

Bedeutung von Transformations- produkten für den Wasserkreislauf

August 2014



Bedeutung von Transformations- produkten für den Wasserkreislauf

August 2014



Herausgabe und Vertrieb:
Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
Theodor-Heuss-Allee 17 · 53773 Hennef · Deutschland
Tel.: +49 2242 872-333 · Fax: +49 2242 872-100
E-Mail: info@dwa.de · Internet: www.dwa.de

Die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) setzt sich intensiv für die Entwicklung einer sicheren und nachhaltigen Wasser- und Abfallwirtschaft ein. Als politisch und wirtschaftlich unabhängige Organisation arbeitet sie fachlich auf den Gebieten Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall und Bodenschutz.

In Europa ist die DWA die mitgliederstärkste Vereinigung auf diesem Gebiet und nimmt durch ihre fachliche Kompetenz bezüglich Regelsetzung, Bildung und Information sowohl der Fachleute als auch der Öffentlichkeit eine besondere Stellung ein. Die rund 14 000 Mitglieder repräsentieren die Fachleute und Führungskräfte aus Kommunen, Hochschulen, Ingenieurbüros, Behörden und Unternehmen.

Impressum

Herausgeber und Vertrieb:

DWA Deutsche Vereinigung für
Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
Theodor-Heuss-Allee 17
53773 Hennef, Deutschland
Tel.: +49 2242 872-333
Fax: +49 2242 872-100
E-Mail: info@dwa.de
Internet: www.dwa.de

Satz:

DWA

Druck:

Siebengebirgsdruck Bad Honnef

ISBN:

978-3-944328-76-8

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier

© DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef 2014

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Publikation darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Digitalisierung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen werden.

Vorwort

Dieser Themenband wurde von der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.1 „Anthropogene Stoffe im Wasserkreislauf“ und dem Hauptausschuss III der Wasserchemischen Gesellschaft verfasst. Die Arbeitsgruppe bedankt sich für zahlreiche Anregungen anlässlich der zweitägigen Tagung „Relevanz von Transformationsprodukten im urbanen Wasserkreislauf“ am 23./24. April 2012 in Koblenz.

Im Themenband wird auf diejenigen Transformationsprodukte fokussiert, die aus Spurenstoffen durch abiotische oder biotische Veränderungen in der Umwelt oder während technischer Prozesse gebildet werden. Transformationsprodukte können anorganische, organische und metallorganische Verbindungen sein. Dabei konzentriert sich der Themenband auf die gut wasserlöslichen und mäßig sorbierenden Spurenstoffe. Sie werden in der Umwelt, während technischer Prozesse bei der Abwasserreinigung oder bei der Trinkwasseraufbereitung gebildet. Bislang galt das Augenmerk vor allem dem Verschwinden der Ausgangssubstanzen. Nur selten wurden die gebildeten Transformationsprodukte in die Untersuchungen integriert, obwohl auch Transformationsprodukte mit einem toxischen Potenzial entstehen können. Die stoffgebundenen Risiken für Mensch und Umwelt werden sich nur dann umfassend und zuverlässig bewerten lassen, wenn neben den Ausgangssubstanzen auch die bei natürlichen und technischen Prozessen entstehenden Transformationsprodukte berücksichtigt werden.

Dieser Themenband beschränkt sich auf Prozesse, die im urbanen Wasserkreislauf zu Transformationsprodukten führen. Hierzu zählen technische Verfahren der Abwasserreinigung und Wasseraufbereitung inklusive oxidativer Verfahren wie Ozonung und Chlorung sowie natürliche photochemische Prozesse und die Bodenpassage. Der Themenband richtet sich an Abwasserent- und Wasserversorger, Behörden, Politik (Gesetzgeber), Hochschulen/Universitäten, Forschungsinstitute, Produzenten, Umweltverbände sowie Verbraucher und Nutzer von Chemikalien und Produkten, die zur Freisetzung von Transformationsprodukten im urbanen Wasserkreislauf führen können.

Der interdisziplinäre Ansatz des Themenbandes behandelt die vielschichtige und komplexe Thematik der Transformationsprodukte im Hinblick auf ihre Bedeutung für Mensch und Umwelt sowie mögliche regulatorische Konsequenzen für Ver- und Entsorger. Das Thema wird aus der Sicht der Humantoxikologie, Ökotoxikologie, Mikrobiologie, Umwelt- und Wasserchemie sowie der Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung beleuchtet.

Verfasser

Der Themenband wurde von der DWA-Arbeitsgruppe KA-8.1 „Anthropogene Stoffe im Wasserkreislauf“ im Fachausschuss „Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung nach biologischer Behandlung“ erstellt, der folgende Mitglieder angehören:

TERNES, Thomas	BfG, Koblenz (Sprecher der Arbeitsgruppe)
BAUER, Karl-Heinz	Hessenwasser GmbH & Co. KG, Groß-Gerau
DIETER, Hermann H.	UBA, Berlin
DÜNNBIER, Uwe	Berliner Wasserbetriebe
GRUMMT, Tamara	UBA, Bad Elster
JOSS, Adriano	EAWAG, Dübendorf/Schweiz
MÜCKTER, Harald	Ludwig-Maximilians-Universität, München
PRASSE, Carsten	BfG, Koblenz
RADKE, Michael	Stockholm University
SCHMIDT, Carsten K.	RheinEnergie AG, Köln
SCHULTE-OEHLMANN, Ulrike	Universität Frankfurt
SCHWARTZ, Thomas	KIT, Campus Nord, Karlsruhe
SEEL, Peter	Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden
SIEGRIST, Hansruedi	EAWAG, Dübendorf/Schweiz
TEISER, Bernhard	Abwasserverband Braunschweig
WEBER, Lilo	Hessenwasser GmbH & Co. KG, Groß-Gerau
WEBER, Marcus	ZIB, Berlin

Die folgenden Personen haben zur Abfassung des Abschnitts 1.3 beigetragen:

BERKNER, Silvia	UBA, Dessau
NEUMANN, Michael	UBA, Dessau
PICKL, Christina	UBA, Dessau
JÄGER, Stefanie	UBA, Dessau

Projektbetreuerin in der DWA-Bundesgeschäftsstelle:

BUDEWIG, Stefanie	Dr.-agr., Hennef Abteilung Wasser- und Abfallwirtschaft
-------------------	--

Inhalt

Vorwort	3
Verfasser	4
Bilderverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	6
Intention des Themenbandes	7
Schlussfolgerungen	7
Forderungen	8
1 Einleitung	9
1.1 Transformationsprodukte (TPs)	9
1.2 Bildung von TP's im urbanen Wasserkreislauf.....	10
1.3 Berücksichtigung in gesetzlichen Regelungen	10
2 Biotische Bildung von TP's	14
2.1 Biotransformation von Spurenstoffen durch Mikroorganismen	14
2.2 Ausgewählte Beispiele zur mikrobiellen Biotransformation.....	15
2.3 Biologische Transformationsprozesse bei der Abwasserbehandlung.....	17
2.4 Transformationsprozesse in der hyporheischen Zone und bei der Untergrundpassage.....	19
2.5 Biotransformation bei der Sand- und Aktivkohlefiltration.....	20
2.6 Biotransformation von Spurenstoffen in Wirbeltieren	21
3 Abiotische Bildung von TP's	24
3.1 Natürliche Prozesse.....	24
3.2 Technische Desinfektions- und Oxidationsprozesse.....	25
4 Ansätze der Ökotoxikologie zur Bewertung von TP's	32
4.1 Einführung.....	32
4.2 Strategien zur ökotoxikologischen Bewertung von TP's	32
4.3 Vergleich der beschriebenen Bewertungssysteme.....	37
5 Humantoxikologische Bewertung	38
5.1 Probleme bei der Bewertung von TP's.....	38
5.2 Die gesundheitlichen Orientierungswerte (GOW) des Umweltbundesamtes	39
5.3 Bewertung von Mischungen.....	40
6 Folgerungen für die Abwasserreinigung	41
7 Folgerungen für den Schutz des Trinkwassers und für die Trinkwassergewinnung	43
Glossar und Abkürzungen	45
Literatur	49

Bilderverzeichnis

Bild 1:	Transformation von anthropogenen Stoffen im urbanen Wasserkreislauf	9
Bild 2:	Bildungsmöglichkeiten von TPs im urbanen Wasserkreislauf	10
Bild 3:	Enzymatischer Abbau von Ibuprofen in <i>Sphingomonas</i> sp. Stamm Ibu-2	16
Bild 4:	Gebildete TPs von Codein in Laborversuchen mit Belebtschlamm	18
Bild 5:	Biotransformation des Antivirenmittels Acyclovir zu Carboxy-Acylovir in der biologischen Abwasserbehandlung	19
Bild 6:	Mikrobiologisch aktiver Aktivkohlefilter eines Wasserwerks mit Flusswasseraufbereitung; saisonal variierende Konzentrationen von DOC und SAK 254 (dargestellt ist die Ablaufkonzentration der oberen 50 cm der Filterstrecke) über 2,5 Jahre	21
Bild 7:	Giftung von Parathion (E605) durch CYP3A4 in Lebermikrosomen	22
Bild 8:	Biotransformation von Ticlopidin in der menschlichen Leber	23
Bild 9:	Pethidin-Biotransformation mit Akkumulation des neurotoxischen Norpethidins	23
Bild 10:	Umwandlung von Triclosan ($pK_a = 7,9$) in 2,8-Dichlordibenzodioxin (2,8-DCDD). Zwischenschritte der Reaktion sind nicht dargestellt	25
Bild 11:	Transformation von Carbamazepin in der Ozonung zu den TPs BQM, BQD und BaQD	27
Bild 12:	Oxidation von Carboxy-Acylovir zu N-(4-carbamoyl-2-imino-5-oxoimidazolidin)formamido-N-Methoxyessigsäure (COFA), das eine Toxizität gegenüber Leuchtakterien zeigt	27
Bild 13:	Mechanismus der Bromatbildung aus Bromid bei der Ozonung	28
Bild 14:	Mechanismus der Bildung von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) aus N,N-Dimethylsulfamid (DMS) bei der Ozonung	29
Bild 15:	Ablaufschema zum effektbasierten Bewertungsansatz von TPs nach Schirmer	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ausgewählte abiotische Reaktionen spezifischer funktioneller Gruppen	24
Tabelle 2:	Vergleich der beschriebenen Bewertungssysteme	37

Intention des Themenbandes

Der hier vorgelegte Themenband zeigt mögliche Gefährdungspotenziale auf, die durch die Bildung von Transformationsprodukten (TPs) in der aquatischen Umwelt sowie in technischen Prozessen der Abwasserreinigung und der Trinkwasseraufbereitung entstehen. Hierbei werden technologische Handlungsoptionen und Vermeidungsstrategien für anthropogene Spurenstoffe, die zur Bildung von TPs führen, erörtert. Zudem macht er auf nationale und europäische Regelungs- und Gesetzeslücken, beispielsweise in der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie, aufmerksam. Der Themenband sucht Antworten auf folgenden Fragen:

- Wo und in welchem Ausmaß können im urbanen Wasserkreislauf TPs gebildet werden?
- Wie sind die gebildeten TPs im urbanen Wasserkreislauf für Mensch und Umwelt zu bewerten?
- Reichen die derzeit verfügbaren methodischen Konzepte aus, um mögliche Risiken für Mensch und Umwelt ausreichend sicher zu bewerten?
- Sind die Regelungen der Wasserrahmenrichtlinie, der Zulassung/Registrierung von Stoffen (REACH), der Grundwasserrichtlinie und der Trinkwasserrichtlinie im Hinblick auf TPs zum Schutz von Mensch und Umwelt unter Vorsorgegesichtspunkten angemessen?
- Welche Handlungsoptionen gibt es zur wirkungsvollen Vermeidung und Minimierung von TPs im urbanen Wasserkreislauf?

Der Themenband betrachtet die in der Umwelt ablaufenden Prozesse und auch die technologischen Prozesse lediglich in Bezug auf das Potenzial zur Bildung von TPs und nicht in Bezug auf deren generelle Eignung zur Entfernung anthropogener Spurenstoffe.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend ergeben sich aus Sicht der Autoren folgende Schlussfolgerungen:

- Die aktuelle biologische Abwasserreinigung führt nicht zu einer vollständigen Eliminierung anthropogener Spurenstoffe. Aus den Ausgangssubstanzen können bei der Abwasserbehandlung durch *biotische und/oder abiotische* Reaktionen stabile TPs entstehen und in die Oberflächengewässer gelangen.
- TPs können auch bei den Prozessen der Trinkwassergewinnung und -aufbereitung (*Oxidation, Desinfektion und in geringerem Maße auch während der Uferfiltration und der künstlichen Grundwasseranreicherung*) entstehen.
- TPs können persistenter als die Ausgangsverbindung sein und sind in vielen Fällen besser wasserlöslich und damit tendenziell auch trinkwassergängiger.
- Einzelne, bei der Abwasserbehandlung und Trinkwasseraufbereitung gebildete TPs sind toxikologisch bedenklich (z. B. NDMA). Die Konzentrationen solcher TPs und ihrer Ausgangsstoffe sind für die Risikobewertung in der Humantoxikologie und in der Ökotoxikologie relevant und nötigenfalls zu begrenzen.
- Häufig reicht bei TPs die Datenbasis für eine vollständige toxikologische oder ökotoxikologische Bewertung nicht aus. Dennoch lässt sich das von ihnen ausgehende Gefährdungspotenzial unter dem Aspekt der gesundheitlichen Vorsorge bewerten, nämlich durch schrittweisen Ausschluss kritischer toxischer Potenziale und mit Hilfe entsprechend zuzuordnender gesundheitlicher Orientierungswerte (GOW).
- Für die Bewertung gesundheitlicher Risiken sind Gemische aus TPs und ihrer Ausgangsstoffe eine "black box". Um Risikopotenziale besser und bereits im Rahmen der Zulassung und Registrierung von Stoffen rechtzeitig abzuschätzen und zu erkennen, werden neue integrative *in-vivo*- und *in-vitro*-Tests benötigt. Substanzen, deren chemische Struktur ein hohes toxisches Potenzial vermuten lässt, sind dabei vorrangig und Stoffmischungen konservativ zu bewerten.
- Die Ozonung und die Behandlung mit Aktivkohle sind kosteneffiziente und vielversprechende Optionen zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen und deren TPs, und zwar sowohl in der Abwasserreinigung als auch in der Wasseraufbereitung. Die Ozonung führt jedoch zur Bildung polarer TPs, während die Aktivkohlefiltration die Ausgangsstoffe vorwiegend durch Sorption eliminiert. Dementsprechend ist die vergleichende Betrachtung beider Verfahren u. a. davon abhängig, wie die bei der Ozonung gebildeten TPs aus (öko)toxikologischer Sicht zu bewerten sind.

Forderungen

- Spurenstoffe und ihre TPs gelangen über Kläranlagen oder diffuse Eintragspfade in die Gewässer. Der Themenband empfiehlt, den Eintrag von bedenklichen Einzelstoffen und TPs, die (diffus, direkt oder über das kommunale Abwasser) in die Gewässer gelangen oder auch erst dort zur Bildung von (öko)toxikologisch relevanten TPs im urbanen Wasserkreislauf führen, durch gezielte Maßnahmen direkt an den Eintrags- bzw. Anwendungsorten zu minimieren.
- Aus einer gut bewertbaren Ausgangssubstanz entsteht oft ein Spektrum meist nicht oder unvollständig bewerteter TPs. Eine Bewertung der integralen Toxizität ihrer Mischungen ist anzustreben, weil die einzelnen TPs meistens weder (toxikologisch) beschrieben sind, noch in ausreichender Menge für Tests zur Verfügung stehen. Zur Bewertung von Reinigungsstufen bei der Abwasserbehandlung sind daher geeignete „integrale“ (öko)toxikologische Verfahren zu entwickeln, die unter Berücksichtigung von TPs eindeutige Bewertungen im Hinblick auf die Qualität und Auswirkungen des gereinigten Abwassers zulassen.
- Da es unrealistisch ist, *alle* TPs zu identifizieren, (öko)toxikologisch zu bewerten und die Emission ihrer Ausgangsstoffe in den Wasserkreislauf ausreichend zu minimieren, sind Maßnahmen in Kläranlagen zur Eliminierung von Spurenstoffen zu initiieren, vor allem dann, wenn die Gewässer einen hohen Abwasseranteil aufweisen und eines besonderen Schutzes bedürfen (z. B. für die Trinkwassergewinnung).
- In der Stoffzulassung (z. B. Arzneistoffe, Pflanzenschutzmittel und Biozide) und der Stoffregistrierung (z. B. REACH) sollten Bildung, Entfernung und Bedeutung von TPs (nicht nur in der aquatischen Umwelt und Abwasserreinigung sondern auch bei der Wasseraufbereitung) als festes Prüfkriterium verankert werden. Hierbei sind durch die Hersteller unbedingt Persistenz, Mobilität (Grund-, Roh- und Trinkwassergängigkeit) und ihr (öko)toxisches Effektpotenzial zu erheben und offen zu legen.
- Zur ökotoxikologischen und humantoxikologischen Bewertung sowie zur Bewertung ihres Verhaltens und Verbleibs im Wasserkreislauf werden neben den Konzentrationen der anthropogenen Spurenstoffe auch die Konzentrationen der TPs in den verschiedenen Wasserkompartimenten benötigt. Hierzu sind praxisnahe Modelle zu entwickeln, mit deren Hilfe sich basierend auf Laborergebnissen „worst case“-Szenarien (max. zu erwartende Konzentrationen an TPs) in den relevanten Matrices (Abwasser, Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser) abschätzen lassen. Mit Hilfe dieser Modelle und unter Berücksichtigung von Expertenwissen sollten vor allem relevante TPs in aktuelle Monitoring-Programme integriert werden.
- Für anthropogene Spurenstoffe, bei welchen keine komplette Mineralisierung im Wasserkreislauf nachgewiesen werden kann, sollten sämtliche Informationen zu Einsatzmengen, Vorkommen, Umweltverhalten, TP-Bildung, (Öko)toxizität sowie zur Entfernbarkeit in der Abwassereinigung und Wasseraufbereitung in systematischer und zentraler Form frei verfügbar sein.

1 Einleitung

1.1 Transformationsprodukte (TPs)

Der Kenntnisstand zur Belastung der aquatischen Umwelt mit anthropogenen Spurenstoffen wurde in den vergangenen Jahren deutlich verbessert. Zunehmend rücken auch Transformationsprodukte (TPs) dieser Ausgangssubstanzen in den wissenschaftlichen Fokus. Mehrere Beispiele belegen, dass viele in das Abwasser gelangenden Rückstände von Arzneimitteln, Kosmetika und Bioziden in Kläranlagen nicht mineralisiert sondern nur transformiert werden. TPs sind deshalb in Fließgewässern, zuweilen auch in Grundwässern und Trinkwässern nachweisbar. Sie entstehen durch abiotische oder biotische Veränderungen anthropogener Verbindungen in lebenden Organismen, in der Umwelt oder während technischer Prozesse.

Der Themenband verwendet den Begriff „Transformationsprodukt“ (TP; *Plural*: TPs), um die Vielfalt der Stoffe, die durch Umwandlung aus einem anthropogenen Ausgangsstoff („Muttersubstanz“) im Wasserkreislauf entstanden sind, umfassend zu bezeichnen. Wenn es um TPs geht, die durch die Einwirkung biologischer Prozesse (Mikroorganismen, Exo-Enzyme etc.) entstanden sind, wird häufig der Zusatz „biotisch“ verwendet. Im Gegensatz dazu heißen diejenigen Stoffe, die allein durch physikochemische Prozesse wie (UV-)Licht oder Reaktionen mit Sauerstoff oder auch Oxidationsmitteln entstanden sind „abiotische“ TPs. Den Begriff Metabolit vermeidet dieser Themenband, da das Wort „Metabolit“ im internationalen Schrifttum fast ausschließlich zur Bezeichnung von Reaktionsprodukten eines biologischen Stoffwechsels (Metabolismus) gebraucht wird. Die Metaboliten einer Ausgangssubstanz sind also weitgehend synonym mit den biotischen TPs. Synonym zum Begriff Metabolismus wird für die Entstehung von TPs an biologischen Reaktionszentren der Begriff Biotransformation verwendet.

Aus einem einzelnen Stoff entstehen oft mehrere TPs, wodurch sich die Anzahl der Substanzen im Wasserkreislauf signifikant erhöht. Aus fachlich bewerteten Spurenstoffen können so unter Umständen bislang unbekannte TPs entstehen. Hinsichtlich der Transformationsprozesse von Spurenstoffen wird in diesem Themenband begrifflich zwischen einer „Entfernung“ und einer Mineralisierung differenziert. Entfernung bezeichnet das Verschwinden des Ausgangsstoffs, was auch nur durch einen Primär- oder Teilabbau des Moleküls bedingt sein kann. Eine Mineralisierung ist weitergehender und beschreibt den Totalabbau des Ausgangsstoffes. Durch die Transformationsprozesse können TPs gebildet werden, die (siehe Bild 1)

1. TP1: generell unbedenklich sind (z. B. Acetat)
2. TP2: in den zu erwartenden Konzentrationsbereichen unbedenklich sind, da sie weit unter der (öko)toxikologisch abgeleiteten Wirkungsschwelle liegen oder einem rechnerischen Zusatzrisiko (ZR) entsprechen, das nicht höher ist als das akzeptierte Referenz- oder Hintergrundrisiko
3. TP3: für Mensch oder Umwelt in der vorgefundenen Konzentration toxisch sind oder einem ZR entsprechen, das höher ist als das akzeptierte Referenz- oder Hintergrundrisiko. Der Themenband bezeichnet solche TPs als „kritisch“.

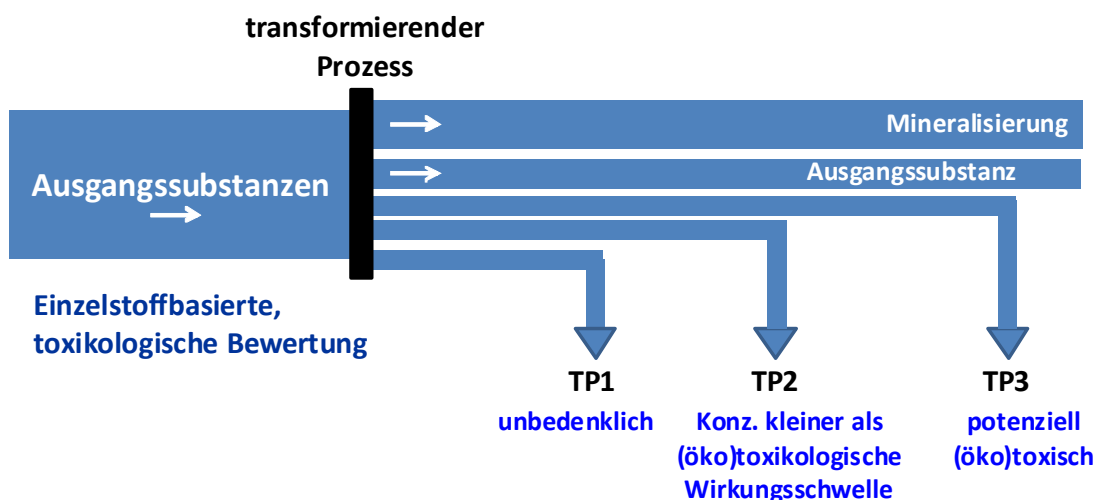


Bild 1: Transformation von anthropogenen Stoffen im urbanen Wasserkreislauf