



Anthropogene Spurenstoffe in Wässern

PD Dr. habil. Thorsten Stahl

Abteilung IV – Landwirtschaft und Umwelt



HLNUG - 5. Wiesbadener Grundwassertag,
04. Dezember 2018, Wiesbaden

Ausgewählte organische Kontaminanten in wässrigen Matrices

- Süßstoffe
 - Röntgenkontrastmittel
 - Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)
- Antibiotika (Frau Dr. Portz, LHL)
 - Pflanzenschutzmittel (Dr. Berthold, HLNUG)
 - Nicht relevante Pflanzenschutzmittel-Metabolite (Dr. Berthold, HLNUG)

Süßstoffe

Süßstoffe sind synthetisch hergestellte oder natürliche Ersatzstoffe für Zucker, die eine wesentlich stärkere Süßkraft haben

(je nach Süßstoff-Art 10- bis 3000-fach süßer)

Einführung

- Süßstoffe haben sehr wenige oder keine Kalorien
- Süßstoffe finden sich in Medikamenten, Säften oder Bonbons
- Weltweit steigender Bedarf
- Der Grund hierfür liegt in einem Bestreben nach kalorisch reduzierter Ernährungsweise
- Außerdem bieten sie Karies verursachenden Bakterien keine Nahrung, da sie von der Mundflora nicht metabolisiert werden
- Die Süßkraft der Süßstoffe wird immer auf Saccharose bezogen, die definitionsgemäß die Süßkraft 1 hat
- Zusatz als Masthilfsmittel (in der Schweinezucht)

In der EU zugelassene und (noch nicht) zugelassene Süßstoffe

In der EU zugelassene Süßstoffe

Name	relative Süßkraft (Saccharose = 1)
Acesulfam (E 950)	130–200
Aspartam (E 951)	200
Aspartam-Acesulfam-Salz (E 962)	350
Cyclamat (E 952)	30–50
Saccharin (E 954)	300–500
Sucralose (E 955)	600
Thaumatococin (E 957)	2.000–3.000
Neohesperidin (E 959)	400–600
Neotam (E 961)	10.000–13.000

In der EU zur Zeit nicht zugelassene Süßstoffe

Name	relative Süßkraft (Saccharose = 1)
Alitام	2.000–3.000
Brazzein	500–2.000
Hernandulcin	ca. 1.250
Lugdunam	220.000–300.000
Monellin	800–2.000
Pentadin	500
Steviosid	250–300



Stevioside sind als E 960 in der EU seit dem 2. Dezember 2011 als
Lebensmittelzusatzstoffe zugelassen

- Nicht metabolisierte Süßstoffe werden über den Urin ausgeschieden und gelangen schließlich in die Kläranlagen, wo sie auch nachgewiesen werden konnten
- Die in den Kläranlagen oder Flüssen vorhandenen Mikroorganismen können die Süßstoffe ebenfalls nicht verwerten
- Aspartam, Neotam und Neohesperidin finden sich nicht in den Kläranlagen: metabolisierbar
- Gefundene Konzentrationen in Kläranlagen*:
 - Acesulfam und Saccharin: 34 bis 50 µg/L
 - Cyclamat: bis 190 µg/L
 - Sucralose: < 1 µg/L

*: M. Scheurer, H.J. Brauch, F. T. Lange: Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and in soil aquifer treatment (SAT), Anal Bioanal Chem (2009) 394, 1585-1594

Untersuchungsergebnisse Mineralwasser:

- Im Zeitraum von August 2012 bis April 2014 wurden insgesamt 206 Proben natürliche Mineralwässer sowie Rohwässer zur Herstellung von natürlichem Mineralwasser aus ausschließlich hessischen Quellvorkommen auf Süßstoffe untersucht
- In 50 der 206 untersuchten Proben wurden Süßstoffgehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l gefunden
- In 20 der 50 (entspricht 40 %) Proben wurde Acesulfam zusammen mit Cyclamat detektiert
- Die höchste Einzelkonzentration wurde für Acesulfam-K (55 µg/L) analysiert

Detaillierte Untersuchungsergebnisse Mineralwasser

Analyt	Anzahl Proben	Anzahl > BG*	Prozent** > BG	Maximalkonzentration [µg/L]
Acesulfam	206	45	21,8	55,0
Cyclamat	206	25	12,1	3,40
Saccharin	206	1	0,5	0,19
NHDC	206	0	0	< BG
Neotam	206	0	0	< BG
Sucralose	206	0	0	< BG

* BG: Bestimmungsgrenze – 0,05 µg/L

** Prozent: gerundet

Detaillierte Untersuchungsergebnisse Grundwasser 2018 (461 Proben)

Analyt	Anzahl Proben	Anzahl > BG*	Prozent** > BG	Maximalkonzentration [µg/L]
Acesulfam	461	40	8,7	3,42
Cyclamat	461	15	3,25	236
Saccharin	461	73	15,8	2882
NHDC	461	6	1,3	0,24
Neotam	461	0	0	< BG
Sucralose	461	15	3,25	0,89

* BG: Bestimmungsgrenze 0,05 µg/L

** Prozent: gerundet

(Iodierte) Röntgen- kontrastmittel

Definition Kontrastmittel:

Substanzen, die i.d.R. in unveränderter Form aus dem Körper ausgeschieden werden und keine pharmakodynamische Wirkung auf den Metabolismus haben

Daten und Fakten zu Röntgenkontrastmitteln

- Iodierte Röntgenkontrastmittel werden in der radiologischen Diagnostik zur gezielten Darstellung von Gefäßen und Organen eingesetzt
- Weltweit werden jährlich etwa 3500 Tonnen verwendet. Dabei entfallen etwa 400 Tonnen auf Deutschland (Tendenz steigend)
- Röntgenkontrastmittel werden in Dosen von 90 bis zu 1.200 mg/kg Körpergewicht in Kliniken und Röntgenpraxen eingesetzt
- Nach bestimmungsgemäßem Gebrauch werden die iodhaltigen Diagnostika nicht metabolisiert wieder ausgeschieden
- Die Ausscheidungsraten können in den ersten 24 h bis zu 98 % betragen

Ergebnisse Hessen*: (Angaben in ng/Liter)

Röntgenkontrastmittel	Kommunale Kläranlagen (n=12)	Oberflächen-gewässer (n=8)	Grundwasser (n=24)
Amidotrizoesäure	500 bis 1.000	500 bis 19.000	0 bis 5.000
Iomeprol	1.000 bis 5.000	500 bis 6.000	keine Positivbefunde
Iopromid	300 bis 1.000	300 bis 1.000	Keine Positivbefunde
Iopamidol	80 bis 2.000	100 bis 1.100	50 bis 500
Iohexol	100 bis 4.700	90 bis 7.900	Keine Positivbefunde

Ergebnisse Hessen: (Positivbefunde in %)

Röntgenkontrastmittel	Kommunale Kläranlagen (n=12)	Oberflächen-gewässer (n=8)	Grundwasser (n=24)
Amidotrizoesäure	100	100	12,5
Iomeprol	92,0	100	0
Iopromid	92,0	75,0	0
Iopamidol	46,2	37,5	16,7
Iohexol	69,2	25,0	0

* Projektbericht HLNUG (Kläranlageneinleitungen in oberirdische Gewässer und dadurch bedingte Spurenstoffeinträge in das Grundwasser)

Zusammenfassung iodidierte Röntgenkontrastmittel

- Iodidierte Röntgenkontrastmittel sind in wässrigen Matrices wie Kläranlagenabläufen, Oberflächengewässern und im Grundwasser/Trinkwasser in vergleichsweise hohen Konzentrationen nachweisbar
- Die im Trinkwasser gemessenen Konzentrationen sind nach heutigem Kenntnissstand für eine akute Wirkung am Menschen zu niedrig
- Die Auswirkungen einer Dauerbelastung durch die Aufnahme über das Trinkwasser sind jedoch noch nicht geklärt

Per- und Polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

Immer noch/wieder topaktuell

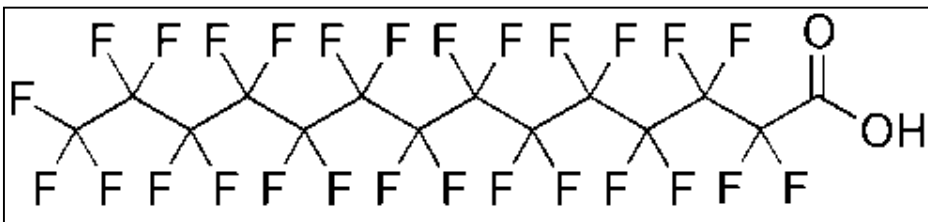
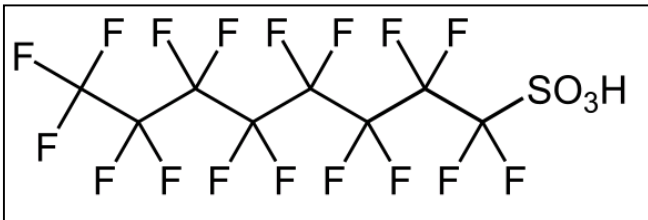
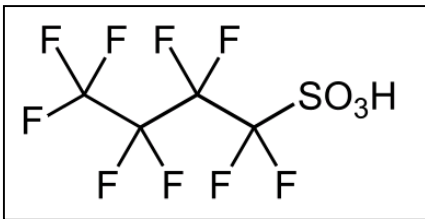
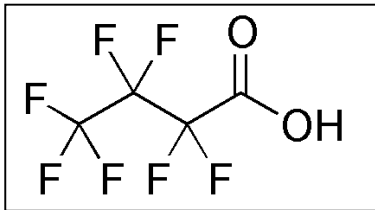
(siehe Vortrag 2. Wiesbadener Grundwassertag 2015)

Eigenschaften von Perfluorierten* Alkylsubstanzen

- kommen nicht natürlich vor, anthropogener Ursprung
- chemisch sehr stabil, biologisch sehr schwer abbaubar, persistent
- Kurzkettige PFAS bis 5 Kohlenstoffatome werden in Böden so gut wie nicht zurückgehalten (hohe Mobilität) und nach Niederschlägen sehr schnell in Richtung Grundwasser verlagert (siehe kommende Folien)
- Kurzkettige PFAS bis 5 Kohlenstoffatome passieren die Reinigungsstufen von Kläranlagen nahezu „ungehindert“
- ubiquitäres Vorkommen
- Hinweise auf Bioakkumulation (Mensch: z.B. Blut und Leber)

* Nachfolgend werden wegen der besonderen Eigenschaften hinsichtlich (Nicht-)Abbaubarkeit und Persistenz nur die perfluorierten Substanzen betrachtet

Auswahl untersuchte Parameter (nach Kettenlänge)



Verbindung	Kürzel
Perfluorbutansäure	PFBA
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS
Perfluorpentansäure	PFPeA
Perfluorhexansäure	PFHxA
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS
Perfluorheptansäure	PFHpA
Perfluoroctansäure	PFOA
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS
Perfluornonansäure	PFNA
Perfluordecansäure	PFDA
Perfluordecansulfonsäure	PFDS
Perfluorundecansäure	PFUnDA
Perfluordodecansäure	PFDoDA
Perfluortetradecansäure	PFTeDA

Industrielle Einsatzgebiete (Auswahl)

Industriezweig	Verwendung (direkt/indirekt)
Fotografie	Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse, Fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten
Papier	Schmutz-, Fett- und Wasser abweisende Papiere, LM-Verpackungen
Möbel und Teppich	Imprägnierung, Polituren, Reinigungsmittel
Glas	Antifoggingmittel
Chipherstellung	Antistatika
Haushalt	Pfannenbeschichtung, Reinigungsmittel, Kleber, Farben, Lacke
Feuerwehr	Feuerlöschschäume
Landwirtschaft	Pestizide
Metall	Antischleiermittel für nichtdekoratives Hartverchromen und Netzmittel
Sport und Textil	Imprägnierungsmittel (z.B. Outdoorbekleidung, Schuhpflege), Skiwachs

Ergebnisse „Kurzkettinge“ Hessen*: (Angaben in ng/Liter)

Verbindung	n ¹	Konzentrationsbereich	Mittelwert ²	Positivbefunde (%)
PFBA (C4)	2057	< 1 bis 52	1,34	20,3
PFBS (C4)	2057	< 1 bis 58	0,41	10,3
PFPeA (C5)	2057	< 1 bis 47	0,43	7,9
PFHxA (C6)	2057	< 1 bis 95	0,85	12,7
PFHxS (C6)	2057	< 1 bis 150	1,09	13,4
PFHpA (C7)	2057	< 1 bis 57	0,28	7,1

- Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Grundwassermessprogrammes an definierten Messstellen mit Ausnahmen jährlich (2010-2016) erhalten
- Dort wo Positivbefunde vorhanden sind, steigen die Konzentrationen i.d.R. von 2010 bis 2016 an (detaillierte Auswertung im Rahmen einer Bachelorarbeit)
- Dieser Effekt ist auch für den längerkettigen PFAS in den nächsten Jahren/Jahrzehnten zu erwarten. Positivbefunde steigend

¹ Anzahl der Untersuchungen je Verbindung

² Werte kleiner Bestimmungsgrenze (1 ng/L) wurden mit dem „Wert“ 0 in die Mittelwertberechnung einbezogen

„Reales Sickerwasser-Modell“: Großlysimeter Kassel- Harleshausen

**(in Kooperation mit dem
Landesbetrieb Landwirtschaft Hessen - LLH)**

Langzeitlysimeterversuch



Quelle: Eigene Aufnahme

- Der Langzeit-Lysimeter-Versuch wurde mit monolithischen Bodensäulen mit einem Volumen von $1,5 \text{ m}^3$ durchgeführt
- Auf den Boden der Lysimeter ($n=4$) wurde einmalig eine wässrige Lösung technischer Gemische* von PFOA und PFOS (25 mg/kg Boden) aufgebracht
- Über einen Zeitraum von 10 Jahren wurde die Ernte getrennt nach Korn und Stroh auf PFAS untersucht
- Dazu wurden Korn und Stroh der vier Lysimeter jeweils zunächst zu einer Poolprobe vereinigt, getrocknet, und durch Mahlen homogenisiert

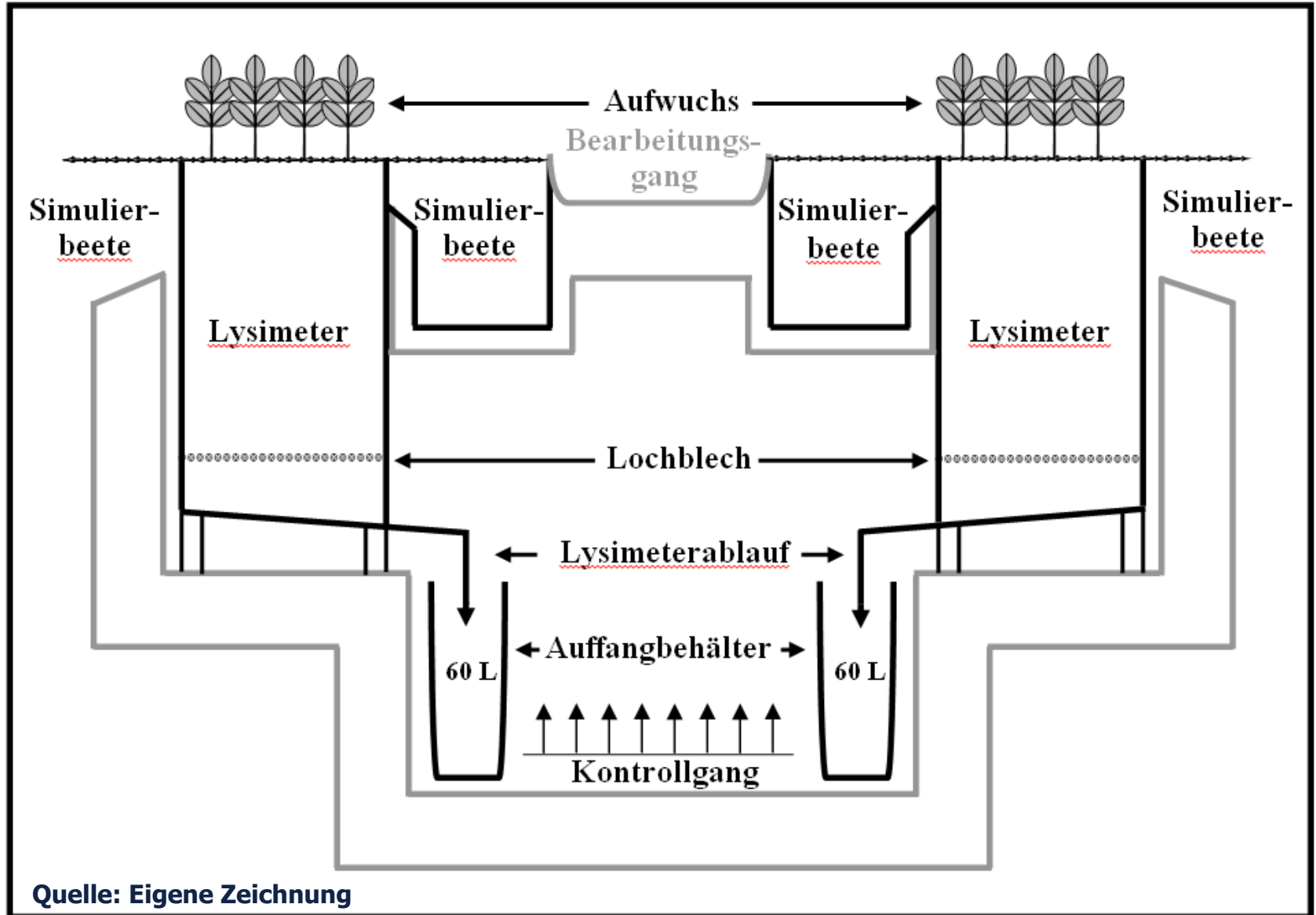
*PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFHpS, PFHpA und PFNA sind Verunreinigungen technischer Gemische PFOA und/oder PFOS. In PFOA wurden insgesamt 3,5% PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFNA analysiert. Technisches PFOS enthält ~1,5% Verunreinigungen an PFBS, PFHxS und PFHpS. Die Verunreinigungen wurden daher sowohl im Aufwuchs als auch im Lysimeterwasser nachgewiesen

Das Lysimeterwasser wurde ebenfalls auf PFAS analysiert



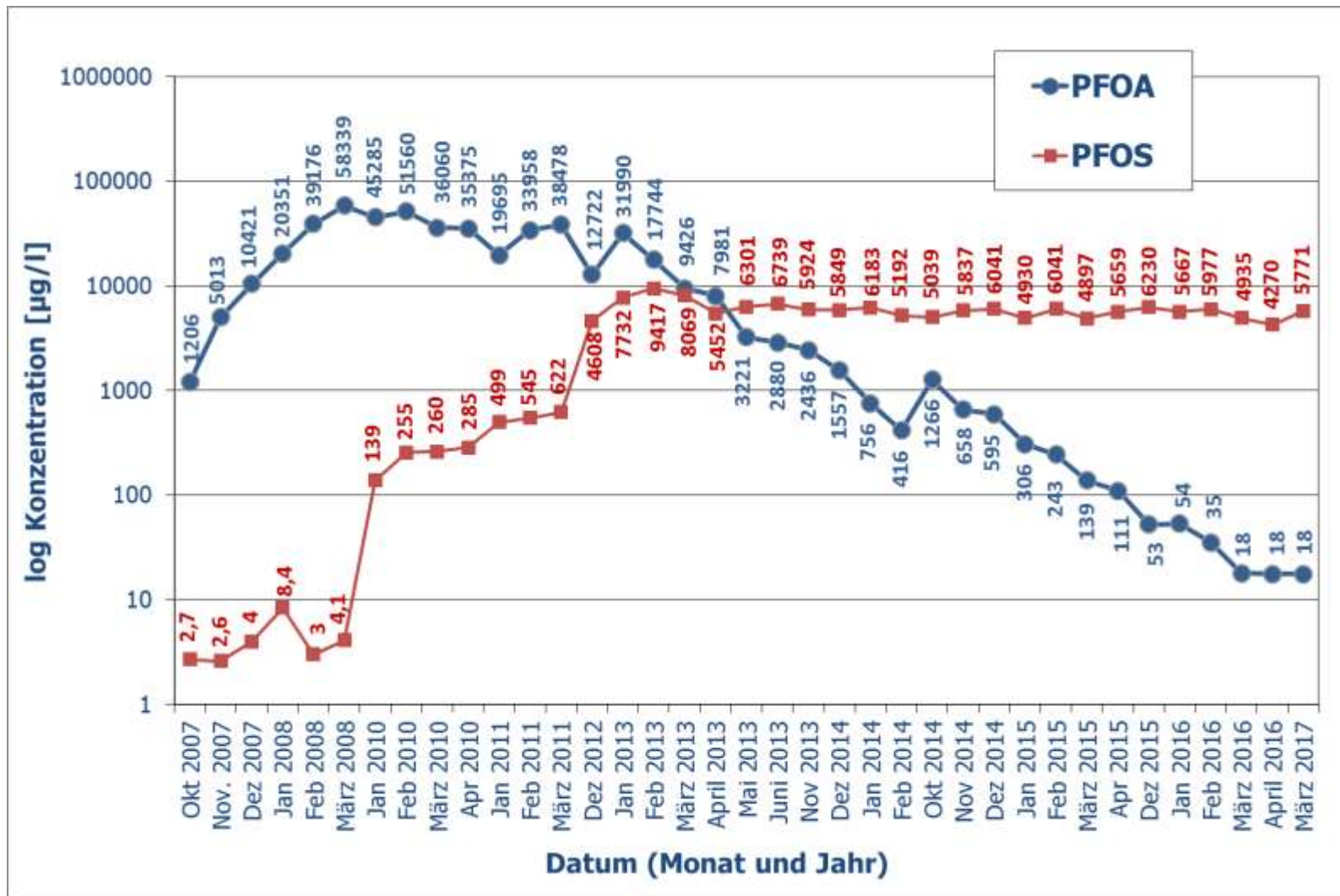
- Es fand über den gesamten Zeitraum keine künstliche Bewässerung der Lysimeter statt
- Dies hat(te) zur Folge, dass teilweise über Monate hinweg kein Lysimeterwasser aufgefangen werden konnte (das gefallene Regenwasser ist verdunstet und/oder vollständig von den Pflanzen aufgenommen worden)
- Trotzdem führt(e) das eingesickerte Regenwasser zu einer Interaktion (Verlagerung der Komponenten "nach unten") zwischen Wasser und dem Boden im Lysimeter

Schematischer Lysimeterquerschnitt



PFOA und PFOS in Lysimetersickerwasserproben

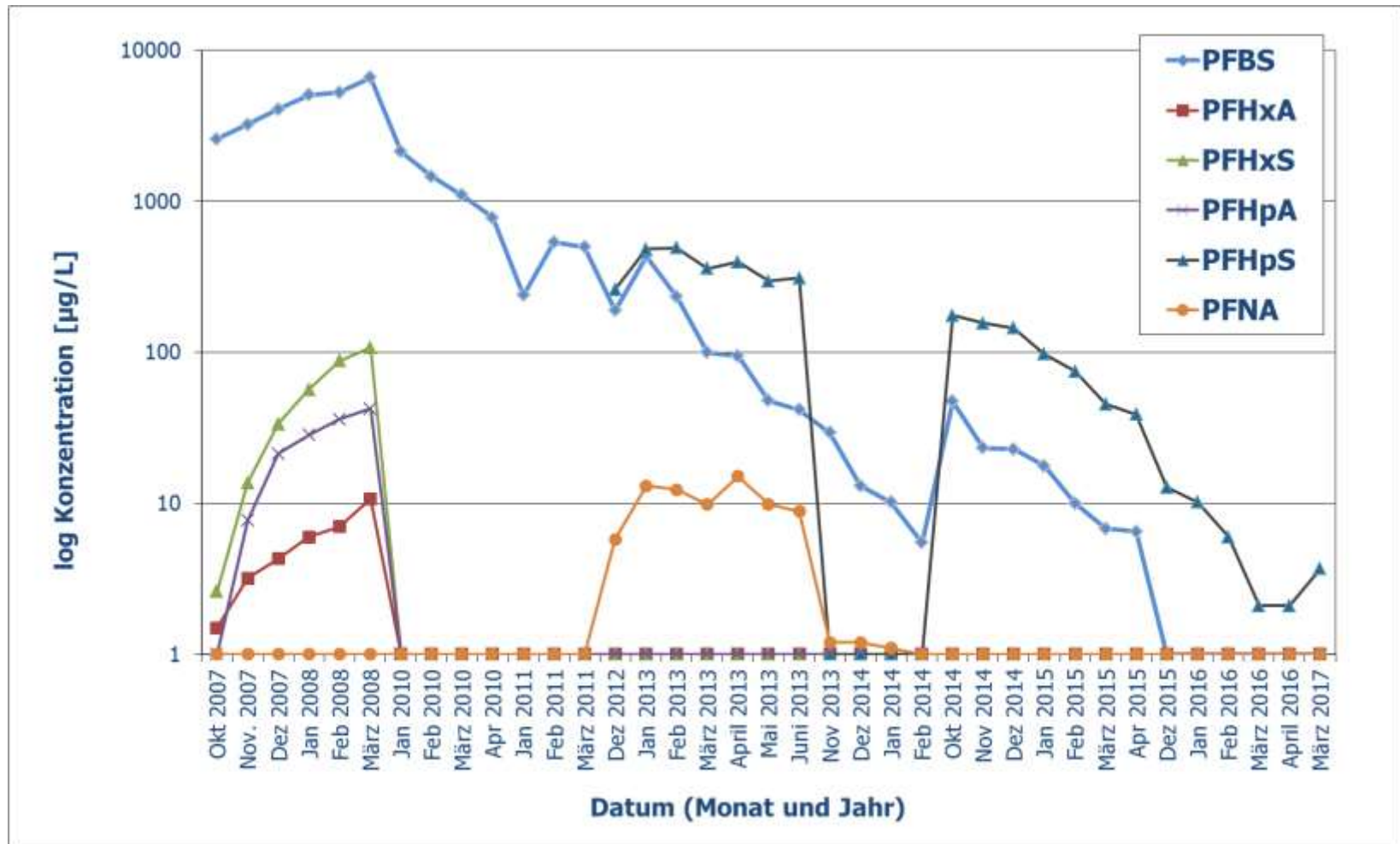
Logarithmische Skalierung der Ordinate!



Bestimmungsgrenze: 1 µg/Liter

Weitere PFAS in Lysimetersickerwasserproben

Logarithmische Skalierung der Ordinate!



Trifluoressigsäure (TFA)

- Ein perfluoriertes Kohlenstoffatom, sehr mobil
- Wird großtechnisch produziert: z.B. als „Ersatzstoff“ für längerkettige PFAS und in der Biotechnologie bei der Peptidsynthese

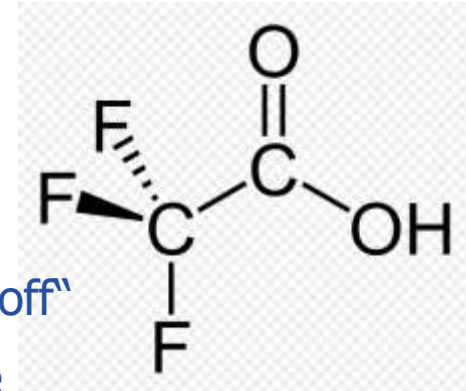


Abb.:Trifluoressigsäure (TFA)

- TFA entsteht beim Abbau verschiedener Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft (Metabolit des Herbizids Fluortamone)
 - TFA entsteht durch Abbau in der Atmosphäre aus dem Kältemittel R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluorpropen), welches in Klimaanlage von Automobilen eingesetzt wird. Dieses Kältemittel gilt nicht als „Treibhausgas“
- **Eintrag mittels atmosphärischer Deposition in Wasser und Boden**

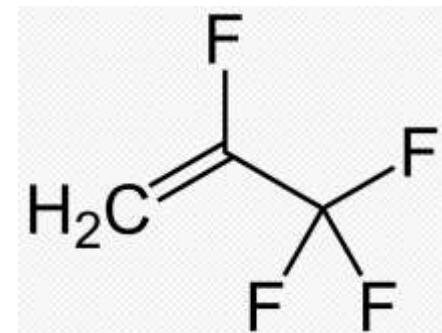


Abb.:2,3,3,3-Tetrafluorpropen

Analytik/Nachweise/Ergebnisse:

- Analytische Herausforderung (!): „Verschmutzung“ des Systems
- Messung mittels LC-MS/MS mit vorgeschalteter Ionenchromatographie oder GC-MS(MS) nach Derivatisierung
- Ergebnis Trinkwasseruntersuchung Niederrhein: 2.000 ng/L
- Konzentrationen von bis zu 100.000 ng/L im Neckar und bis zu 30.000 ng/L in Roh- und Trinkwässern
- Zunächst Gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) von 1.000 ng/L, der ab Januar 2017 aufgrund einer verbesserten toxikologischen Datenlage auf 2.000 ng/L erhöht wurde

➤ Untersuchungen in den Matrices Grund-/Trink- und Mineralwasser erforderlich (!?)

Zusammenfassung und Ausblick

- Die Anzahl der in der Diskussion stehenden anthropogenen Spurenstoffen steigt stetig und immer kommen „neue Stoffe“ hinzu.
Beispiel PFAS: 4730 (!!!) Einzelverbindungen
- Die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenzen werden demgegenüber auch neue Gerätegenerationen in der Regel immer niedriger
- Demzufolge steigt die Anzahl der „Positiv“-Befunde mit sinkender Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze
- Die unterschiedlichen Spurenstoffe weisen unterschiedliche Konzentrationsniveaus in wässrigen Matrices auf. Vom pg/Liter-Bereich (z.B. hormonell wirksame Substanzen) bis zum „oberen“ µg/Liter-Bereich (z.B. Süßstoffe und Trifluoressigsäure)
- Anthropogene Spurenstoffe gehören per se nicht in wässrige Matrices jedoch ist der Eintrag nahezu unvermeidlich
- Frage nach gesundheitlicher Relevanz (oftmals unbeantwortet)



Herzlicher Dank an:

**HMUKLV, HLNUG und LLH für die stets
sehr gute und fruchtbare Kooperation!**



**Und Ihnen danke ich für Ihre
Aufmerksamkeit**