgeführte Konzentrationswert resp. bei nicht in der Altlastenverordnung aufgeführten Substanzen der für den spezifischen Standort hergeleitete Konzentrationswert tangiert wird oder nicht. Die mittels einer Screeninguntersuchung mögliche halbquantitative Abschätzung der Konzentration ist hierfür nicht ausreichend.

2.3.3 Unbekannte Substanzen oder „Unknowns“

Screeninguntersuchungen zielen darauf ab, mit einer Untersuchungsmethode möglichst viele der in einer Probe vorhandenen Stoffe zu erfassen. In der Regel werden dabei möglichst universelle Detektorsysteme (in der Regel ein Massenspektrometer) eingesetzt. Die Massenspektren der nachgewiesenen Signale werden dann durch Vergleiche mit Referenzverbindungen oder mit Bibliotheksspektren ausgewertet. Im Idealfall lassen sich so eindeutige Rückschlüsse auf eine bekannte Verbindung ziehen. Auf Grund der Vielzahl an organischen Verbindungen (*CAS Datenbank: > 25 Mio. Substanzen*) wird es nie möglich sein, alle Stoffe eindeutig zu identifizieren. Etliche Substanzen werden daher als „unbekannt“ eingestuft werden.

Eine Substanz gilt als unbekannt, wenn Sie nicht mit einer genügenden Sicherheit einer bekannten Substanz zugeordnet werden kann. Die Bedingungen, unter welchen eine Substanz als identifiziert gilt, sind mit der jeweiligen Prüfvorschrift festzulegen.

In praktischen Anwendungen, insbesondere Untersuchungen von Deponien, werden häufig Substanzen gefunden, die nicht identifiziert werden können, da sie beispielsweise nicht in den verwendeten Spektrenbibliotheken enthalten sind oder die Qualität der Spektren für eine Zuordnung ungenügend ist (durch Überlagerung mit Störsubstanzen).

Wenn bereits identifizierte Substanzen gemäss Kapitel 2.3.2 einen Handlungsbedarf für eine Sanierung bewirken, kann auf die weitere Beurteilung der in der Probe ebenfalls vorhandenen „Unknowns“ verzichtet werden, wenn diese „Unknowns“ in ähnlichen Konzentrationsbereichen wie die identifizierten Substanzen vorliegen. Anderenfalls ist nach untenstehendem Verfahren vorzugehen.

Für die Unknowns ist das TTC-Konzept nicht direkt anwendbar, da die chemischen Strukturen der entsprechenden Substanzen nicht genau bekannt sind. Als pragmatischer Ansatz wird, in Anlehnung an das TTC-Konzept, folgendes Vorgehen vorgeschlagen:

- Unknowns in Konzentrationen unter 0.0001 mg/L (unterer Toleranzwert gemäss TTC-Konzept) werden als nicht relevant angesehen und es werden keine weiteren toxikologischen Abklärungen getroffen
- Unknowns in Konzentrationen unter 0.01 mg/L (oberer Toleranzwert gemäss TTC-Konzept) und ohne Hinweis auf Heteroatome (N, P, S, Cl, Br, F, I) werden als nicht relevant angesehen und es werden keine weiteren toxikologischen Abklärungen getroffen. Besteht kein Hinweis auf Heteroatome, geht man davon aus dass es sich um reine Kohlenwasserstoffe handelt.
- Für Unknowns in Konzentrationen über 0.0001 mg/L und mit Hinweis auf Heteroatome (N, P, S, Cl, Br, F, I) werden weitere Anstrengungen zur genaueren Aufklärung der chemischen Struktur vorgenommen mit dem Ziel, eine Beurteilung gemäss TTC-Konzept vornehmen zu können.
- Für Unknowns in Konzentrationen über 0.01 mg/L werden weitere Anstrengungen zur genaueren Aufklärung der chemischen Struktur vorgenommen mit dem Ziel, einen Konzentrationswert gemäss Altlastenverordnung herleiten zu können. Die weiteren Anstrengungen können einerseits methodischer Art sein (hochauflösende Massenspektrometrie, Einsatz von LC-MS usw.) oder auch zusätzliche Abklärungen über die mögliche Herkunft der Substanz beinhalten.

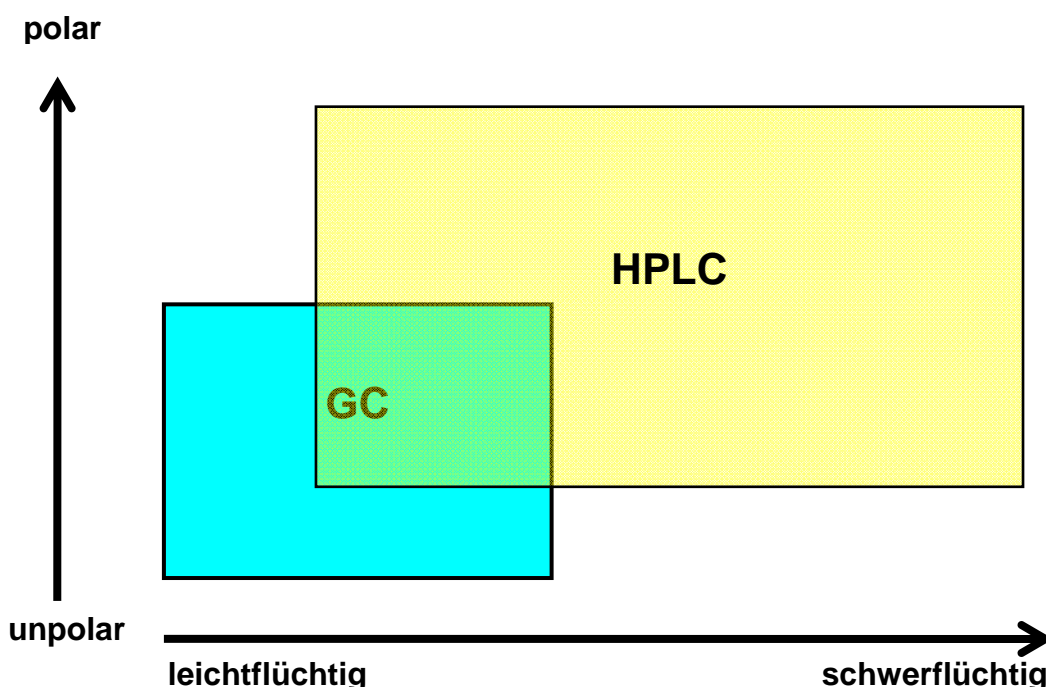
3 Anwendung der Technik von Non-Target-Screenings

3.1 Non-Target-Screeninganalysen

Non-Target-Screening werden ausschliesslich zur Erfassung von organischen Substanzen eingesetzt. Als Methode der Wahl bietet sich Gaschromatographie, oder in letzter Zeit auch vermehrt Flüssigchromatographie an. In beiden Fällen wird die Chromatographie jeweils gekoppelt mit der massenspektrometrischen Erfassung der aufgetrennten Substanzen. Das analytische Fenster wird bei der Non-Target-Analytik möglichst breit gesetzt, um eine Vielzahl von Substanzen zu erkennen. Dabei wird bereits die Probenvorbereitung so gewählt, dass ein breites Spektrum von Substanzen erfasst werden kann. Dies bedeutet jedoch auch, dass möglicherweise störende Begleitstoffe nur ungenügend abgetrennt werden können. Da die Verfahren nicht für alle nachweisbaren Stoffe optimiert werden können (keine eigentliche Kalibrierung oder Validierung für jede Substanz), dürfen die erzielten Befunde dann auch nur als sehr grobe Gehaltsabschätzung angesehen werden.

Beispiele für Non-Target-Screenings:

- Untersuchung von Wasserproben mit GC-MS im full scan modus und Vergleich der Spektren der nachgewiesenen Signale mit Bibliotheksspektren
- Untersuchung von Wasserproben mittels LC-MS (nur mit sehr grossem apparativem Aufwand möglich (LC-LTQ-Orbitrap); nur eingeschränkt Bibliotheken für Spektrenvergleich vorhanden; MS-Signale schwer interpretierbar)



Sowohl die Gaschromatographie als auch die Hochdruckflüssigchromatographie werden für den Nachweis von organischen Stoffen eingesetzt. Während bei der Gaschromatographie in der Regel apolarere, flüchtige Stoffe mit einem Molekulargewicht von i.d.R. < 500 nachgewiesen werden, eignet sich die Flüssigchromatographie für relativ polare, hochsiedende, grosse Moleküle.

3.2 Aktuelle Situation in Bezug auf den Einsatz von Non-Target-Screenings in der Schweiz

Non-Target-Screeninguntersuchungen im Abfall und Altlastenbereich werden in der Schweiz, wenn überhaupt, regional sehr unterschiedlich angewendet. Vor allem in der Nordwest- und Westschweiz werden durch die Behörden bei Altlastenuntersuchungen häufig Screenings als Ergänzung zu den Einzelstoffanalysen verlangt. Teilweise wird dabei ein Prüfverfahren vorgegeben, welches durch Prof. Oehme [M. Oehme, 2010] beschrieben wird. Andererseits werden auch alternative Verfahren eingesetzt. Eine bundesweite Harmonisierung der Verfahren existiert zurzeit nicht.

Auch international existieren keine normierten Non-Target-Screeningverfahren.

In der Fachliteratur sind spätestens ab 1995 Publikationen zur Non-Target-Analytik von Wasserproben mittels GC-MS zu finden [Franke et al., 1995]. In [Kolbe et al., 1999] wird der Einsatz der GC-MS-Non-Target-Analytik bei der Aufklärung einer organischen Grundwasserkontamination im Einzugsbereich einer ehemaligen Braunkohleschmelzerei beschrieben. Dabei wurde die Extraktionssequenz in Anlehnung an die EPA Methode 625 [USEPA, 1990] zur Analyse von sauer und basisch resp. neutral reagierenden organischen Substanzen durchgeführt, wobei Flüssig- und Festphasenextraktion zur Anwendung kamen. Auf Grund der mittels GC-MS-Non-Target-Analytik gefundenen Substanzen konnten rund 30% des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) der untersuchten Grundwasserproben erklärt werden. In [Weigel et al., 2001] wird ein für grosse Probenvolumina entwickeltes Festphasenextraktions-Verfahren beschrieben, welches bei einem Non-Target-Screening von Nordseewasser angewendet wurde. Im Rahmen einer Studie zum anthropogenen Beitrag zur organischen Fracht des Flusses Lippe (D) [Dsikowitzky et al., 2004] wurde ein GC-MS-Screening nach dreistufiger Flüssigextraktion (n-Pentan, Dichlormethan und Dichlormethan nach Ansäuern der Probe auf pH2) verwendet. Die selbe Art der Extraktion wurde sowohl bei der Untersuchung von Sickerwasser einer Abfalldeponie [Schwarzbauer et al., 2002], im Rahmen einer Studie zu lipophilen Verunreinigungen des Flusses Rhein [Schwarzenbauer und Heim, 2005] sowie in Non-Target-Screenings von 11 europäischen Flüssen [Schwarzenbauer et al., 2010] verwendet, wobei in diesen drei Fällen die sauren Komponenten im sauren Extrakt vor der GC-MS-Analyse mittels Diazomethan derivatisiert wurden. Die Identifikation der Einzelsubstanzen basiert bei praktisch alle Autoren auf einem Vergleich der gemessenen EI+-Massenspektren mit Spektrenbibliotheken (z.B. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library NIST98, Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data, 7th electronic version bei [Schwarzenbauer et al., 2010]) und der Retentionszeit im Gaschromatogramm, wobei die Retentionszeiten mittels interner Standards korrigiert werden.

3.2.1 Umfrage bei Laboratorien in der Schweiz

In einer Umfrage wurden 15 Laboratorien in der Schweiz zum Stand der Technik betreffend Durchführung von Screeninguntersuchungen befragt. Von 8 privaten und 7 kantonalen Laboratorien haben 10 Labors (66%) auf die Umfrage geantwortet. Von den privaten Dienstleistungslaboratorien haben einzig die am vorliegenden Bericht beteiligten Laboratorien Rückmeldungen zu den verwendeten Verfahren abgegeben. Die Ergebnisse sind im Anhang 1 zusammengefasst.

In einer separat durchgeführten Umfrage durch den Verband der Gewässerschutzlaboratorien Lab'Eaux wurden 7 Gewässerschutzlaboratorien (BE, BL, BS, GR, SO, URK, ZH) ebenfalls zu Screeninguntersuchungen befragt. Teilweise war die Fragestellung anders als bei der in diesem Projekt durchgeführten Umfrage. Die Ergebnisse werden jedoch, wo möglich, ebenfalls in die Antworttabelle integriert.

Bei der Lab'Eaux-Umfrage wurden nur die Mitglieder über ihre Untersuchungsmethoden befragt, die im Vorfeld bereits angegeben hatten, Non-Target-Screeninguntersuchungen durchzuführen.

Da bei der Lab'Eaux-Gruppe hauptsächlich kantonale Gewässerschutz Laboratorien aus der Deutschschweiz berücksichtigt wurden, wurde der Fragebogen des BAFU an Westschweizer Kantone und an den Kanton Tessin verschickt.

Insgesamt konnten somit die Antworten von 15 Laboratorien ausgewertet werden.

Die Ergebnisse der Umfrage des BAFU und von Lab'Eaux sind in Tabellen zusammengefasst.

Die Umfragen können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Es werden ausschliesslich Wasserproben mit Non-Target-Screenings untersucht
2. Routinemässig werden nur GC-MS Verfahren eingesetzt
3. Es existieren keine einheitlich verbindlichen Prüfvorschriften
4. Die Auswertungen der Chromatogramme erfolgt nicht einheitlich
5. Die geforderten und tatsächlich erreichten Bestimmungsgrenzen sind uneinheitlich

3.2.2 GC-MS Screenings; Auswertung Umfrage

Die Non-Target-GC-MS Screenings bestehen in der Regel aus folgenden Analyseschritten:

1. Zugabe von einem oder mehreren internen Standards (wo möglich: isotopenmarkierte Verbindungen)
2. Extraktion der Wasserprobe mit einem organischen Lösungsmittel (teilweise mit Einstellung des pH-Wertes) oder über Festphase.
3. Aufkonzentrieren des Extraktes (meist durch Verdampfen des Lösungsmittels)
4. Messung am GC-MS im Full-Scan Modus
5. Vergleich der aufgenommenen Massenspektren mit kommerziellen Spektren-Datenbanken, teilweise unter Verwendung von Peakauflösungs-Software (Peak Deconvolution)
6. optional: Bestätigung einzelner Befunde durch Analyse von Referenzsubstanzen

Beurteilung:

Die angewendeten Verfahren sind häufig sogenannte Labor-Hausmethoden. Als am meisten angewendetes Verfahren wird die von M. Oehme [M. Oehme, 2010] beschriebene Methode angewendet.

Die Identifikation von Substanzen erfolgt bei einer chemischen Analyse mit GC-MS in der Regel mit 2 für die Substanz charakteristischen Merkmalen:

1. Retentionszeit bei der gaschromatographischen Auftrennung
2. Massenspektrum

Die Gaschromatographie gilt als Verfahren mit einer hohen Trennleistung. Das heisst, in einem Chromatogramm können idealerweise mehrere 1'000 Substanzen aufgetrennt werden. In der Praxis wird diese hohe Trennleistung jedoch nie erreicht. Matrixeffekte, hohe Konzentrationen etc. können zu Überlagerungen respektive schlechter Auftrennung von Substanzen führen, die sehr ähnlichen physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen. Als zusätzliches Kriterium wird deshalb das Mas-

senspektrum hinzugezogen. Isomere Substanzen sind jedoch auch so häufig nicht auftrennbar (z.B. m- und p-Xylol)

Peaküberlagerungen und generell Störsignale im Massenspektrometer (aus der Probe oder aus dem Messsystem selber) führen nun dazu, dass die aufgenommenen Massenspektren mittels Bibliotheksvergleich nicht genau einer Substanz zugeordnet werden können. Mit Hilfe moderner GC-MS Software (Bsp. Amdis) können Peaküberlagerungen und Störpeaks vom Ergebnis abgezogen werden. Trotzdem ist häufig auch dann keine eindeutige Substanzidentifikation möglich, da die Spektren nicht rein sind (Überlagerung mit von Substanzen oder Matrixeinflüsse) oder keine Referenzspektren in der Bibliothek vorhanden

In der Regel werden positive Signale aus dem GC-MS, die jedoch weniger als einen definierten Prozentsatz an Übereinstimmung mit einer Spektrenbibliothek aufweisen, als „unbekannt“ oder „unknowns“ ausgewiesen. Diesen unbekannt Substanzen kann entsprechend auch kein Grenzwert zugeordnet werden. Der Umgang mit diesen Substanzen, die nicht identifiziert werden können ist die eigentliche Herausforderung in der Screeninganalytik. (Siehe Kapitel 2.3.3)

3.3 LC-MS Screenings; Auswertung Umfrage

Die Umfrage hat ergeben, dass im Altlastenbereich zum heutigen Zeitpunkt noch keine LC-MS Screenings eingesetzt werden. In der Gewässerschutzanalytik gewinnt die Technik jedoch mehr und mehr an Bedeutung, insbesondere auch deshalb, weil ein neues Spektrum von polaren Substanzen erfasst werden kann. Obwohl in der Routineanalytik noch nicht einsetzbar ist die Technik zukunftsweisend und soll an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

3.4 LC-MS (/MS) Screenings

Hochauflösende Tandem Massenspektrometer wie „Quadrupol“/ „Time of Flight“ und „Linear Trap“ oder „Orbitrap“ Technologie erlauben eine sehr zuverlässige Analyse von Schadstoffen sowohl als Target-Analyse mit Referenzmaterialien, sogenannte Suspect-Analyse (entspricht einer Target-Analyse ohne Referenzmaterialien) oder Non-Target-Untersuchungen. Zur Identifikation unbekannter Verbindungen bei der Non-Target Analyse sind jedoch fortschrittliche Auswertesoftware und ein hohes Mass an Know-how des Analytikers zwingend notwendig. Wegen diesem grossen zeitliche Aufwand sowie den hohen Investitions- und Unterhaltskosten in die Analysensysteme sind Non-Target Screeninguntersuchungen zurzeit für Routineanwendungen nicht durchführbar.

LC-MS Analysen von wässrigen Proben haben gegenüber den weiter verbreiteten GC-MS Untersuchungen grosse Vorteile, aber auch Nachteile.

Vorteile:

- Untersuchungen von hochsiedenden respektive nicht flüchtigen Stoffen möglich (LC an Stelle GC)
- Nachweis gut wasserlöslicher (polarer) Stoffe
- Häufig keine oder geringere Probenvorbereitung (keine Extraktion, Direkteinspritzung der Probe, allenfalls automatisierte on-line Anreicherung)
- Wenig bis keine organischen Lösungsmittel zur Probenvorbereitung notwendig

Nachteile:

- Hoher Aufwand für Investition und Unterhalt (Hochauflösende MS notwendig)
- keine kommerziell erhältlichen Referenzspektren
- umfangreiche Spektrenauswertesoftware notwendig

- sehr spezialisiertes Fachwissen des Analytikers erforderlich bei der Auswertung von unbekanntem Verbindungen mit MSMS.

Eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik findet sich bei Krauss et al. [Kraus et al., 2010].

4 Methodenvorschlag

Der vorliegende Bericht über die zurzeit vorhandenen Möglichkeiten und Grenzen der Screeninganalytik im Abfall- und Altlastenbereich zeigt auf, dass für den Einsatz von Screenings durchaus Bedarf besteht. Allerdings ergibt diese Studie auch, dass diese Verfahren genau zu definieren sind (Konventionenmethode) um eine Vergleichbarkeit der Befunde zwischen einzelnen Laboratorien (und damit Rechtsgleichheit) gewährleisten zu können. Gleichzeitig müssen Interpretationshilfen für die Befunde zur Verfügung gestellt werden. Das Verfahren muss dem Stand der Technik entsprechen. Das Verfahren muss ausserdem mit einem vertretbaren Aufwand in Laboratorien, die sich routinemässig mit der Untersuchung von Altlasten befassen, durchführbar sein und reproduzierbare Ergebnisse liefern (Das Verfahren muss in einem Ringversuch validiert werden).

Aus den Umfragen und Gesprächen haben sich zwei Verfahren herauskristallisiert, welche bereits heute in mehreren Labors eingesetzt werden und an konkreten Altlastenfällen eingesetzt worden sind. Das eine ist das Verfahren von Prof. Oehme dem neben dem Methodenbeschrieb auch ein Qualitätssicherungskonzept und eine Interpretationshilfe zugrunde liegen. Das zweite Verfahren ist die Methodik die das AUE Basel Stadt entwickelt hat und das auch in der Rheinüberwachung zur Anwendung kommt. Die beiden Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen in der Probenaufbereitung (Extraktion) und in der Auswahl der Bezugsstandards. Für die Auswertung werden im Ansatz des AUE nur Substanzen mit mutmasslichen Konzentrationen über 0.2 Mikrogramm pro Liter berücksichtigt.

4.1 Methode „AUE Basel Stadt“

Bei diesem Verfahren werden die zu untersuchenden Stoffe mittels Adsorption an einer Festphase aus der Probe extrahiert. Die Desorption erfolgt mit Ethylacetat. Nach einem Lösungsmittelwechsel wird der aufkonzentrierte Extrakt am GC-MS im Full-Scan Modus gemessen. Die quantitative Auswertung der nachgewiesenen Signale erfolgt über Flächenvergleich der zugesetzten internen Standards ¹³C-Coffein und Dibrombenzol-D4.

4.2 Methode „Qualitätssicherungskonzept Prof. M. Oehme“ (Version 2010)

Die Substanzen werden durch Flüssig-flüssig-Extraktion mit Dichlormethan aus der Probe extrahiert. Zur Erfassung der sauren und basischen organischen Stoffe wird die Extraktion bei pH 2 und pH 9 durchgeführt. Die vereinigten Dichlormethanextrakte werden nach Aufkonzentrierung am GC-MS gemessen. Die quantitative Bestimmung erfolgt über Flächenvergleich mit Strukturähnlichen internen Standards (Anilin-d5 für Anilin-Verbindungen; Nitrobenzol-d5 für aromatische Kohlenwasserstoffe, 1-Chlordodekan oder 1-Chloroktadekan für nichtaromatische Stoffe.)

Zurzeit sind Vergleichsmessungen im Gange, die die Möglichkeiten und Grenzen der heute in der Schweiz eingesetzten Verfahren aufzeigen sollen. Es ist geplant, in der nächsten Revision der BAFU Methodensammlung (Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben) eine detaillierte Methodenbeschreibung der Screeninganalytik mit GC-MS aufzunehmen.

5 Abkürzungen

GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
ICP	Inductively Coupled Plasma; Induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarot
LC	Liquid Chromatographie; Flüssigchromatographie
LC-MS	Liquid Chromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
UV/VIS	Ultraviolett / Visible; Detektor für die LC
HPLC	High Performance Liquid Chromatography Hochleistungsflüssigkeitschromatographie alt: High Pressure Liquid Chromatography; Hochdruckflüssigkeitschromatographie
OES	Optical Emission Spectrometry; Optische Emissionsspektrometrie

6 Literatur

- Bundesrat, 2010, Antwort des Bundesrates vom 01.09.2010 auf die Interpellation 10.3582 von NR Leutenegger Oberholzer vom 18.06.2010.
http://www.parlament.ch/d/suche/seiten/geschaefte.aspx?gesch_id=20103582
- Larissa Dsikowitzky, Jan Schwarzbauer, Alexander Kronimus, Ralf Littke, 2004, The anthropogenic contribution to the organic load of the, Lippe River (Germany). Part I: qualitative characterisation, of low-molecular weight organic compounds, *Chemosphere* 57 (2004), 1275–1288
- EPA United States Environmental Protection Agency, 1990, APPENDIX A TO PART 136, METHODS FOR ORGANIC CHEMICAL ANALYSIS OF MUNICIPAL AND, INDUSTRIAL WASTEWATER, METHOD 625—BASE/NEUTRALS AND ACIDS,
http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_625.pdf
- S. Franke, S. Hildebrandt, J. Schwarzbauer, M. Link, W. Francke, 1995, Organic compounds as contaminants of the Elbe River and its tributaries. Part II: GC/MS screening for contaminants of the Elbe water, *Fresenius J Anal Chem* (1995) 353, 39-49
- Sabine Heim, Jan Schwarzbauer, Ralf Littke, 2004, Monitoring of waste deposit derived groundwater contamination, with organic tracers, *Environ Chem Lett* (2004) 2, 21-25
- A. Kolbe, S. Geiß, J. W. Einax, 1999, GC/MS-Nontargetanalytik zur Aufklärung einer organischen Grundwasserkontamination. Teil I: Probennahme – Analytik – Identifikation der organischen Verbindungen, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, Volume 27, Issue 2, February 1999, 58-64
- M. Krauss, H. Singer, J. Hollender, 2010, LC-High resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns; *Anal. Bioanal. Chem.* (2010) 397:943-951
- Prof. Dr. Michael Oehme, 2010, Qualitätssicherungskonzept: Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Version 1.2010 (in keiner Zeitschrift veröffentlicht, Bezug via Autor)
- Jan Schwarzbauer, Sabine Heim, Sabine Brinker, Ralf Littke, 2002, Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage, and leakage water from a waste deposit landfill, *Water Research* 36 (2002), 2275–2287
- Jan Schwarzbauer, Sabine Heim, 2005, Lipophilic organic contaminants in the Rhine river, Germany, *Water Research* 39 (2005), 4735-4748
- Jan Schwarzbauer, Mathias Ricking, 2010, Non-target screening analysis of river water, as compound-related base for monitoring measures, *Environ Sci Pollut Res* (2010) 17, 934-947
- Stefan Weigel, Kai Bester and Heinrich Hühnerfuss, 2001, New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, Volume 912, Issue 1, 30 March 2001, 151-161

Anhang 1

Fragebogen

Tabelle: Zusammenfassung der Umfrageergebnisse

Frage	Zusammenfassung der Antworten
1. Führen Sie in Ihrem Labor Non-Target-Screenings durch?	80 % Ja 20 % Nein
1.1 Referenzverfahren Basieren Ihre Verfahren auf einem national oder international standardisierten Normverfahren (z.B: ISO, DIN, EPA) oder einer publizierten Methodik?	0 % Ja 100 % Nein Norm / Verfahren: Referenzverfahren werden nicht angewendet, da keine solchen Verfahren existieren. Von einigen wird das von Prof. Oehme publizierte Verfahren [M. Oehme, 2010] angewendet.
1.2 Analysetechniken Welche Analysetechniken werden eingesetzt? (z.B. GC-MS, GC-MSMS, LC-MS usw.)	GC-MS und GC-MS(/MS)
1.3 Proben / Matrix Bestimmungsgrenze Welche Proben werden untersucht und welche Bestimmungsgrenzen werden dabei erreicht? (z. Bsp. Sickerwasser, Abwasser, Grundwasser, Feststoffe)	<input type="checkbox"/> Sickerwasser (2 Nennungen) <input type="checkbox"/> Abwasser (1 Nennung) <input type="checkbox"/> Grundwasser (1 Nennung) <input type="checkbox"/> Feststoffe <input type="checkbox"/> Oberflächenwasser (1 Nennung) Dieser Punkt wurde meist nicht beantwortet...
1.4 Probenvorbereitung / Probenaufbereitung Wie werden die Proben aufbereitet? (z.B.: Filtration, Flüssig-flüssig-Extraktion, Solid Phase Extraktion, bei Feststoffproben zusätzlich Homogenisierung, Trocknung usw.)	Verwendete Verfahren : Flüssig-flüssig-Extraktion Solid Phase Extraktion (Anreicherung über ein Adsorptionsmaterial)

<p>1.5 Identifizierung und semiquantitative Auswertung</p> <p>Wie werden die Einzelverbindungen identifiziert und wie werden sie quantifiziert? (z.B.: Verwendung definierter Kalibrierstandards, Referenzverbindungen Vergleich mit definierten Bibliotheksspektren (welche?), Kriterien für den positiven Nachweis, Software für Identifizierung resp. Quantifizierung)</p>	<p>Teilweise keine quantitativen Auswertungen; einzig Vergleich mit Bibliotheksspektren</p> <p>Teilweise Quantifizierung über Interne Standards</p>
<p>1.6 Bericht</p> <p>Wie werden Resultate dargestellt und kommuniziert? Wie wird mit „nicht identifizierten“ Substanzen umgegangen?</p>	<p>Tabellarische Aufführung der Befunde</p> <p>Zu wenig Rückmeldungen für eine detaillierte Auswertung</p>
<p>1.7 Selbstbeurteilung Ihres Verfahren</p> <p>Welche Vor- und Nachteile hat Ihr Verfahren? (z.B.: Erfahrungen im Vergleich zu standardisierten substanzgerichteten Analyseverfahren, Akzeptanz und Vergleichbarkeit.)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • grosses Substanzspektrum erfassbar • mit Single-Quadrupol-MS: wenig empfindlich • fehlende Referenzverbindungen für genaue Auswertung
<p>1.8 Generelle Einschätzung von Non-Target-Screeningverfahren</p> <p>Können durch Screenings Erkenntnisse bezüglich unbekannter, relevanter Stoffe gewonnen werden, die auf Grund der historischen Beurteilung eines Standortes bei der Target-Untersuchung nach Altlastenverordnung nicht beachtet wurden?</p> <p>Gibt es in ihrem Umfeld konkrete Beispiele dazu?</p> <p>Wie gehen sie vor bei der Beurteilung von nachgewiesenen Substanzen die nicht identifizierbar sind?</p> <p>Wo ist die Durchführung von Screeninguntersuchungen sinnvoll, wo nicht sinnvoll?</p>	<p>Zu wenig Rückmeldungen für eine detaillierte Auswertung</p>

<p>2. Führen Sie in Ihrem Labor Target-Screenings oder andere Verfahren durch, die unter dem Begriff Screeninganalytik zusammengefasst werden können?</p> <p>(z. B.: ICP-MS, GC-MS, LC-MS, HPLC-UV, IR, Screening auf Toxizität, etc.)</p>	<input type="checkbox"/> Elemente Anzahl Elemente: <input type="checkbox"/> quantitativ <input type="checkbox"/> semiquantitativ <input type="checkbox"/> qualitativ Analysentechnik: ICP-OES/MS Screenings (entspricht einem Target-Screening)
	<input type="checkbox"/> übrige anorganische Screenings Erfasstes Substanzspektrum: Analysentechnik: IC (Target-Screening)
	<input type="checkbox"/> organische Screenings Erfasstes Substanzspektrum: Analysentechnik: LC-MS/MS
	<input type="checkbox"/> Toxizitäts-Screenings keine Angaben Analysentechnik: