

NEUE VERUNREINIGUNGEN IN ABWASSER UND GEWÄSSERN

WALTER GIGER, ALFREDO C. ALDER, EVA M. GOLET, HANS-PETER E. KOHLER, CHRISTA S. MCARDELL, EVA MOLNAR UND CHRISTIAN SCHAFFNER

Neuartige Umwelteffekte alarmieren die Forschung: viele organische Chemikalien sind als Spurenverunreinigungen in kommunalem Abwasser enthalten und werden teilweise in den Kläranlagen nur unvollständig entfernt. Chemische Analysemethoden ermöglichen nun spezifische und quantitative Spurenbestimmungen beispielsweise von hormonaktiven Verbindungen und Antibiotika.

Die weltweite Wasserentnahme

Die heutige Zivilisation benutzt Chemikalien in grossem Umfang für vielfältige Zwecke, und gewisse Stoffanteile gelangen auch in die Umwelt. Unfälle wie Öltanker-Havarien werden in der Öffentlichkeit stark diskutiert. Weniger beachtet hingegen werden die alltäglichen Umweltbelastungen beim Normalgebrauch von chemischen Stoffen. In letzter Zeit sind neuartige Umwelteffekte beobachtet worden, die zum Teil auf den chronischen Eintrag von Chemikalien zurückgeführt werden können. Ein aktuelles Beispiel sind Verweiblichungen bei Fischen.

Eine Umweltrisikoaanalyse für chemische Stoffe muss sowohl deren Auftreten und Verhalten in der Umwelt als auch mögliche Schädwirkungen beurteilen. Die Umweltchemie beschäftigt sich mit dem Verständnis der physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse, die das Schicksal von Chemikalien in der Umwelt beeinflussen. Die analytisch ausgerichtete Umweltchemie zielt auf die Erkennung von kritischen Verunreinigungen und die Messung von Restkonzentrationen in Wasser, Boden und Luft sowie in Pflanzen und Lebewesen. Wichtig sind dabei die analytische Ermittlung von Umweltexposition und Eintragswegen sowie die Charakterisierung der Transport-, Transfer- und Transformations-

prozesse. Die Forschungsgruppe für chemische Problemstoffe an der EAWAG bearbeitet seit vielen Jahren umweltanalytische Projekte, die einen weiten Bereich von organischen Umweltpurenstoffen umfassen. Die transdisziplinären Studien stützen sich auf die Zusammenarbeit mit Biologen, Ingenieuren und Sedimentologen.

Das Schicksal von Abwasser-substanzen

Von spezieller Bedeutung sind diejenigen Substanzen, die zu wesentlichen Anteilen ins Abwasser eingetragen werden, wie etwa die in relativ grossen Mengen verwendeten Wasch- und Reinigungsmittel. Diese Detergentienchemikalien werden seit mehreren Jahrzehnten besonders überprüft, wobei neben den eigentlichen Wirksubstanzen (z. B. waschaktive Substanzen, Phosphatersatzstoffe usw.) auch Zwischenprodukte des biologischen Abbaus (Metaboliten) erfasst wurden. Relevant sind insbesondere Metaboliten mit – im Vergleich zu den Ausgangsstoffen – höherer Giftigkeit oder biologischer Wirkung. Seit einigen Jahren können Ultraspurenkonzentrationen von Arzneimitteln in Abwasser und Gewässern nachgewiesen werden. Basierend auf der medizinischen Ver-

wendung und aufgrund der Tatsache, dass die Pharmaka wieder aus dem Körper ausgeschieden werden, hätte eigentlich erwartet werden müssen, dass diese Substanzen sich im Abwasser wiederfinden. Chemikalien aus Publikumsprodukten und Arzneimittel können über unterschiedliche Eintragspfade in die aquatische Umwelt gelangen, wie dies in Abb. 1 dargestellt ist. In den heute üblichen Verfahren der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung unterliegen die organischen Mikroverunreinigungen verschiedenen Eliminationsprozessen: physikalisch-chemische Transfervorgänge (wie Sorption an den Klärschlamm oder Gasaustausch in die Luft) und biochemische Transformationen (Bioabbau). In den Oberflächengewässern können zudem auch photochemische Abbauprozesse eine wichtige Rolle spielen. Für die Erarbeitung von Kenntnissen über die in den Kläranlagen oder in den Gewässern ablaufenden Eliminationsprozesse sind gezielte und aufwändige Probenahmen notwendig, damit die Ergebnisse für Stoffflussanalysen und möglicherweise auch für kinetische Auswertungen benutzt werden können.

durch Menschen beträgt rund 4000 km³ pro Jahr. Der Bedarf ist zwischen 1900 und 1995 um das Sechsfache gestiegen.

Vom Reinigungsmittel zum Umwelthormon

Oberflächenaktive Verbindungen (waschaktive Substanzen, Tenside) sind als wichtige Bestandteile der Reinigungsmittel dafür verantwortlich, dass beim Waschen und Reinigen Schmutzteilchen in das Waschwasser überführt werden. Schlecht abbaubare anionische Tenside aus Detergentien haben bis Mitte der 60er-Jahre zu Schaumbildungen in den Gewässern geführt. Seit zwei Jahrzehnten wird an der EAWAG das Umweltverhalten der aromatischen, nichtionischen Tenside vom Typ der Nonylphenolpo-

lyethoxylate ausführlich untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass aus den relativ harmlosen Tensid-Molekülen giftige Metaboliten wie das Nonylphenol gebildet werden. Seit einigen Jahren ist auch bekannt, dass Nonylphenol als Hormon wirkt, was durch die strukturelle Ähnlichkeit zum natürlichen Sexualhormon 17 β -Estradiol erklärt werden kann (siehe Abb. 2). In der schweizerischen Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (Stoff-Verordnung) wurde 1986 der Einsatz der Nonylphenolpolyethoxylate in Textilwaschmitteln verboten. Die Detergentien-Hersteller haben zudem auf die Verwendung dieser Ten-

side in Haushaltreinigern verzichtet. Aufgrund der Persistenz des Nonylphenols unter den Bedingungen der Schlammfäulung können die Gehalte in Faulschlämmen benutzt werden, um den Erfolg dieser Umweltschutzmassnahmen zu überprüfen. Die in Abb. 3 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Nonylphenolgehalte in Faulschlämmen nach 1986 zuerst sprunghaft und in den folgenden Jahren kontinuierlich zurückgegangen sind, ohne dass aber Nullwerte erreicht wurden. In einem ähnlichen Sinne konnten Seesedimente als Umweltarchive benutzt werden. Messwerte von einzelnen Schichten in datierten Sedimentkernen zeichnen die Auswirkungen der erwähnten Verbrauchsreduktionen auf.

In mehreren Abteilungen der EAWAG und der EMPA laufen zurzeit Forschungsarbeiten im Rahmen des Nationalen Forschungsprogramms 50 über hormonaktive Substanzen in der Umwelt. Unter anderem werden einzelne Nonylphenolisomere und carboxylierte Metaboliten auf ihr Verhalten in der Abwasserreinigung und in den Gewässern untersucht. Ebenfalls gemessen werden weitere phenolische Verbindungen wie z. B. die Kunststoffsubstanz Bisphenol A sowie polybromierte Verbindungen, die als Flammschutzmittel verwendet werden.

Eintragungspfade von Umweltchemikalien

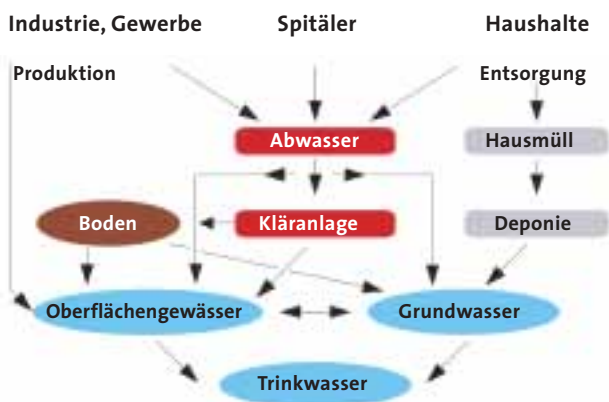


Abb. 1: Eintragungspfade in die aquatische Umwelt fur Publikumsprodukte und Arzneimittel.

Optik Metall Elektronik

Mehr Wirtschaftlichkeit
Mehr Qualität
Mehr Umweltschutz

für saubere Oberflächen
falk
Die Marke für reines Wasser

Falk Prozesswassertechnik AG
Gewerbstrasse 5
6330 Cham
Tel +41 41 740 44 14
Fax +41 41 740 44 15
e-mail: info@falk-ag.ch

Anzeige

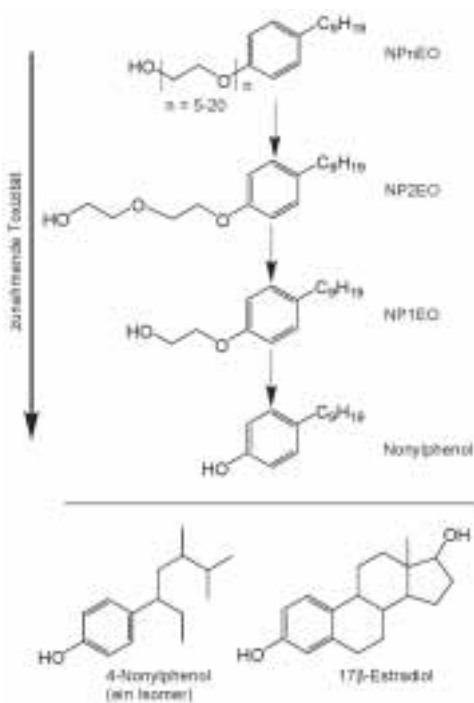


Abb. 2: Biotransformation der nichtionischen Alkylphenolpolyethoxylat-Tenside. Der relativ persistente Metabolit Nonylphenol zeigt sowohl hohe Toxizität als auch eine Hormonwirkung, die sich durch die strukturelle Ähnlichkeit zu dem natürlichen Steroidhormon (17β-Estradiol) erklären lässt.

Antibiotika als ignorierte Abwasserchemikalien

Viele in der Humanmedizin eingesetzte Arzneimittel, wie zum Beispiel Antibiotika, gelangen über menschliche Ausscheidungen ins Abwasser. Auch durch unsachgemässe Entsorgung werden zusätzliche, nicht vernachlässigbare Anteile eingetragen. Bedenken über die Umweltrelevanz der Antibiotika gründen auf der Befürchtung, dass eine chronische Antibiotika-Exposition zur Entstehung und Ausbreitung von Antibiotikaresistenzen führen könnte. Um das Umweltgefährdungspotenzial bzw. die Umweltexposition dieser bioaktiven Verbindungen abzuschätzen, wurden an der EAWAG spezifische und quantitative Methoden für die Bestimmung von mehreren Antibiotikaklassen im Abwasser und in Flusswasser entwickelt. Bis anhin erfasst wurden Fluorochinolone, Makrolide, Sulfonamide und β-Lactame. Die Einzelstoffanalytik ergibt Ergebnisse, die eine gründliche Beurteilung der Einträge und des Umweltschadens ermöglichen. Abbildung 4 zeigt für die beiden Fluorochinolone Ciprofloxacin und Norfloxacin die in Abwasser und Gewässer beobachteten Konzentrationsbe-

reiche. Ebenfalls eingezeichnet sind die Werte, bei denen Schädwirkungen auftreten. Im Einzugsgebiet der Glatt im Kanton Zürich wurden Antibiotika einerseits im Abwasser aus verschiedenen Kläranlagen quantifiziert; andererseits wurden möglicherweise in der Glatt ablaufende Eliminationen untersucht. Die Tagesfrachten von Ciprofloxacin und Norfloxacin variierten im Zulauf der Kläranlagen zwischen 3,5 und 8,7 Gramm pro Tag (g/d) und im Ablauf zwischen 0,1 und 1,3 g/d. Dies entspricht einer Elimination von 79 bis 87%, die weitgehend durch den Transfer in den Klärschlamm verursacht wird. Trotz dieser relativ hohen Eliminationsraten werden die Antibiotika nicht vollständig entfernt, sodass ein Eintrag in den Vorfluter Glatt erfolgt. In der Glatt wurden Spurenkonzentrationen von 5–8 ng/l gemessen. Anfang 2001 variierten die Tagesfrachten des in der Schweiz wichtigsten Makrolid-Antibiotikums Clarithromycin in den Kläranlagenausläufen im Glatttal zwischen 1,6 und 15 g/d; in der Glatt betragen die Werte bei Rümlang und bei Rheinsfelden 26 beziehungsweise 36 g/d. Diese Stofffrachten von Clarithromycin waren damit bedeutend grösser als die entsprechenden Werte von Ciprofloxacin und

Nonylphenol in Faulschlamm

g/kg Trockensubstanz

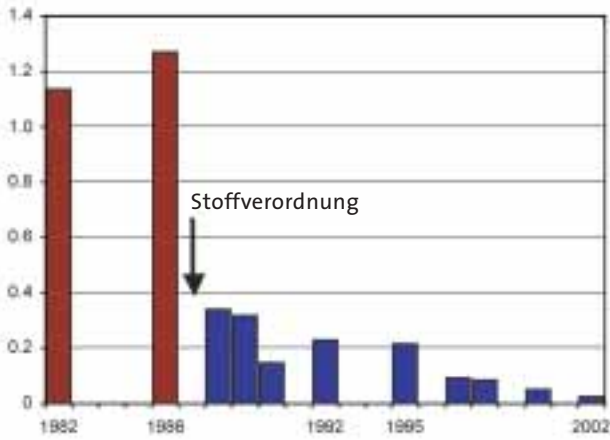


Abb. 3: Nonylphenolgehalte in Faulschlämmen des Kantons Zürich. Das Verbot des Waschmitteleinsatzes von Nonylphenolpolyethoxylat-Tensiden in der schweizerischen Verordnung für umweltgefährdende Stoffe (Stoffverordnung) von 1986 und folgende Einsatzreduktionen kommen in den Faulschlammwerten zum Ausdruck.

Norfloxacin (10 und 7,9 g/d). Der Vergleich der Summe der gemessenen Frachten von Clarithromycin aus den Kläranlagen mit der Fracht in Rheinsfelden ergibt die Aussage, dass in der Glatt keine signifikante Elimination des Clarithromycins erfolgt.

Als Teilprojekt des Nationalen Forschungsprogrammes 49 über Antibiotikaresistenzen werden zurzeit in der EAWAG-Abteilung Chemische Problemstoffe unter anderem Spitalabwässer untersucht. Ein Hauptaugenmerk gilt dabei den am meisten verwendeten β -Lactamen, den Penicillinen und Cephalosporinen. In Zusammenarbeit mit einer bakteriologischen Arbeitsgruppe am kantonalen mikrobiologischen Institut in Bellinzona werden dieselben Wasserproben sowohl chemisch analysiert als auch in Bezug auf Antibiotikaresistenzen charakterisiert. Die Frage, ob die in Abwasser und in Oberflächengewässern gefundenen Antibiotikagehalte eine Resistenzbildung und Resistenzhaltung bei Mikroorganismen mit verursachen, ist experimentell bisher kaum studiert worden. Eine Diskussion dieses Problems ist jedoch von zentraler Bedeutung für eine umfassende Umweltrisikobeurteilung in Sachen Antibiotika.

deutung für eine umfassende Umweltrisikobeurteilung in Sachen Antibiotika.

Forschungsinformationen

Die Abteilung Chemische Problemstoffe an der EAWAG befasst sich in umweltanalytischen Projekten mit den folgenden Substanzklassen:

Humanmedizinisch eingesetzte Antibiotika

Hormonwirksame Umweltchemikalien (Nonylphenolverbindungen, Bisphenole)

Flammschutzmittel (polybromierte Diphenylether, Organophosphate)

Korrosionsschutzmittel (Benzotriazole)

Kontakt: Prof. Walter Giger,

Tel. 01 823 54 75, giger@eawag.ch

EAWAG CH-8600 Dübendorf

Web-Adressen:

http://www.eawag.ch/research/chp/d_index.html

http://www.snf.ch/NFP/NFP49/Home_d.html

<http://www.nrp50.ch/>

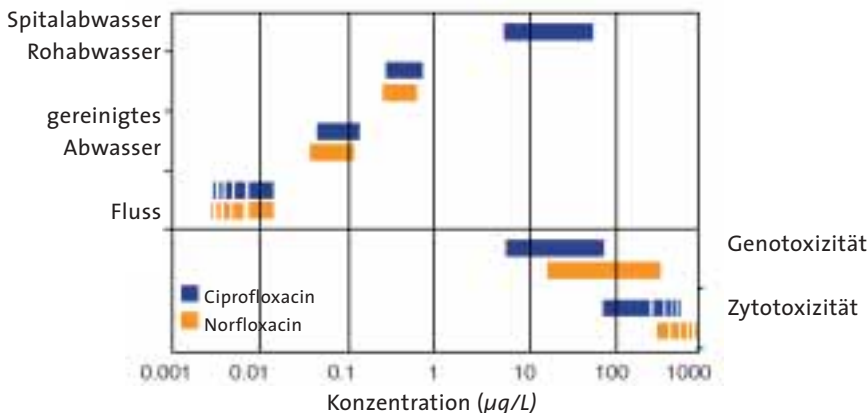


Abb. 4: Umweltkonzentrationen und Schadwirkungen der Fluorochinolon-Antibiotika Ciprofloxacin und Norfloxacin.

Spurenanalytik von organisch-chemischen Umweltstoffen

Spurenanalytische Methoden basieren auf einer breiten Palette von Techniken für Anreicherung, Trennung und Nachweis. Seit Beginn der Umweltwissenschaften in den 60er-Jahren spielte die Gaschromatographie, insbesondere mit hochauflösenden Kapillaren, eine zentrale Rolle für die Trennung der komplexen Stoffgemische in einzelne Komponenten. Ein einengender Nachteil der Gaschromatographie ist die Tatsache, dass die Analyten genügend flüchtig sein müssen, sodass sie gasförmig durch die Trennsäulen hindurch transportiert werden können. Bei der Flüssigkeitschromatographie hingegen ist nur noch die Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel erforderlich. Erst seit kurzem ist die direkte Kopplung der Flüssigkeitschromatographie mit der Massenspektrometrie zur Anwendungsreife entwickelt worden. Dank der hohen Selektivität dieser Methode lassen sich Probenaufarbeitungen sehr vereinfachen, und äusserst geringe Spuren können verlässlich bestimmt werden. Vor allem im Bereich der Abwasser- und Wasseranalytik wurde das Spektrum der erfassbaren Verunreinigungen deutlich erweitert, indem nun auch polare und gut wasserlösliche sowie schwer flüchtige Verbindungen gemessen werden können. Ein grosser Teil der heute verwendeten Arzneimittel und auch alle als Antibiotika eingesetzten Substanzen müssen mittels Flüssigkeitschromatographie erfasst werden, wobei nur ausnahmsweise auf die Tandemmassenspektrometrie verzichtet werden kann.

Prof. Walter Giger, Dr. Alfredo C. Alder,
Dr. Eva M. Golet, Dr. Hans-Peter E. Kohler,
Dr. Christa S. McArdell, Eva Molnar,
Christian Schaffner

Abteilung chemische Problemstoffe,
EAWAG