

Nitrosamine – eine Gefahr für das Trinkwasser?



Martin Krauss,
Geoökologe und wissenschaftlicher Mitarbeiter
in der Abteilung Umweltchemie.

Koautoren: Philipp Longrée und Juliane Hollender

Nitrosamine gelten als Krebs erzeugende Substanzen. Wir nehmen sie über die Nahrung auf und sie entstehen zudem durch chemische Reaktionen in unserem Magen. Aufgrund von Ergebnissen zur Trinkwasserbelastung in den USA und Kanada gingen wir der Frage nach, ob auch Schweizer Trinkwasserressourcen gefährdet sein könnten.

Mitte der 1990er-Jahre wurden in Teilen der USA und Kanada hohe Konzentrationen von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) in chloriertem und chloraminiertem Trinkwasser gefunden. Anschliessende Studien zeigten, dass sich NDMA im Trinkwasser hauptsächlich durch die Reaktion organischer Stickstoffverbindungen mit Chloramin bildet [1] (Abb. 1). Die organischen Stickstoffverbindungen, stammen in erster Linie aus dem Abwasser und werden in den Kläranlagen nicht komplett abgebaut. Ihnen gemeinsam ist das Vorliegen einer Dimethylamino-Gruppe, wie sie viele Pharmazeutika, Pestizide (z. B. Diuron) und Industriechemikalien (z. B. Dimethylamin) aufweisen. Dagegen wird Chloramin entweder dem Wasser bei der Chloraminierung direkt zugegeben oder entsteht während der Chlorierung aus Hypochlorit und vorhandenem Ammonium. Verwendet man also – beabsichtigt oder unbeabsichtigt – abwasserbeeinflusste Wasserkörper zur Trinkwassergewinnung und chlor(amini)ert dieses Wasser darüber hinaus bei der Aufbereitung, muss man mit erhöhten Nitrosaminkonzentrationen rechnen.

NDMA und andere N-Nitrosamine können auch aus weiteren Quellen in das Abwasser gelangen. Sie werden bei einer Reihe technischer Prozesse aus Aminen gebildet, so etwa bei Röstprozessen, bei der Herstellung von Gummi, Farben und Detergentien, in Gerbereien und bei der Anwendung halbsynthetischer Kühlschmiermittel. Diese Quellen sind in der Schweiz eher relevant, da das Trinkwasser hierzulande wenig bis gar nicht chloriert und nirgends chloraminiert wird und die genutzten Wasserressourcen in der Schweiz generell nur wenig von Abwasser beeinflusst sind. Trotzdem können lokale Einträge von belastetem Abwasser nicht ausgeschlossen werden. Wir wollten deshalb wissen, ob und wie stark das Abwasser in der Schweiz mit Nitrosaminen belastet ist und ob diese Substanzen im Verlauf des Klärprozesses effizient eliminiert werden. Zur Anwendung kam eine von uns neu entwickelte, leistungsfähige Analyseverfahren, die auch für bisher

nicht nachweisbare – und zwar nicht flüchtige und thermolabile – Nitrosamine geeignet ist [2].

Nitrosamine im Schweizer Abwasser. Um einen Überblick über die Nitrosaminbelastung des Abwassers in der Schweiz zu erhalten, wurden 20 Kläranlagen untersucht. Dabei wurden einmalig 24-Stunden-Mischproben an verschiedenen Punkten im Reinigungsprozess genommen: nach der Vorklärung und der Nachklärung und sofern vorhanden nach dem Sandfilter. Zusätzlich wurden in der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Wüeri in Regensdorf an 16 Terminen zwischen 2006 und 2008 24–72-Stunden-Mischproben gesammelt, um die zeitliche Variabilität zu erfassen. Insgesamt bestimmten wir jeweils acht verschiedene Nitrosamine bis hinunter zu einer Konzentration von 1 ng/l.

In allen 20 Kläranlagen konnten wir Nitrosamine nachweisen. Die höchsten Konzentrationen wurden nach der Vorklärung gemessen und lagen zwischen 1 und 89 ng NDMA (Abb. 2) bzw. 4 und 31 ng N-Nitrosomorpholin pro Liter. Die NDMA-Gehalte in der ARA Regensdorf schwankten über die Zeit zwischen nicht nachweisbar und Höchstwerten nahe 1 µg/l (Abb. 3). Dagegen zeigten die Konzentrationen von Nitrosomorpholin mit Werten zwischen 3 und 30 ng/l eine deutlich geringere Steubreite. Weitere vier der analysierten Nitrosamine traten weniger häufig mit Konzentrationen bis zu 25 ng/l in den Abwasserproben auf. Zwei der Nitrosamine wurden überhaupt nicht detektiert.

Die biologische Abwasserbehandlung reduzierte die Nitrosaminbelastung in den meisten Kläranlagen deutlich, so dass die Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage meist unter 20 ng/l lagen. Im Mittel wurden 70 % des NDMA, 40 % des N-Nitrosomorpholin und 70–90 % der anderen Nitrosaminverbindungen eliminiert, wobei dies jedoch zum Teil stark variierte.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass im Abwasser erhebliche Spitzenkonzentrationen einzelner Nitrosamine erreicht werden

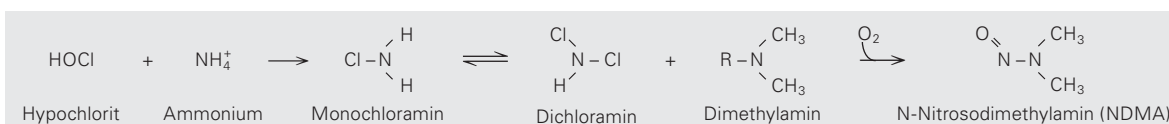


Abb. 1: Bildung von N-Nitrosodimethylamin aus Dimethylaminen und Chloramin.

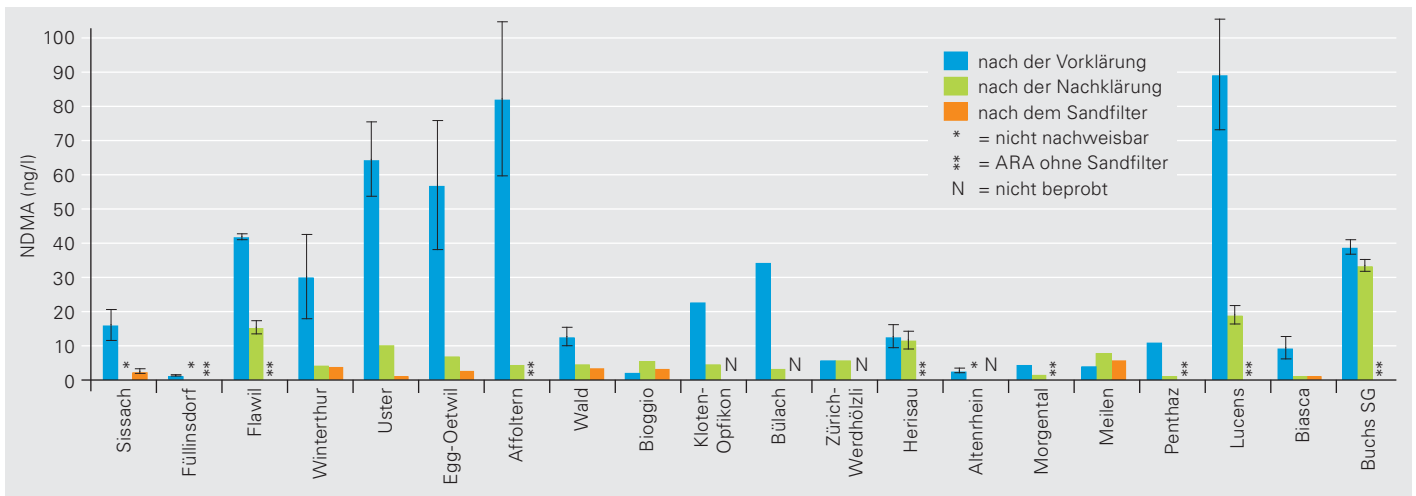


Abb. 2: N-Nitrosodimethylamin-Konzentrationen in 20 Schweizer Kläranlagen im Verlauf des Reinigungsprozesses.

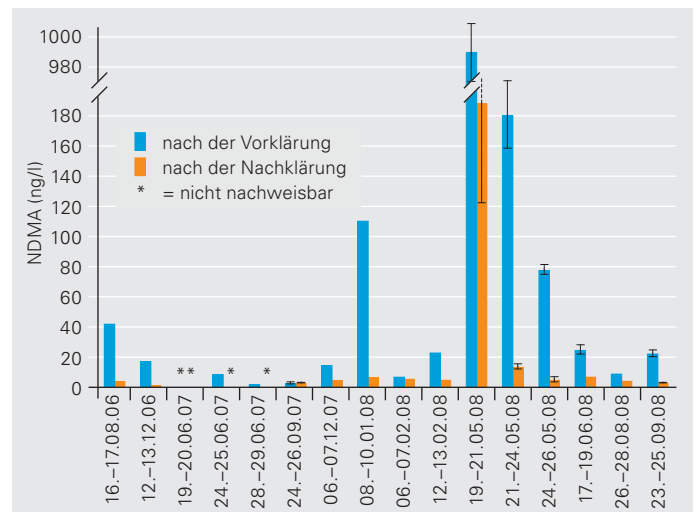
können, die vermutlich auf einzelne Einleitungen bisher unbekannter industrieller Quellen zurückgehen. Durch die in der Regel gute Reinigungsleistung in den Kläranlagen ist die Nitrosaminbelastung des geklärten Abwassers in der Schweiz aber relativ niedrig.

Nitrosamine in der Wasserwiederverwertung. Im Gegensatz zur Schweiz leiden viele Teile der Welt unter einer Übernutzung der Trinkwasserressourcen, und so wird Abwasser im steigen-

den Masse als Trink- oder Brauchwasser wiederverwertet. Im Rahmen des EU-Projekts «RECLAIM Water» [3] untersuchten wir den Verbleib von Nitrosaminen in der Anlage Wulpen/Torrelee an der belgischen Nordseeküste. In dieser Anlage wird kommunales Abwasser in einer konventionellen zweistufigen Kläranlage gereinigt und zusätzlich durch Ultrafiltration und Umkehrosmose behandelt, um pathogene Keime, Makro- und Mikroverunreinigungen weitgehend zu entfernen. Das so gereinigte Abwasser wird über Teiche in einen übernutzten Grundwasserleiter im Dünenbereich infiltriert, um ein Eindringen von Meerwasser in die Trinkwassergewinnung zu verhindern. Nach einer Aufenthaltszeit von etwa 40 Tagen wird das Grundwasser wieder gefördert und zu Trinkwasser aufbereitet (Abb. 4).

Vor und nach der zweistufigen Kläranlage konnten im Abwasser lediglich niedrige Konzentrationen von weniger als 10 ng NDMA und N-Nitrosomorpholin pro Liter gefunden werden.

Abb. 3: Schwankende N-Nitrosodimethylamin-Konzentrationen in der Kläranlage Regensdorf.



Nitrosamine aus Lebensmitteln und der körpereigenen Produktion

Seit den 1970er-Jahren ist bekannt, dass Nitrosamine in Lebensmitteln in Gehalten bis zu einigen µg/kg vorkommen. Dies betrifft geräucherte sowie mit Nitrit gepökelte Fleisch- und Fischwaren, Malzprodukte und Bier. Auch in einer Reihe weiterer Erzeugnisse wurden und werden Nitrosamine gefunden, etwa in Gummiprodukten (z. B. Babysauger), Kosmetika sowie in Tabakrauch. Wenngleich Lebensmittel heute durch veränderte Produktionsprozesse deutlich weniger Nitrosamine enthalten, gehen neuere Schätzungen doch davon aus, dass der erwachsene Mensch etwa 80–300 ng Nitrosamine pro Tag mit der Nahrung aufnimmt [4].

Zusätzlich trägt die endogene Nitrosaminbildung zur Belastung bei: Nitrat wird im Magen zu Nitrit reduziert und reagiert unter den sauren Bedingungen mit Aminen aus der Nahrung zu Nitrosaminen. Die Literaturdaten gehen in diesem Bereich stark auseinander und reichen von 100 ng bis zu 20 µg pro Tag. Damit ist die endogene Nitrosaminbildung vermutlich für den grössten Teil der Gesamtbelastung verantwortlich, hängt jedoch stark von den Ernährungsgewohnheiten ab [4].

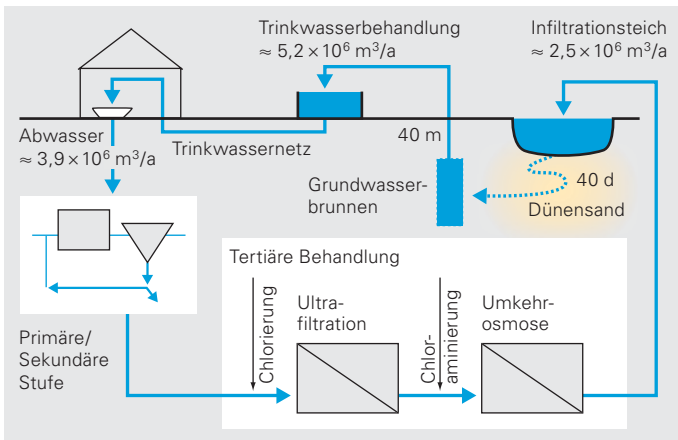


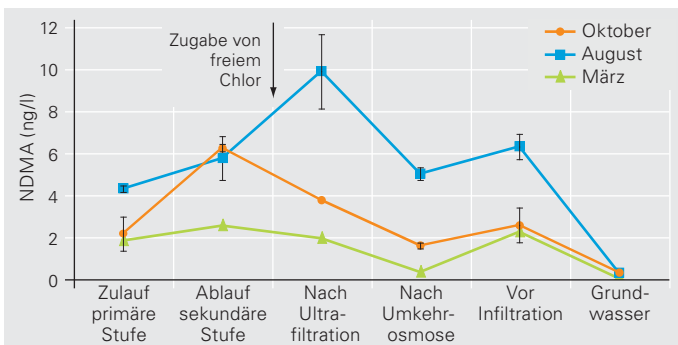
Abb. 4: Schema der Abwasserbehandlung, der künstlichen Grundwasseranreicherung und der Trinkwassergewinnung durch die Anlage Wulpen/Torreele, Belgien.

Durch die Chlorierung bzw. Chloraminierung – eingesetzt um das Fouling der Ultrafiltrations- und Umkehrosmosemembranen zu verhindern – kommt es bei höheren Dosen, wie sie im Sommer angewandt werden, zu einer Bildung von NDMA (Abb. 5). Durch die Umkehrosmose wird die Substanz im Gegensatz zu den meisten anorganischen Ionen und organischen Mikroverunreinigungen nur zu etwa 50 % eliminiert, da die kleinen, ungeladenen und sehr polaren NDMA-Moleküle solche Membranen passieren können. Im Grundwasser wird NDMA allerdings abgebaut, so dass wir es weder im geförderten Rohwasser noch im aufbereiteten Trinkwasser finden konnten. Dagegen werden die geringen N-Nitrosomorpholkonzentrationen bereits durch die Umkehrosmose bis unter die Nachweisgrenze reduziert.

Unsere Untersuchungen belegen zudem, dass die Umkehrosmose die Vorläufersubstanzen der Nitrosamine zu mehr als 98 % zurückhält. Daher ist auch die Bildung von Nitrosaminen bei einer eventuellen Trinkwasserchlorierung sehr unwahrscheinlich.

Nitrosamine vermeiden, wo möglich! Unsere Ergebnisse zeigen, dass hierzulande eine Beeinträchtigung von Trinkwasser-

Abb. 5: Konzentrationsverläufe von N-Nitrosodimethylamin in der Anlage Wulpen/Torreele an drei Probenahmeterminen. Zugabe freies Chlor: März und Oktober 1,5 mg/l, August 2,75 mg/l.



Nitrosamin-Grenzwerte

Nitrosamine sind Krebs erzeugende Substanzen, genauer genommen Präkanzerogene, die im Körper erst aktiviert werden müssen, damit sie ihre schädliche Wirkung entfalten können. Für solche Stoffe ist es nicht möglich, konkrete Grenzwerte auf der Basis klassischer Dosis-Wirkung-Beziehungen zu definieren. Daher begründet man die Grenzwerte auf dem akzeptierten zusätzlichen Risiko an Krebs zu erkranken, das aus Tierversuchen extrapoliert wird. Für N-Nitrosodimethylamin (NDMA) hat das Gesundheitsministerium der USA 2005 ein erhöhtes Krebsrisiko von 1 zu 1 Million bei lebenslangem Konsum von Trinkwasser mit einer Konzentration von 0,7 ng/l abgeleitet; für andere Nitrosamine liegen die Werte im Bereich von 0,2–16 ng/l.

In der Schweiz sind Nitrosamine im Trinkwasser bisher nicht reguliert, in den Niederlanden, Deutschland und einigen Bundesstaaten der USA wurden (provisorische) Richt-/Schwellenwerte von 10 ng/l für NDMA vorgeschlagen bzw. erlassen.

ressourcen durch Nitrosamine im Gegensatz zu den USA und Kanada wenig wahrscheinlich ist. Weit grössere Mengen nehmen wir über die Nahrung auf bzw. produzieren wir selbst in unserem Körper (siehe Kasten S. 26). Gemessen an der täglichen Gesamtbelastung, die beim erwachsenen Mensch im Mikrogrammbereich liegen kann, scheinen die diskutierten Trinkwasserrichtwerte von ca. 10 ng/l (siehe Kasten S. 27) sehr gering. Jedoch gilt für Krebs erzeugende Substanzen jede zusätzliche Aufnahme mit dem Trinkwasser zu vermeiden – dies insbesondere auch für Babys und Kinder, die sicher deutlich weniger Nitrosamine mit der Nahrung aufnehmen.

Unser Dank geht an Johan Cauwenberghs (Aquafin) und Emmanuel van Houtte (IWVA) für die Probenahme in Wulpen/Torreele. Die Studien wurden durch das Bundesamt für Umwelt und die Europäische Kommission gefördert. ○ ○ ○

- [1] Schreiber I.M., Mitch W.A. (2006): Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environmental Science & Technology* 40, 6007–6014.
- [2] Krauss M., Hollender J. (2008): Analysis of nitrosamines in wastewater: Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/Orbitrap mass spectrometer. *Analytical Chemistry* 80, 834–842.
- [3] www.reclaim-water.org
- [4] Fristachi A., Rice G. (2007): Estimation of the total daily oral intake of NDMA attributable to drinking water. *Journal of Water and Health* 5, 341–355