

5

PERSISTENTE UND MOBILE SUBSTANZEN – EINE (NEUE) HER- AUSFORDERUNG FÜR DIE WASSER- VERSORGUNG AM RHEIN?

**Marco Scheurer, Karsten Nödler,
Anna Sandholzer**

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

5.1 Einleitung

Seit einigen Jahrzehnten wird das ubiquitäre Vorkommen von organischen Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt zunehmend kritisch diskutiert. Dabei besteht die Besorgnis, dass Rohwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung sowie aquatische Lebensgemeinschaften dauerhaft durch organische Spurenstoffe negativ beeinflusst werden können (Schwarzenbach et al., 2006). Organische Spurenstoffe werden aufgrund ihres Nachweises im ng/L- bis µg/L-Bereich auch häufig als Mikroverunreinigungen bezeichnet und entstammen den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen. In bisherigen Untersuchungen wurden zahlreiche Einzelstoffe, beispielsweise aus den Bereichen Medizin, Körperpflege, Pflanzenschutz, Schädlingsbekämpfung, Nahrungsmittel oder Industrie in Oberflächengewässern oder Trinkwässern nachgewiesen (Margot et al., 2015; Tröger et al., 2018).

Der überwiegende Teil dieser Verbindungen gelangt über den Abwasserpfad in die aquatische Umwelt. In Ländern mit einem hohen Anschlussgrad an die Kanalisation wird ein Großteil des Abwassers zwar in kommunalen Kläranlagen oder Industriekläranlagen mechanisch-biologisch gereinigt, jedoch sind diese nicht speziell für die Elimination von organischen Spurenstoffen ausgelegt (Kim und Zoh, 2016), sodass diese nur teilweise biologisch abgebaut oder nur unzureichend mit dem Klärschlamm adsorptiv entfernt werden.

Bei einer unvollständigen Elimination während der Abwasserreinigung können Spurenstoffe in oberirdische Gewässer gelangen, die direkt oder indirekt auch als Rohwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung genutzt werden.

Die Anreicherung von organischen Spurenstoffen in der (aquatischen) Umwelt ist in bedeutendem Maße von ihrer **Persistenz** abhängig. Diese führt dazu, dass die Stoffe in biologisch aktiven Kompartimenten wie der biologischen Reinigung in Kläranlagen oder einer belebten Bodenschicht nicht abgebaut werden. Vor der zunehmenden Verbreitung persistenter Verbindungen wurde bereits in den 1960er Jahren gewarnt, als es erstmals gelang polychlorierte Biphenyle (PCB) in der Umwelt nachzuweisen (Jensen et al., 1969). Dies führte nachfolgend zum Erlass vieler umweltrechtlicher Vorschriften für persistente (P) Chemikalien, die bioakkumulierbar (B) und toxisch (T) oder sehr persistent und sehr bioakkumulierbar (vPvB; v = engl. very) sind. Allerdings wurde in der jüngsten Vergangenheit

die Frage aufgeworfen, ob nicht die Persistenz eines Stoffes per se ein Grund zur Besorgnis darstellt (Cousins et al., 2019), da dessen kontinuierliche Freisetzung zu einer stetig zunehmenden Kontamination führt. Cousins et al., (2019) führten weiter aus, dass steigende Umweltkonzentrationen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von bisher unbekannten Effekten erhöhen und dass es aufgrund der Persistenz der Substanzen eine sehr lange Zeit dauern würde, diese rückgängig zu machen.

Neben der Persistenz wurde in der jüngsten Vergangenheit zudem vermehrt die **Mobilität** eines Stoffes kritisch betrachtet, da sie die Exposition und somit u. U. die Gefährdung der menschlichen Gesundheit erhöhen kann. Persistente, mobile und toxische (PM(T)) oder sehr persistente, sehr mobile Verbindungen (vPvM) besitzen nämlich nicht nur aufgrund ihrer Langlebigkeit, sondern auch wegen ihrer ungehinderten Passage durch die aquatische Umwelt die Möglichkeit, bislang anthropogen unbeeinflusste Umweltkompartimente zu erreichen. Im Gegensatz zu PBT-Stoffen, die im Boden und an Sedimenten akkumulieren, werden PM(T)-Stoffe kaum in Böden oder durch Sorption an Sediment- oder Schwebstoffpartikeln retardiert. Sie werden so leichter zwischen Umweltkompartimenten verlagert und können auf diese Weise Grundwässer, Oberflächengewässer und aquatische Ökosysteme im Allgemeinen verunreinigen. Folglich besteht somit auch eine unmittelbare Kontaminationsgefahr für Wasserressourcen, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden.

Trotz der Besorgnis, dass PM-Substanzen zu einer Qualitätsverschlechterung von Roh- und Trinkwässern führen können, findet eine systematische Früherkennung trinkwasserrelevanter Chemikalien von Seiten der Gesetzgebung für REACH-Chemikalien nicht statt. Eine wirksame Verknüpfung der Rechtsbereiche des Chemikalien- und Trinkwasserrechts ist somit wünschenswert. Dies trifft insbesondere auf eine bessere Verzahnung von REACH-Verordnung und Trinkwasser-Verordnung zu. Dies belegt eine von Arp und Hale (2019) durchgeführte Literaturstudie, die ergab, dass 43 % der in Trinkwässern nachgewiesenen Substanzen unter REACH registrierte Chemikalien waren. Für Substanzen, die über 0,1 µg/L nachgewiesen wurden, stieg der Anteil sogar auf 58 %. Das Umweltbundesamt (UBA) fördert aus diesem Grund bereits seit 2010 Forschungsprojekte mit dem Ziel, Emissionen von Substanzen, die unter REACH registriert sind und Stoffeigenschaften besitzen, die eine Gefahr für Trinkwasserressourcen

darstellen, zu vermeiden. Zudem sollen Kriterien für PM(T) und vPvM zur Identifizierung dieser Substanzen auf europäischer Ebene etabliert werden (Neumann und Schliebner, 2017). Auch von der internationalen Wissenschaftsgemeinschaft wird das Thema zunehmend adressiert und es liegen erste Erkenntnisse darüber vor, welche PM-Substanzen auch für die deutschen Wasserversorger relevant sein könnten. Bisher fehlte jedoch eine belastbare Datenbasis für das Rheineinzugsgebiet und die Mitglieder von AWBR und ARW.

5.2 Definition von Persistenz und Mobilität

In einer aktuellen UBA-Studie werden für eine Einstufung als „persistent“ (P) oder „sehr persistent“ (vP) Kriterien analog Anhang XIII der REACH-Verordnung als Teil der PBT/vPvB-Beurteilung vorgeschlagen (Bild 5.1). In der PBT-Leitlinie der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) werden dabei Halbwertszeiten > 40 Tage für persistente Stoffe und > 60 Tage für sehr persistente Stoffe bei einer Referenztemperatur von 12 °C und für einen pH-Bereich zwischen 4 und 9 für die Persistenztestung angesetzt (Neumann und Schliebner, 2019; ECHA, 2017). Im Gegensatz zur Persistenz ist die Mobilität eines Stoffes nicht näher unter REACH definiert. Das UBA schlägt in diesem Fall vor, den auf den organischen Kohlenstoff normierten Adsorptionskoeffizient K_{oc} als Kennzahl heranzuziehen, um die Mobilität einzuschätzen (Neumann und Schliebner, 2017). Da in REACH-Dossiers die erforderliche Datenqualität für den Parameter nur selten gegeben ist, wird als Alternative der $\log D$ empfohlen, der mittels der Säuredissoziationskonstanten pK_s und des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} errechnet werden kann. Der $\log D$ und der $\log K_{ow}$ sind für neutrale Substanzen identisch; der $\log D$ dient vielmehr dazu, die für manche Substanzen starke Abhängigkeit der Mobilität vom pH-Wert zu berücksichtigen. Als Zahlenwerte zur Einschätzung der Mobilität eines Stoffes schlagen Neumann und Schliebner (2019) einen $\log K_{oc}$ von $\leq 4,0$ für mobile Verbindungen und einen $\log K_{oc}$ von $\leq 3,0$ für sehr mobile Verbindungen oder, bei deren Nichtvorhandensein, einen $\log D < 4,5$ vor.

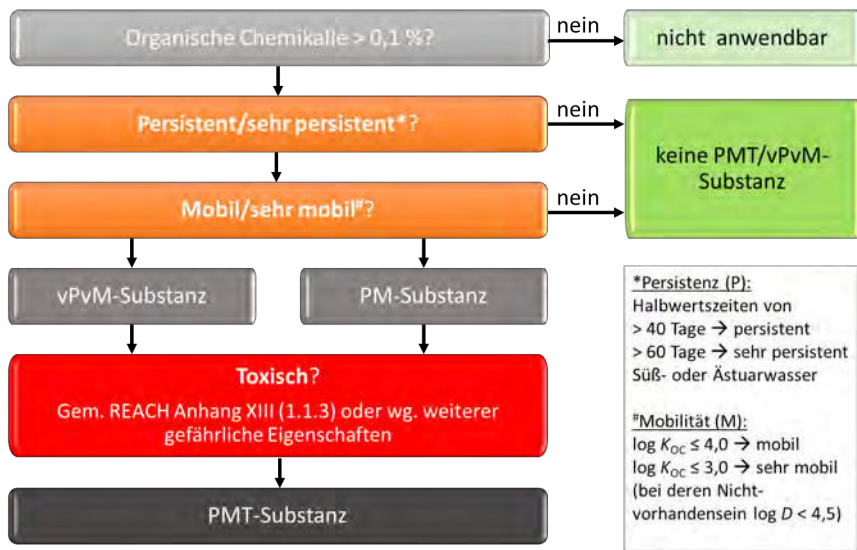


Bild 5.1: Vorgeschlagenes Verfahren zur Identifizierung von PMT/vPvM-Stoffen unter REACH nach Neumann und Schliebner (2019), modifiziert. Eine Substanz wird nur dann als vPvM klassifiziert, wenn sie sowohl das Kriterium vP als auch vM erfüllt, andernfalls wird sie als PM-Stoff betrachtet.

5.3 Stoffauswahl und Monitoring

Die Stoffauswahl für das Monitoring erfolgte vor dem Hintergrund der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion zu PMT/vPvM-Stoffen. Auf Basis der bisherigen theoretischen Überlegungen und Einschätzungen zur Persistenz und Mobilität von REACH-Chemikalien von Arp und Hale (2019) und ersten Nachweisen neu diskutierter Stoffe in der aquatischen Umwelt (z. B. Schulze et al., 2019) wurde folgende Kriterien bei der Auswahl der Substanzen berücksichtigt:

- Persistenz und Mobilität des Stoffes
- Bereits erfolgter Nachweis in Umweltproben bei gleichzeitig fehlenden Informationen zum Verhalten bei der Trinkwasseraufbereitung
- Einschätzung der Stoffintegration in eine flüssigchromatographische Multianalyt-Methode

Es wurden auch neue wissenschaftliche Veröffentlichungen herangezogen, die nicht in erster Linie die Problematik persistenter und mobiler Stoffe thematisieren, denen aber ein Nachweis von bisher kaum beachteten Spurenstoffen gelang, die diesem Kontext zuzuordnen sind (z. B. Riva et al., 2020).

Berücksichtigt wurden insgesamt 25 Spurenstoffe aus unterschiedlichen Anwendungsbereichen (Industriechemikalien, Pharmakawirkstoffe, Inhaltsstoffe von Körperpflegeprodukten, etc.), für die bisher keine Daten zu ihrem Vorkommen vorlagen oder für die die Datenlage unzureichend war (Tabelle 5.1).

Darüber hinaus wurden auch das Antiepileptikum Carbamazepin (CBZ) und das Analgetikum Paracetamol betrachtet. CBZ ist für seine Persistenz gegenüber einem biologischen Abbau bekannt und wurde in der Vergangenheit häufig als konservativer Abwasserindikator eingesetzt (Gasser et al., 2011). Paracetamol gilt als leicht biologisch abbaubar und diente dem Nachweis der biologischen Aktivität in einer durchgeführten Abbaustudie zum biologischen Abbau ausgewählter Verbindungen bei der aeroben Uferfiltration.

Tabelle 5.1: Untersuchte Spurenstoffe mit Abkürzung, CAS-Nr. und Anwendungsbereich.

Substanzname	Abkürzung	CAS-Nr	Anwendungsbereich/ Herkunft
2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure	AMPS	15214-89-8	Industriechemikalie
Amantadin	AMT	768-94-5	Pharmakawirkstoff
Apixaban	APXB	503612-47-3	Pharmakawirkstoff
Benzoguanamin	BGUA	91-76-9	Industriechemikalie
Benzyltrimethylammonium	BTMA	14800-24-9	Industriechemikalie
Cyanursäure	CYS	108-80-5	Industriechemikalie
Dabigatran	DBGT	211914-51-1	Pharmakawirkstoff
Dimethylbenzylamin	DMBA	103-83-3	Industriechemikalie
1,3-Diphenylguanidin	DPG	102-06-7	Industriechemikalie
Diphenylthiourea	DPT	102-08-9	Industriechemikalie
Ditolylguanidin	DTG	97-39-2	Industriechemikalie
Edoxaban	EDXB	480449-70-5	Pharmakawirkstoff
Enalaprilat	ENLPL	76420-72-9	Pharmakametabolit

Ensulizol	ESZ	27503-81-7	UV-Filtersubstanz
Hydroxyethylmorpholin	HEM	622-40-2	Industriechemikalie
Losartansäure	LSS	124750-92-1	Pharmakametabolit
Perfluorethansulfonsäure	PFEtS	354-88-1	Industriechemikalie
Perfluorpropansulfonsäure	PFPrS	423-41-6	Industriechemikalie
Ramipril	RMP	87333-19-5	Pharmakawirkstoff
Ramiprilat	RMPL	87269-97-4	Pharmakametabolit
Rivaroxaban	RVRXB	366789-02-8	Pharmakawirkstoff
Sulisobenzon	SUB	4065-45-6	UV-Filtersubstanz
Trifluormethansulfonsäure	TFMS	1493-13-6	Industriechemikalie
Toluolsulfonat	TLS	104-15-4	Industriechemikalie
Xylolsulfonat	XYS	1300-72-7	Industriechemikalie

Es wurden Proben des Rheins von den Probenahmestellen Basel, Karlsruhe, Mainz, Köln und Düsseldorf zwischen Januar 2020 und Dezember 2020 (n=11 bis n=13) analysiert. Diese Proben wurden im Rahmen der regelmäßigen Untersuchungen der ARW und der AWBR als Stichproben entnommen. Weitere Proben entlang des Rheins fielen im Rahmen eines Sonderuntersuchungsprogramms der ARW in Guntersblum, Schierstein, Koblenz, Bad Honnef und Duisburg in der zweiten Jahreshälfte 2020 an (n=5 bis n=6). Darüber hinaus wurden Proben der Rheinzufüsse Neckar (bei Mannheim), Main (bei Frankfurt a. M.) und Sieg (bei Troisdorf) untersucht.

Aliquote der Proben wurden nach dem Eintreffen am Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe in 15-mL-Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen abgefüllt und bis zur Analyse bei –18 °C gelagert.

5.4 Ergebnisse

Für den Rhein und seine Zuflüsse liegen jeweils 11 bis 13 Messwerte für Basel, Karlsruhe, Mainz, Köln und Düsseldorf für den Rhein sowie Mannheim am Neckar und Frankfurt am Main vor. Diese werden nachfolgend als Hauptmessstellen bezeichnet und wurden zw. Januar und Dezember 2020 beprobt. Hinzu kommen fünf bis sechs Messwerte für die Nebennessstellen Guntersblum, Schierstein, Koblenz, Bad Honnef und Duisburg am Rhein sowie Schierstein am Main und Troisdorf an der Sieg, die alle aus der zweiten Jahreshälfte 2020 stammen. Insgesamt wurden 122 Proben untersucht.

Der vorliegende Datensatz für Haupt- und Nebenmessstellen unterscheidet sich aufgrund des durchgeführten Sondermessprogramms an den Nebenmessstellen deutlich hinsichtlich des Stichprobenumfangs. Zudem liegt eine zeitliche Schiefelage der Daten vor. Beide Aspekte mussten bei der Auswertung der Analysedaten entsprechend berücksichtigt werden. Grundsätzlich wurde für Werte unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) für Berechnungen und Box-Plot-Darstellungen ein konservativer Ansatz gewählt, der vorsieht, die tatsächliche BG als Berechnungsgrundlage heranzuziehen (Triebsskorn, 2017).

Insgesamt konnten 15 der 25 untersuchten Spurenstoffe sowie der Abwassertracer CBZ in mindestens einer der untersuchten Proben nachgewiesen werden. In Bild 5.2 sind die Mediansummenkonzentrationen für alle untersuchten Messstellen aufgeführt. Berücksichtigt wurden für diese Abbildung ausschließlich Daten der zweiten Jahreshälfte 2020, da nur für diesen Zeitraum Proben für alle Messstellen vorlagen. Es wird sehr deutlich, dass die Konzentrationen im Rheinverlauf kontinuierlich ansteigen, was mit dem parallel zunehmenden Abwasseranteil begründet werden kann. Einzige Ausnahme bildet die Probenahmestelle Schierstein. Jedoch sind auch diese Messwerte plausibel, da die Probenahme dort durch den zuständigen Wasserversorger an der Rheinsohle erfolgte, um den Einfluss des Mains auszublenden. Die an den Mündungen der Nebenflüsse beobachteten Summenkonzentrationen übertreffen selbst die am Niederrhein gemessenen deutlich, was ebenfalls mit dem dort vorliegenden erhöhten Anteil an gereinigtem Abwasser begründet werden kann. Drewes et al. (2018) geben beispielsweise für die Neckarmündung einen Abwasseranteil von 10 % bis 20 % bei einem mittleren Abfluss (MQ) an, wohingegen er im Rhein oberhalb der Mündung unter 5 % liegt.

Die dominierende Substanz in allen untersuchten Fließgewässern war, was das Konzentrationsniveau angeht, der UV-Blocker Ensulizol (ESZ), auf den zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Beitrag noch näher eingegangen wird. Am Main waren insbesondere die hohen Anteile von 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure (AMPS) an der Gesamtsummenkonzentration auffällig, wohingegen die Verbindung in Neckar und Sieg eine untergeordnete Rolle spielte. Bei der Industriechemikalie AMPS handelt sich um ein Acrylmonomer mit Sulfonsäuregruppe, das u. a. zur Produktion von Hydrogelen eingesetzt wird, die beispielsweise bei der Kontaktlinsenherstellung zum Einsatz kommen (Abdel-Azim et al., 1998). Durch seine Verwendung bei der Polymerisation von Copolymeren findet es aber auch Anwendung in Pharmaka, Körperpflegeprodukten, Waschmitteln und bei der Wasseraufbereitung (Azmeera et al., 2012).

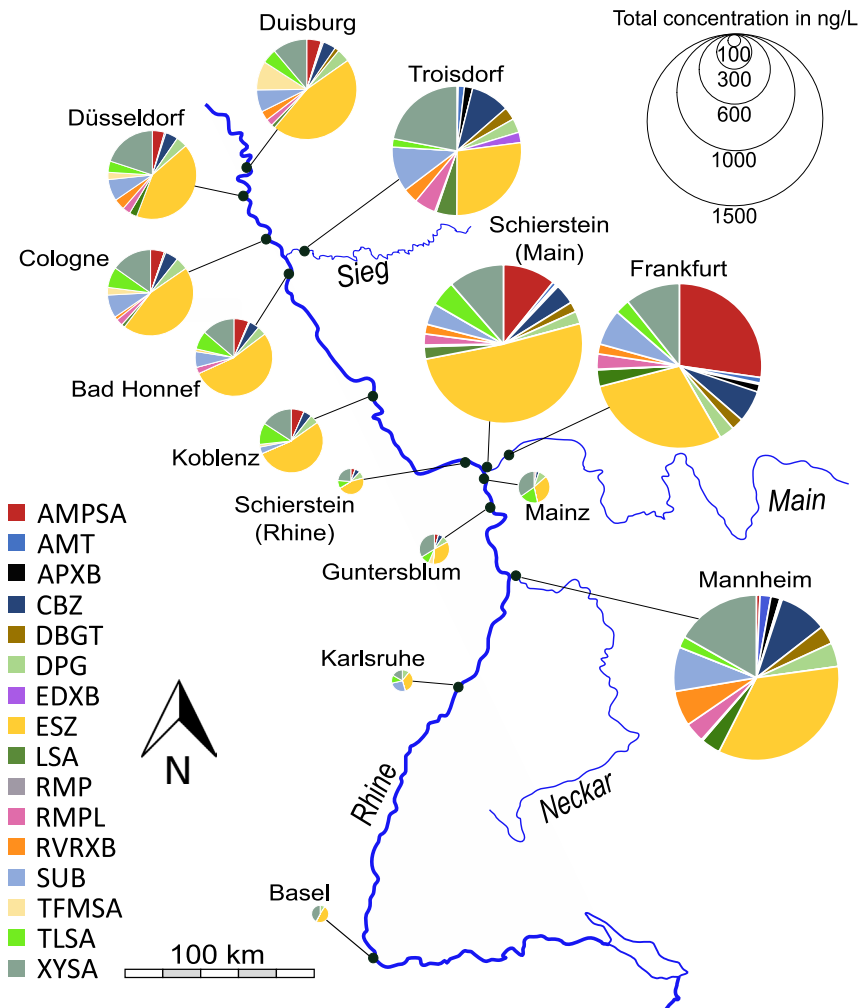


Bild 5.2: Mediansummenkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe, die im zweiten Halbjahr 2020 in mindestens der Hälfte der untersuchten Proben nachgewiesen werden konnten.

Erwähnenswert sind an dieser Stelle auch die weltweit erstmaligen Befunde für Apixaban (APXB), Dabigatran (DBGT), Edoxaban (EDXB) und Rivaroxaban (RVRXB) in Oberflächengewässern. Es handelt sich hierbei um pharmazeutische Wirkstoffe aus der Gruppe der Antikoagulantien, die zur Reduzierung der

Blutgerinnung u. a. zur Prävention von Thrombosen und Schlaganfällen eingesetzt werden (Schwabe et al., 2018). Studien zum Umweltvorkommen liegen bislang nicht vor. Ein Bericht der Europäischen Arzneimittel-Agentur sagt eine Umweltkonzentration von 0,00125 µg/L für APXB in Oberflächengewässern vorher (EMA, 2010), die in den Rheinzufüssen deutlich übertroffen wurde (Tabelle 5.2). Im Rhein selbst konnten lediglich DBG T sowie RVRXB nachgewiesen werden, die auch insgesamt die größte Nachweishäufigkeit und höchsten Konzentrationen aufwiesen.

Tabelle 5.2: Median-Werte und Nachweishäufigkeit (DF) der vier untersuchten Antikoagulantien im Rhein und Rheinzufüssen. Die Maximalkonzentrationen gibt den Höchstwert der jeweiligen Substanz in allen untersuchten Proben an.

Substanz	Median Rhein in ng/L	DF Rhein in %	Median Rhein-zuflüsse in ng/L	DF Rhein-zuflüsse in %	Max.gesamt in ng/L
APXB	<BG	0	17	71	35
DBG T	<BG	17	31	89	57
EDXB	<BG	0	<BG	26	40
RVRXB	<BG	38	34	97	130

Betrachtet man das gesamte Jahr 2020, konnte lediglich für Diphenylguanidin (DPG, Bild 5.3) und ESZ für alle Hauptmessstellen ein Median errechnet werden. Insbesondere an den am Oberrhein befindlichen Messstellen (d. h. Basel und Karlsruhe) konnten für viele Analyten in keinen oder nur in einigen wenigen Proben Befunde oberhalb der analytischen BG verzeichnet werden.

Für DPG kann nach heutigem Kenntnisstand vermutet werden, dass neben dem Eintrag durch Kläranlagenabläufe auch diffuse Einträge der Verbindung eine wichtige Rolle spielen. Die ECHA verweist auf eine hohe Freisetzungsr ate von DPG u. a. aus Reifen und Bremsbelägen (ECHA, 2021b) und Zahn et al. (2019) bestätigten das Auslaugen der Substanz aus Reifenmaterial in Laborversuchen.

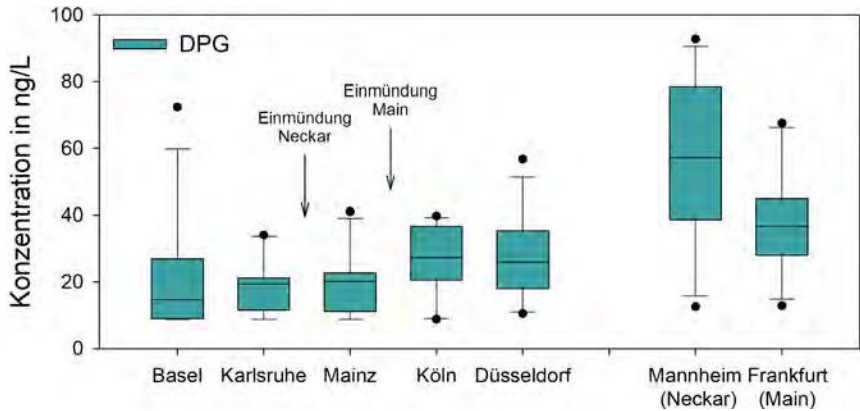


Bild 5.3: Ermittelter Konzentrationsniveau von DPG in Rhein, Neckar und Main. Basel n=13; Köln, Düsseldorf und Frankfurt n=12, Karlsruhe, Mainz und Mannheim n=11. Werte <BG wurden mit der BG von 7,3 ng/L in die Berechnung mit einbezogen.

Im Rheinverlauf stieg die DPG-Mediankonzentration von 15 ng/L in Basel auf 26 ng/L in Düsseldorf an. Zudem lagen die gemessenen Konzentrationen an den Einmündungen von Neckar und Main auf einem deutlich höheren Konzentrationsniveau als im Rhein selbst. Dies deutet ebenfalls auf eine gewisse Korrelation mit dem vorliegenden Abwasseranteil hin. Die Höchstkonzentration an den Hauptmessstellen wurde im Neckar bei Mannheim mit 93 ng/L gemessen. Die für DPG gemessenen Konzentrationen bewegen sich damit auf einem Niveau wie es auch schon von Schulze et al. (2019) berichtet wurde. Die Autoren untersuchten insgesamt 14 Proben aus Deutschland, den Niederlanden und Spanien (sieben Oberflächenwasserproben, vier Grundwasserproben, eine Uferfiltratprobe sowie jeweils eine Konzentrat- und Permeatprobe einer Umkehrosmoseanlage). DPG konnte in jeder Probe nachgewiesen werden. Die Konzentrationen reichten dabei bis 100 ng/L, wobei keine Aussagen darüber getroffen wurden, in welcher Probe die Höchstkonzentration nachgewiesen wurde. Leider fehlen auch Informationen, welche Oberflächengewässer analysiert wurden, so dass ein direkter Vergleich mit den in diesem Beitrag festgestellten Konzentrationen nicht möglich ist. Auch Kolkman et al. (2021) gelang der Nachweis von DPG in 11 von 24 Oberflächenwasser-, Grundwasser- und Trinkwasserproben aus den Niederlanden und Belgien. Allerdings wurden in der Studie nur qualitative Aussagen zu DPG getroffen und keine Konzentrationen angegeben.

Für ESZ wurde ein deutlich höheres Konzentrationsniveau als für DPG beobachtet (Bild 5.4). Der Median an den am höchsten belasteten Messstellen in Düsseldorf, Mannheim und Frankfurt lag um ca. den Faktor 10 höher als bei DPG. ESZ, das auch als Phenylbenzimidazolsulfonsäure und unter dem Handelsnamen NeoHeliopan® Hydro bekannt ist, ist eine häufig verwendete organische UV-Filtersubstanz (Grabicova et al., 2013) und findet bspw. in Sonnencremes Anwendung (Sánchez Rodríguez et al., 2015). Sein weitverbreiteter Einsatz in weiteren Körperpflegeprodukten wie Duschgels, Handseifen und Shampoos lässt vermuten, dass die ESZ-Anwendung und somit auch die Konzentrationen in Oberflächengewässern keinen ausgeprägten saisonalen Schwankungen unterliegen. Aufgrund der Verwendung ist für ESZ prinzipiell ein direkter Eintrag durch Baden- de als auch ein indirekter Eintrag über den Abwasserpfad in die Gewässer wahrscheinlich. Hinzu kommt, dass einige UV-Filtersubstanzen zum Produktschutz in Textilien (z. B. Markisen), Farben, Beschichtungen, etc. eingesetzt werden (Mikkelsen et al., 2015) und somit bei Starkregenereignissen vermehrt ausgewaschen werden können. Für ESZ liegen im Vergleich zu den anderen in dieser Studie positiv detektierten Spurenstoff relativ viele Analysedaten vor. Ahmadi et al., (2017) leiteten mit Hilfe eines neu entwickelten Passivsammlers unterhalb einer Kläranlageneinleitung eine ESZ-Konzentration von 4 µg/L im Grand River (Ontario, Kanada) ab. Auch in einigen Ostseezuflüssen wurde ESZ bereits nachgewiesen. So wurden im ebenfalls abwasserbeeinflussten Mühlenfließ Höchstkonzentrationen von 840 ng/L beschrieben (Fisch et al., 2017). Systematische Untersuchungen zum Vorkommen im Rhein oder zur Entfernbarekeit bei der Trinkwasseraufbereitung fehlen jedoch.

Beim vorliegenden Messprogramm wurden für ESZ an einigen Messstellen starke Konzentrationsschwankungen festgestellt. An den Rheinmessstellen traten diese im Juli bzw. August auf. Ob dies allerdings tatsächlich einem verstärkten Einsatz von Sonnenschutzmitteln zuzuschreiben ist, kann an dieser Stelle nicht abschließend beantwortet werden. Auch der vermehrte Eintrag durch sommerliche Starkregenereignisse könnte für hohe ESZ-Konzentrationen verantwortlich sein.

Der prozentuale Anstieg zwischen den Messstellen am Ober- und Mittelrhein und denen am Niederrhein war ausgeprägter als bei DPG, wofür zumindest teilweise der starke Einfluss des Mains verantwortlich ist. Auch bei ESZ wurden die höchsten Mediankonzentrationen in den Rheinzufüssen nachgewiesen. Im Neckar bei

Mannheim lag diese bei 460 ng/L und somit mehr als doppelt so hoch als an den niederrheinischen Messstellen. Wick et al. (2010) wiesen ESZ in einer in Koblenz entnommenen Rheinprobe nach und berichteten eine Konzentration von 48 ± 3 ng/L. In zwei abwasserbeeinflussten Zuflüssen des Mains wurden 1.300 ng/L bzw. 3.200 ng/L gemessen. Es wird deutlich, dass sich die in der aquatischen Umwelt nachgewiesenen ESZ-Konzentrationen in einem sehr weiten Bereich bewegen können. Insgesamt stimmen die von Wick et al. (2010) veröffentlichten Werte aber sehr gut mit denen dieses Berichts überein; so wurde an der am nächsten bei Koblenz gelegenen Messstelle in Mainz ein Medianwert von 87 ng/L errechnet.

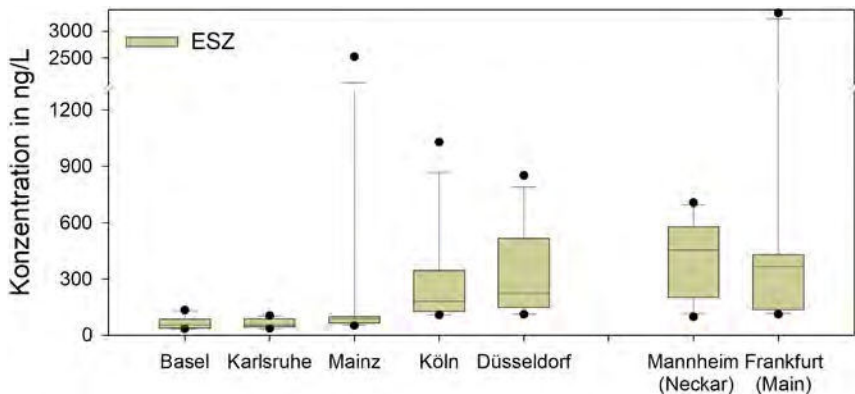


Bild 5.4: Ermittelter Konzentrationsniveau für ESZ in Rhein, Neckar und Main. Basel n=13; Köln, Düsseldorf und Frankfurt n=12, Karlsruhe Mainz und Mannheim n=11. Alle Messwerte >BG.

Für die beiden dominierenden Verbindungen im Rhein, DPG und ESZ, wurden Laboruntersuchungen zu ihrer Entfernbarkeit bei der Uferfiltration sowie eine theoretische Betrachtung hinsichtlich ihrer technischen Risikobeherrschung in Wasserwerken durchgeführt.

Zur Simulation biologischer Abbauprozesse bei der aeroben Uferfiltration wurden Labortestfiltersysteme genutzt (Karrenbrock et al., 1999), die im Doppelansatz betrieben wurden. Als Reservoir wurde eine 10-L-Weißglasflasche verwendet, die mit Wasser vom Rhein bei Karlsruhe befüllt wurde. DPG und ESZ wurden vor der Zugabe des Rheinwassers aus einer methanolischen (MeOH) Stammlösung zudosiert, sodass sich eine Dosierung von 1 µg/L je Spurenstoff ergab. Das zudo-

tierte MeOH wurde im Laborabzug verdampft, bevor die Testansätze mit Oberflächenwasser aufgefüllt wurden. Um wassergesättigte Bedingungen sicherzustellen, wurde das Wasser von unten nach oben durch einen mit hochporösen Sinterglasperlen gefüllten Zylinder gepumpt (Flussrate ca. 18 mL/min). Sinterglasperlen stellen ein nicht-adsorptives, poröses Material dar, das Mikroorganismen optimale Aufwuchsbedingungen bietet und einen mikrobiologischen Aufwuchs ähnlich der Kolmationsschicht bei der Uferfiltration ermöglichen soll. Der Versuchsaufbau wurde abgedunkelt und bei einer Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben.

DPG kann nach den vorliegenden Ergebnissen als gut biologisch abbaubar während der aeroben Uferfiltrationspassage eingestuft werden (Bild 5.5). Die Verbindung wies in den Testfilteransätzen eine kürzere biologische Halbwertszeit als Paracetamol auf, das als sehr gut biologisch abbaubar gilt und im gleichen Ansatz eine Halbwertszeit von ca. zehn Tagen aufwies (Daten nicht gezeigt). Während für Paracetamol noch eine typische Anlaufphase (lag-Phase) von ca. fünf Tagen beobachtet werden konnte, zeigte sich für DPG ein deutlich rascher einsetzender biologischer Abbau.

ESZ wies in den Testansätzen eine biologische Halbwertszeit von ca. 35 Tagen auf (Bild 5.5). Dabei zeigte die Substanz einen vergleichsweise linearen Kurvenverlauf, wie er schon für die Hydrolyse anderer organischer Spurenstoffe, wie z. B. dem Thiaziddiuretikum Hydrochlorothiazid, beobachtet wurde (Scheurer et al., 2014). Ensulizol ist als UV-Filter darauf ausgelegt, Sonnenenergie, insbesondere im UV-B-Bereich, zu absorbieren. Somit ist anzunehmen, dass die Substanz in Oberflächengewässern einem direkten Photoabbau unterliegt, was auch bereits in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben wurde (Ji et al., 2013). Dies kann jedoch auch nicht als Erklärung für die über die Testlaufzeit abnehmenden Konzentrationen von ESZ herangezogen werden, da die Testansätze über die komplette Laufzeit abgedunkelt waren.

Die durch die Testfilteransätze erzielten Ergebnisse stellen wichtige Erkenntnisse für Wasserversorger, die Uferfiltrat als Rohwasserressource nutzen, dar. Da die Aufenthaltszeit im Untergrund i. d. R. hier mehrere Wochen bis Monate beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass zumindest DPG dort nicht nachgewiesen werden kann. Eine grundsätzliche Abwesenheit dieser Stoffe in Rohwässern kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, da Oberflächenwasser in Deutschland auch ohne vorherige Untergrundpassage als Rohwasser genutzt wird.

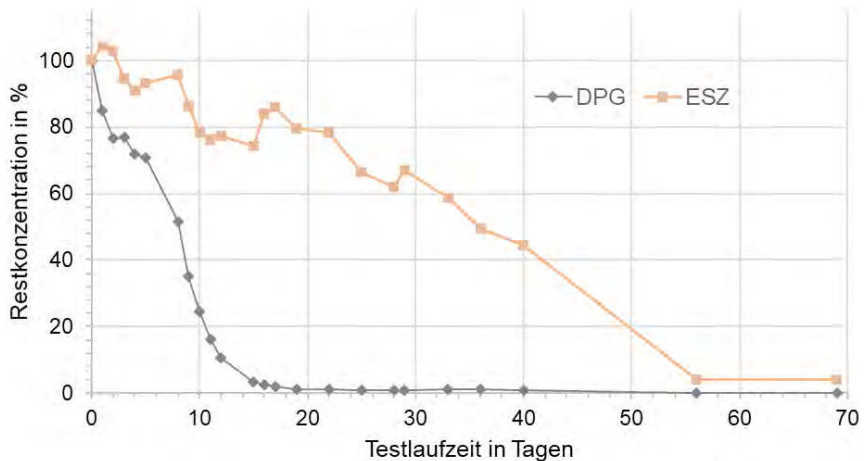


Bild 5.5: Verlauf der bei der simulierten aeroben Uferfiltration untersuchten Verbindungen DPG und ESZ. Dargestellt sind Mittelwerte aus zwei Testansätzen.

5.5 Maßnahmen der Risikobeherrschung

Die im Rhein nachgewiesenen Stoffe wurden mittels Hot-Target-Ansatz (Nödler et al., 2018) auf ihre potenzielle Entfernbarekeit mittels Aktivkohle (AK) und Ozonung geprüft. Die hier berücksichtigten Techniken sind als Maßnahmen der Risikobeherrschung zu verstehen und keinesfalls als Standard der Trinkwasseraufbereitung.

Die AK-Anwendung stellt eine bewährte Methode zur Entfernung lipophiler Stoffe aus der Wasserphase dar, weshalb – vergleichbar mit der M/vM-Klassifizierung für einen Transport durch die Uferpassage – ein Maß der Lipophilie der Substanzen ($\log D$) zum Tragen kommt. Da AK aber im Gegensatz zu natürlichem Aquifermaterial zum Großteil aus organischem Kohlenstoff besteht, können mithilfe einer AK-Anwendung auch noch mittelpolare Stoffe, welche die Uferpassage überwinden können, entfernt werden. Stoffe mit einem $\log D \geq 2,5$ ($\text{pH } 8$) können mit ausreichend hoher Sicherheit mittels AK-Filtration wirtschaftlich entfernt werden (Nödler et al., 2018).

Als zuverlässig mit Ozon reagierende Substrukturen wurden innerhalb des Hot-Target-Ansatzes C=C- und C≡C-Bindungen sowie aromatische Amine ausgewählt. Die chemische Struktur der fraglichen Substanzen werden auf das

Vorhandensein genannter Struktureinheiten geprüft und im positiven Fall als entfernbar klassifiziert. Aussagen zur Bildung potenzieller Transformationsprodukte können nicht getroffen werden. Die Ergebnisse der Anwendung des Hot-Target-Ansatzes hinsichtlich der technischen Entfernung der im Rhein nachgewiesenen Stoffe sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Anwendung des Hot-Target-Ansatzes hinsichtlich der technischen Entfernung der im Rhein nachgewiesenen Stoffe.

Stoff	Mittels AK-Filtration entfernbar?	Mittels Ozonung entfernbar?
AMPS	Nein	Ja
AMT	Nein	Nein
APXB	Nein	Ja
DBGT	Nein	Ja
DPG	Nein	Ja
EDXB	Nein	Ja
ESZ	Nein	Nein
LSS	Nein	Nein
RMP	Nein	Nein
RMPL	Nein	Nein
RVRXB	Nein	Ja
SUB	Nein	Nein
TFMS	Nein	Nein
TLS	Nein	Nein
XYS	Nein	Nein

Der *Hot-Target*-Ansatz ist ein vorsorgebasierter Ansatz zur Vorselektion sicher entfernbarer Stoffe in großen Stoffdatenbanken. Stoffe, die mittels dieses Ansatzes als nicht entfernbar klassifiziert werden, können möglicherweise mittels Ozonung und AK entfernbar sein, sodass die hier getroffene Annahme einen Worst-Case-Ansatz darstellt und bei geringen Stoffumfängen (d. h. <50 Stoffe) eine experimentelle Überprüfung anzuraten ist. Dies trifft vor allem auf die häufig nachgewiesene und trinkwasserrelevante Substanz ESZ zu.

5.6 Schlussbemerkungen

Trotz jahrzehntelanger Forschung zu anthropogenen Spurenstoffen gibt es immer noch eine Vielzahl von Verbindungen, für die keine oder sehr wenig Analysedaten vorliegen, um ihre Umweltrelevanz und ihr Vorhandensein in Trinkwasserressourcen beurteilen zu können. Für das Verhalten dieser Verbindungen bei verschiedenen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung ist die Datenlage als noch unzureichender einzuschätzen.

Es wird empfohlen die in dieser Untersuchung im Rhein nachgewiesenen Verbindungen in zukünftige Messprogramme mitaufzunehmen und orientierende Untersuchungen zu ihrer Entfernbarkeit durch gängige Verfahren der Trinkwasseraufbereitung zu initiieren.

5.7 Literatur

- [1] Abdel-Azim, A.; Atta, A.M.; Farahat, M.S.; Boutros, W.Y. (1998) Miscibility of polystyrene with poly(ethylene oxide) and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Science* 69 (8), 1471–1482.
- [2] Arp, H.P.; Hale, S. (2019) REACH: Improvement of guidance methods for the identification and assessment of PMT/vPvM substances. Bericht an das Umweltbundesamt. Projekt Nr. (FKZ) 3716 67 416 0, zuletzt geprüft am 28.10.2020.
- [3] Azmeera, V.; Adhikary, P.; Krishnamoorthi, S. (2012) Synthesis and Characterization of Graft Copolymer of Dextran and 2-Acrylamido-2-methylpropane Sulphonic Acid. *International Journal of Carbohydrate Chemistry* 2012 (3), 1–7.
- [4] Cousins, I.T.; DeWitt, J.C.; Glüge, J.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R. et al. (2020) The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Environmental science. Processes & impacts* 22 (12), 2307–2312.
- [5] Drewes, J. E.; Karakurt, S.; Schmid, L.; Bachmaier, M.; Hübner, U.; Clausnitzer, V.; Timmermann, R.; Schätzl, P.; McCurdy, S. (2018) Dynamik der Klarwasseranteile in Oberflächengewässern und mögliche Herausforderung für die Trinkwassergewinnung in Deutschland. UBA-Texte | 59/2018.

- [6] ECHA (2017) Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R.11: PBT/vPvB Assessment; ECHA-17-G-12-EN; Version 3.0, zuletzt geprüft am 21.10.2020.
- [7] ECHA (2021b) 1,3-diphenylguanidine Substance Infocard. Online verfügbar unter <https://echa.europa.eu/de/substance-information/-/substance-info/100.002.730>, zuletzt aktualisiert am 17.02.2021, zuletzt geprüft am 25.02.2021.
- [8] EMA (2010) Assessment report for Eliquis – Procedure No. EMEA/H/C/002148. European Medicines Agency. London. Online verfügbar unter https://www.ema.europa.eu/en/documents/assessment-report/eliquis-epar-public-assessment-report_en.pdf.
- [9] Fisch, K.; Waniek, J.J.; Schulz-Bull, D.E. (2017) Occurrence of pharmaceuticals and UV-filters in riverine run-offs and waters of the German Baltic Sea. *Marine pollution bulletin* 124 (1), 388–399.
- [10] Gasser, G.; Rona, M.; Voloshenko, A.; Shelkov, R.; Lev, O.; Elhanany, S. et al. (2011) Evaluation of micropollutant tracers. II. Carbamazepine tracer for wastewater contamination from a nearby water recharge system and from non-specific sources. *Desalination* 273 (2–3), 398–404.
- [11] Grabicova, K.; Fedorova, G.; Burkina, V.; Steinbach, C.; Schmidt-Posthaus, H.; Zlabek, V. et al. (2013) Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) following a chronic toxicity test. *Ecotoxicology and environmental safety* 96, 41–47.
- [12] Jensen, S.; Johnels, A. G.; Olsson, M.; Otterlind, G. (1969) DDT and PCB in Marine Animals from Swedish Waters. *Nature* 224, S. 247–250, zuletzt geprüft am 28.10.2020.
- [13] Ji, Y.; Zhou, L.; Zhang, Y.; Ferronato, C.; Brigante, M.; Mailhot, G. et al. (2013) Photochemical degradation of sunscreen agent 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid in different water matrices. *Water research* 47 (15), 5865–5875.
- [14] Karrenbrock, F.; Knepper, T.; Sacher, F.; Lindner, K. (1999) Development of a standardized testfilter for the determination of microbial degradability of single compounds. *Vom Wasser* 92, S. 945–950.

- [15] Kim, M.-K.; Zoh, K.-D. (2016) Occurrence and removals of micropollutants in water environment. *Environmental Engineering Research* 21 (4), 319–332.
- [16] Kolkman, A.; Vughs, D.; Sjerps, R.; Kooij, P.J. F.; van der Kooij, M.; Baken, K. et al. (2021) Assessment of Highly Polar Chemicals in Dutch and Flemish Drinking Water and Its Sources. Presence and Potential Risks. *ACS EST Water* 1, 928–937.
- [16] Margot, J.; Rossi, L.; Barry, D.A.; Holliger, C. (2015) A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water* 2, 457–487.
- [17] Mikkelsen, S.H.; Lassen, C.; Warming, M.; Hansen, E.; Brinch, A.; Brooke, D. et al. (2015) Survey and health assessment of UV filters – Survey of chemical substances in consumer products No. 142, 2015. Published by: The Danish Environmental Protection Agency.: Miljøstyrelsen.
- [18] Neumann, M.; Schliebner, I. (2017) UBA Position October 2017. Protecting the sources of our drinking water., zuletzt geprüft am 21.10.2020.
- [19] Neumann, M.; Schliebner, I. (2019) Protecting the sources of our drinking water – The criteria for identifying Persistent, Mobile and Toxic (PMT) substances, and very Persistent and very Mobile (vPvM) substances under EU REACH Regulation (EC) No 1907/2006. UBA-Texte 127/2019
- [20] Nödler K.; Happel O.; Scheurer M.; Storck F. R.; Brauch H.-J. (2018): Selektion von für die Wasserversorgung relevanten prioritären Stoffen und Erarbeitung einer Stoffliste, Projektabschlussbericht.
- [21] Riva, F.; Castiglioni, S.; Pacciani, C.; Zuccato, E. (2020) Testing urban wastewater to assess compliance with prescription data through wastewater-based epidemiology. First case study in Italy. *The Science of the total environment* 739, 139741.
- [22] Sánchez Rodríguez, A.; Rodrigo Sanz, M.; Betancort Rodríguez, J.R. (2015) Occurrence of eight UV filters in beaches of Gran Canaria (Canary Islands). An approach to environmental risk assessment. *Chemosphere* 131, 85–90.

- [23] Scheurer, M.; Schmutz, B.; Happel, H.; Skark, C.; Drechsel, V. (2014) Hydrochlorothiazid in der Trinkwasseraufbereitung – Erkenntnisse aus dem RiSKWa-Verbundprojekt PRiMaT. *Vom Wasser* 112 (4), 131–139.
- [24] Schulze, S.; Zahn, D.; Montes, R.; Rodil, R.; Quintana, J.B.; Knepper, T.P. et al. (2019) Occurrence of emerging persistent and mobile organic contaminants in European water samples. *Water research* 153, 80–90.
- [25] Schwarzenbach, R.P.; Escher, B.I.; Fenner, K.; Hofstetter, T.B.; Johnson, C.A.; Gunten, U. von; Wehrli, B. (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* (New York, N.Y.) 313 (5790), 1072–1077.
- [26] Triebkorn, R. (Hg.) (2017) Weitergehende Abwasserreinigung. Ein wirksames und bezahlbares Instrument zur Verminderung von Spurenstoffen und Keimen im Wasserkreislauf ; gemeinsamer Schlussbericht der vom Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg geförderten Projekte SchussenAktiv, SchussenAktivplus und SchussenAktivplus+. Universität Tübingen. Tübingen: Eberhard Karls Universität Tübingen.
- [27] Tröger, R.; Klöckner, P.; Ahrens, L.; Wiberg, K. (2018) Micropollutants in drinking water from source to tap – Method development and application of a multiresidue screening method. *The Science of the total environment* 627, 1404–1432.
- [28] Wick, A.; Fink, G.; Ternes, T.A. (2010) Comparison of electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization for multi-residue analysis of biocides, UV-filters and benzothiazoles in aqueous matrices and activated sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A* 1217 (14), 2088–2103.
- [29] Zahn, D.; Mucha, P.; Zilles, V.; Touffet, A.; Gallard, H.; Knepper, T. P.; Frömel, T. (2019) Identification of potentially mobile and persistent transformation products of REACH-registered chemicals and their occurrence in surface waters. *Water research* 150, 86-96.