

Humboldt – Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Günther Kauschka

Die Pille im Fluß und Nitrat im Trinkwasser

Probleme der Belastung von Gewässern mit Chemikalien

Inhalt:

Eutrophierung von Gewässern

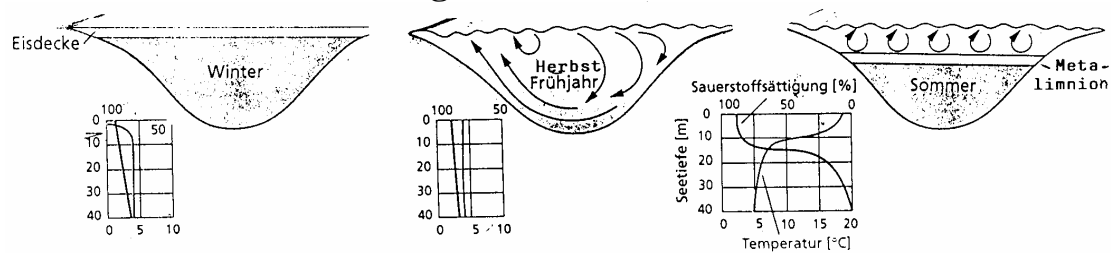
Nitrat und andere mögliche Schadstoffe im Trinkwasser

Hochwirksame Chemikalien in Oberflächengewässern

Physikalische Eigenschaften von Wasser

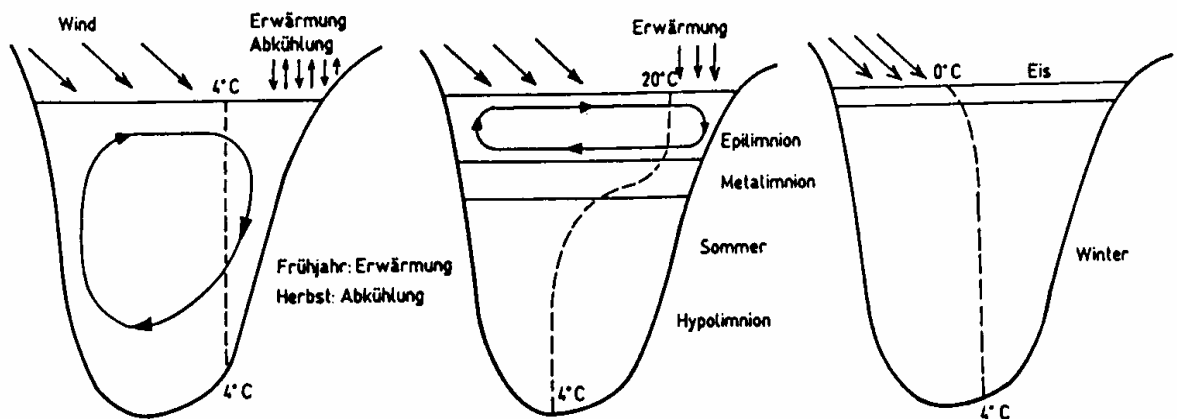
Dichte Wasser bei 0°C	0,9998 g / ml
Dichte Eis bei 0°C	0,92 g / ml
Dichtemaximum (Anomalie, 1,0 g/ml)	3,94 °C
dynamische Viskosität	1 x 10 ⁻³ Pa s
Luft	2 x 10 ⁻⁵ Pa s
Schmelzwärme	6 kJ / mol
Verdampfungswärme	40,7 kJ / mol
spez. Wärmekapazität	4186 J / kg
Wärmeleitfähigkeit	0,6 W / m K
Glas	1,0
Stahl	50
Kupfer	380

Zirkulation und Schichtung in einem See



Phasen eines dimiktischen Sees (2 x zirkulierend)

bzw. diese Darstellung



Die Dichteanomalie des Wassers hat zur Folge, dass ein See bei uns nur im Frühling und im Herbst durch den Wind durchmischt wird (Zirkulationsphase).

Im Sommer und im Winter ist er geschichtet, wenn er über 8 – 10 m tief ist. Nur im mehrere Meter (ca. 4 – 7m) dicken Epilimnion erfolgt im Sommer durch den Wind Zirkulation. Zwischen Epilimnion und Hypolimnion ist dann kein Stoffaustausch möglich.

Die Zirkulationen im Herbst und im Frühjahr heben eventuelle Konzentrationsunterschiede gelöster Stoffe im Tiefenprofil auf und führen zu einer Gleichverteilung der Gehalte von der Oberfläche bis zum Grund.

Sauerstoff

Sauerstoff – Sättigungsgehalt ist temperaturabhängig

T	[°C]	5	10	15	20	25
Löslichkeit	[mg O ₂ / l Wasser]	12,4	10,9	9,8	8,8	8,1

Eintrag

- aus der Atmosphäre an der Grenzfläche (turbulente Mischung) bei Fließgewässern
- durch Photosynthese (Algen, Makrophyten) in stehenden Gewässern

Verbrauch

- Atmung der Wassertiere und Wasserpflanzen
- Abbau organischer Substanz durch Destruenten (Pilze, Bakterien)

Verlust an Atmosphäre

- bei Übersättigung durch intensive Photosynthesetätigkeit am Tage

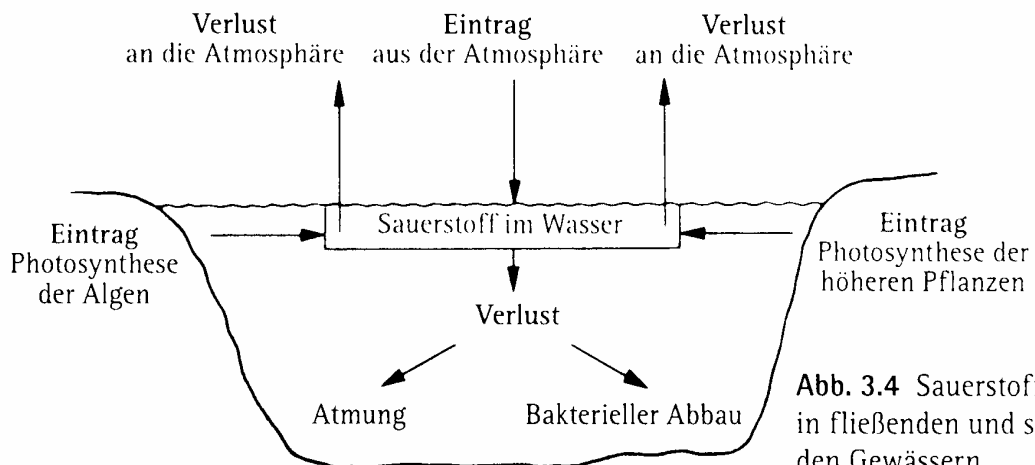


Abb. 3.4 Sauerstoffbilanz in fließenden und stehenden Gewässern

Bei intensiver Photosynthese durch Algen ist auch eine Sauerstoffübersättigung im Epilimnion möglich.

Nahrungspyramide in einem stehenden Gewässer

Pflanzen und Algen bauen Biomasse auf.

Hauptnährstoffe: Kohlendioxid, Nitrat, Phosphat

Pyramide im See:

**Algen \Rightarrow Zooplankton \Rightarrow Friedfische \Rightarrow Raubfische \Rightarrow
Greifvögel bzw. Mensch**

Bruttozusammensetzung pflanzlicher Biomasse: $C_{106} H_{263} O_{110} N_{16} P_1 S_{<1}$

Massenrelation: $P : N : C = 1 : 16 : 106$

**Phosphatgehalte in „sauberen“ nährstoffarmen Gewässern: $< 0,05 \text{ mg/l}$
 $1 - 2 \mu\text{mol/l}$**

**Nitratgehalte in Oberflächengewässern: $0,5 \text{ bis einige mg/l}$
 $100 - 300 \mu\text{mol/l}$**

Relation $P : N = 1 : 50$ und mehr \Rightarrow Phosphat ist begrenzender Nährstoff

Beispiel Müggelsee: $1 \mu\text{mol/l}$ Phosphat, $50 \mu\text{mol/l}$ Nitrat

Wenn zusätzlich Phosphat in den See gelangt (z.B. Abwässer), tritt verstärktes Wachstum der Algen auf. Der oligotrophe (mäßig nährstoffhaltige) See wird eutroph (= gut mit Nährstoffen versorgt).

Der Abbau der vielen abgestorbenen Biomasse am Grund des Sees benötigt dann viel Sauerstoff, er wird dort völlig verbraucht.

Da kein Sauerstoff aus dem Epilimnion nachgeliefert wird (Schichtung), erfolgt der Abbau dann anaerob (Umkippen des Sees).

Photosynthese

Algen wachsen auf der ganzen Oberfläche des Sees

Makrophyten wachsen nur im Flachwasserbereich

Die Konzentration an Algen und damit an Zooplankton hängt vom primären Nährstoffangebot ab.

Dadurch wird die Eindringtiefe des Lichtes bestimmt.

Die Wachstumsmöglichkeit der Makrophyten und die Sauerstoffproduktion durch diese hängt aber vom Licht ab.

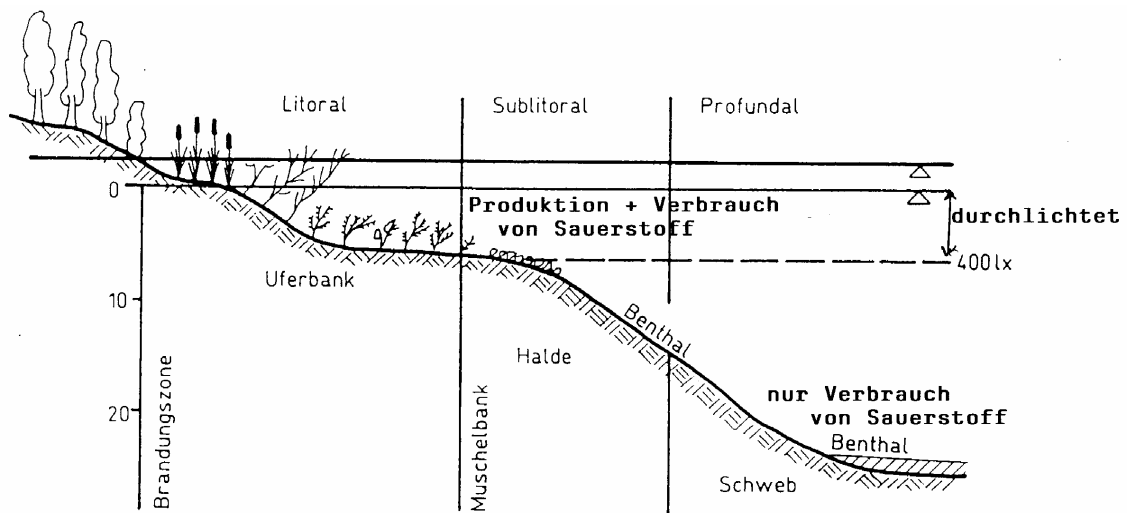


Abb. 2.26: Zonierung der Lebensbereiche eines Sees in den gemäßigten Breiten

Abbau von Biomasse im Tiefenwasser

bei aeroben (Sauerstoff vorhanden) Verhältnissen oxidativ



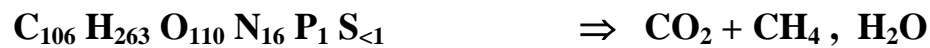
Phosphat

Nitrat

Sulfat

Eisen liegt im Sediment als Fe^{3+} vor

bei anaeroben (Sauerstoff fehlt) Verhältnissen reduktiv



Phosphat

Ammoniak

NH_3

Schwefelwasserstoff

H_2S

Eisen liegt im Sediment als Fe^{2+} vor

Das Carbonat – Hydrogencarbonat – Gleichgewicht im Gewässer



Oberfläche: CO_2 – Verbrauch durch Photosynthese
Gleichgewicht zum Carbonat verlagert
Fällung von Calciumcarbonat (Calcitfällung)

Tiefenwasser: CO_2 – Freisetzung beim Abbau
Gleichgewicht zum Hydrogencarbonat verlagert
Auflösung von Calciumcarbonat

Vergleich von Seen

Gemessene Sauerstoff- und Temperaturprofile im August:

(O₂ % gibt an , wie viel % der theoretischen Löslichkeit an Sauerstoff bei der entsprechenden Temperatur vorliegen)

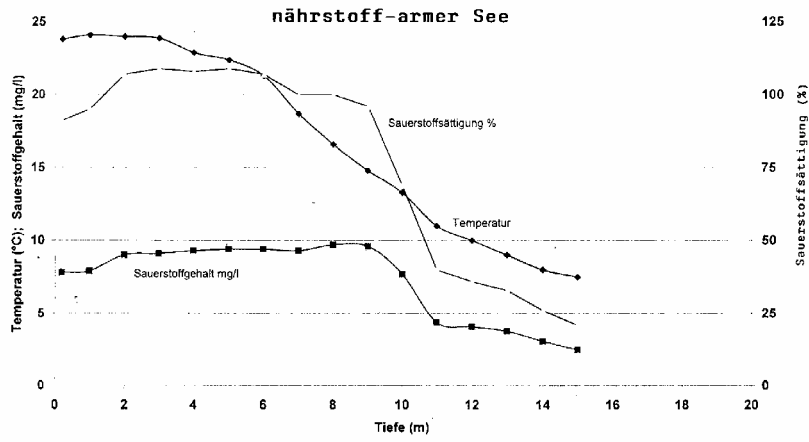
Beide Seen sind geschichtet.

Im an Nährstoffen armen (oligotrophen) Krüselinsee bei Feldberg (17 m tief) ist im Sommer im Tiefenwasser noch Sauerstoff vorhanden.

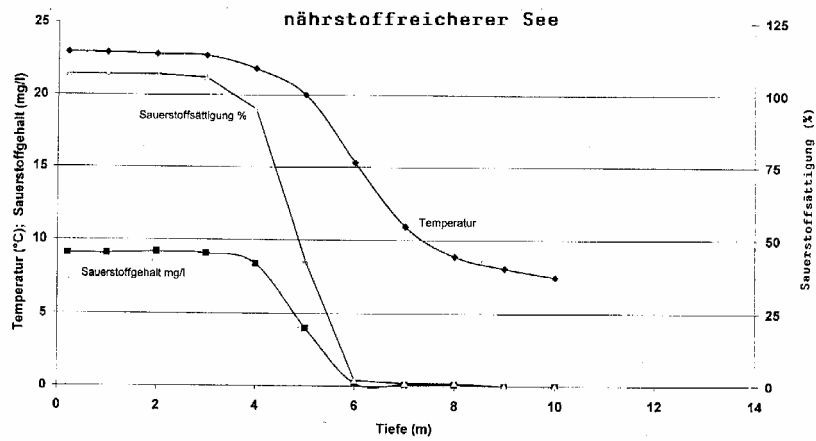
Der an Nährstoffen reichere (eutrophe) Weisse See in Berlin (10 m tief) ist im Sommer in der Tiefe frei von Sauerstoff. Es wird Schwefelwasserstoff gefunden.

	Krüselinsee am 14. 8. 97 um 13.00 Uhr; Sichttiefe 6 m				Weisser See am 6. 8. 97 um 12.00Uhr; Sichttiefe 2,5 m		
Tiefe (m)	T (°C)	O ₂ (mg/l)	O ₂ (%)		T (°C)	O ₂ (mg/l)	O ₂ (%)
0,2	23,8	7,8	91		22,9	9,1	107
1	24,1	7,9	95		22,9	9,1	107
2	24,0	9,0	107		22,8	9,2	107
3	23,9	9,1	109		22,7	9,2	106
4	22,9	9,3	108		21,8	9,1	95
5	22,4	9,4	108		20	8,4	42
6	21,3	9,4	107		15,3	4,0	2
7	18,7	9,0	100		10,9	0,2	1
8	16,6	9,7	100		8,9	0,1	1
9	14,8	9,6	96		8,1	0	0
10	13,2	7,7	69		7,5	0	0
11	11,0	4,4	40				
12	10,0	4,1	36				
13	9,0	3,8	33				
14	8,0	3,1	26				
15	7,5	2,5	21				
16	7,3	2,4	20				
17			Kein H ₂ S am Grund				15mg / l H ₂ S am Grund

Sauerstoff- und Temperaturprofil des Krüselinsee 14. 8. 1997 13.00

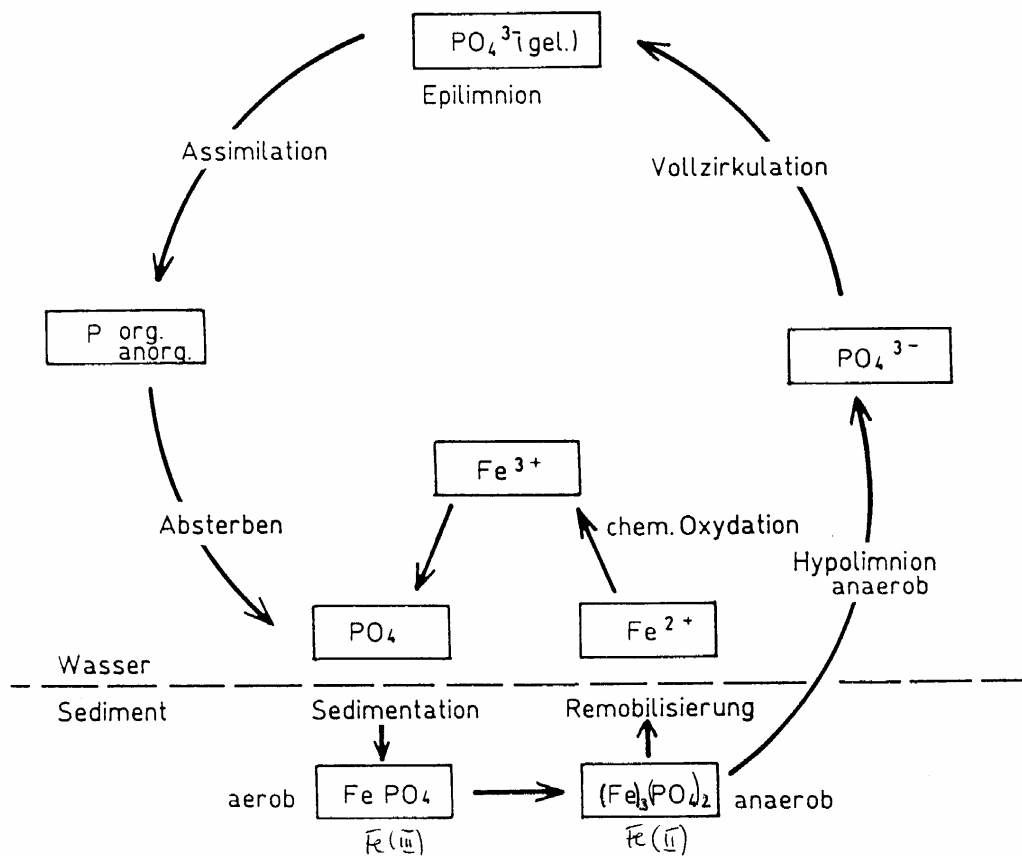


Sauerstoff- und Temperaturprofil des Weissen Sees am 6. 8. 1997 12.00



Phosphatkreislauf in Gewässern

- **Phosphat wird von Biomasse aufgenommen und gelangt mit abgestorbener Biomasse zum Grund**
- **Beim Abbau wird Phosphat wieder freigesetzt**
- **aerob: Bildung von schwer löslichem FePO_4**
- **anaerob: Reduktion von FePO_4 zu löslichem $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$**
- **Remobilisierung von Phosphat und Verteilung bei Zirkulation**



Kreislauf des Phosphors im Gewässer

Sanierung von mit Phosphat übersättigten (eutrophierten) Gewässern

Sanierung von Seen

Wenn ein See durch hohe Phosphatgehalte erst einmal eutrophiert wurde, kann man ihn wieder sanieren. Wichtig ist, die Zufuhr von Nährstoffen (Phosphat) zu stoppen.

Wenn Eintragsquellen bekannt, Zufuhr unterbinden (Beispiel Tegeler See)

Wenn die Quellen nicht bekannt sind, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Alle sind aufwändig und nicht jede ist für jeden See geeignet. Zudem dauert es oft lange bis das Phosphat, das sich ja auch langsam im See angereichert hat, wieder weitgehend entfernt ist.

Eutrophierte Binnenseen kann man u.U. sanieren, Eutrophierungserscheinungen treten auch in Ostsee und Nordsee auf. Im Gegensatz zu Binnenseen ist hier eine Sanierung nicht möglich, es müssen die Nährstoffeinträge radikal gesenkt werden.

In eutrophierten Gewässern kommt es oft zu einem sehr starken Wachstum von Blaualgen, die Giftstoffe produzieren.

Reduktion der Phosphatgehalte im Tegeler See

Phosphateintrag in den See aus Nordgraben
Tegeler Fließ
Oberhavel

Wasser aus diesen Zuflüssen wird abgepumpt und Phosphat wird gefällt

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{Me}^{3+} \rightarrow \text{MePO}_4 \downarrow \quad (\text{Me } \text{O Fe, Al})$$
 gereinigtes Wasser wird in den See zurück gepumpt

Gereinigtes Wasser wird dann in den Tegeler See gepumpt

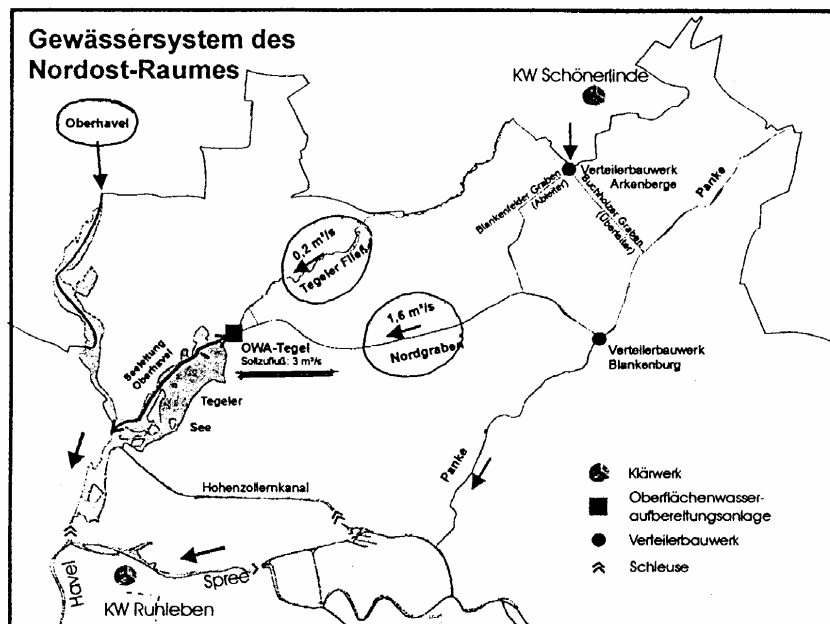


Abb 2: Gewässersystem im Fließgebiet von Panke, Nordgraben und Tegeler Fließ

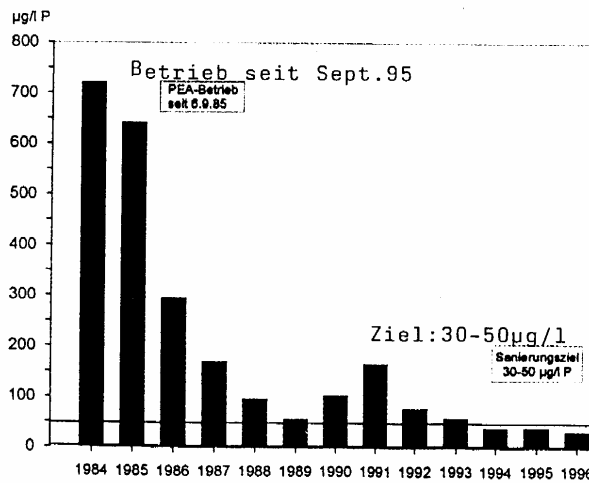
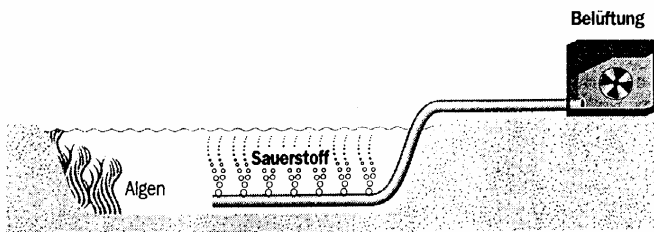
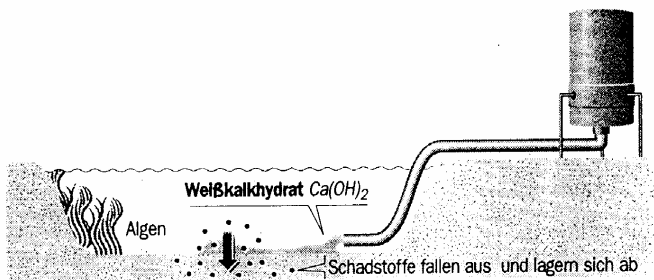


Abb. 3: Mittlere Ges-P-Gehalte im Hauptbecken des Tegeler Sees seit Sanierungsbeginn

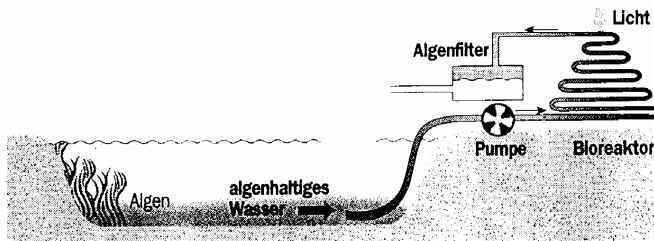
Therapiemöglichkeiten für eutrophierte Gewässer



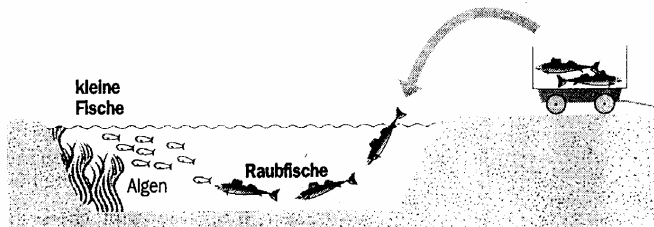
Belüftung: Über Schläuche wird Luft in tiefe Schichten des Sees geblasen. Das Verfahren erhöht den Sauerstoffgehalt dort. Es funktioniert als „Erste Hilfe“, weil es die Lebewesen im See vor dem Erstickten bewahrt. Es eignet sich aber auch zur längerfristigen Therapie, da es die Freisetzung von Schadstoffen aus dem Seeboden verhindert.



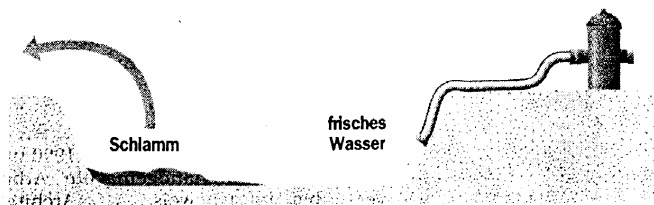
Künstliche Kalzitfällung: Bei dieser Therapie greifen die Sanierer in das chemische Gleichgewicht des Sees ein und leiten so genannte Kalkmilch ins Wasser. Dies führt dazu, dass Phosphate und winzige Algen auf den Boden sinken und dort im Sediment abgelagert werden.



Algenfilter: Die Firma „Umweltschutz Nord“ in Ganderkesee bei Bremen hat das „Algasan-Verfahren“ entwickelt. Dabei wird das Wasser in einen Bioreaktor geleitet und mithilfe von Sonnenlicht gereinigt. Nach der Filterung gelangt das saubere Wasser zurück in den See.



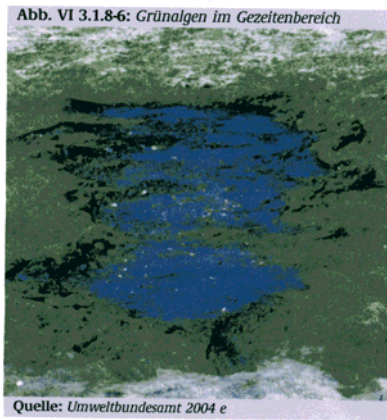
Biomanipulation: Das Gefüge von Fressen und Gefressenwerden kann verändert werden, indem man gezielt Raubfische einsetzt. Diese dezimieren kleinere Fische, wodurch sich Algen vertilgende Lebewesen vermehren. Diese befreien das Gewässer dann von den Algen.



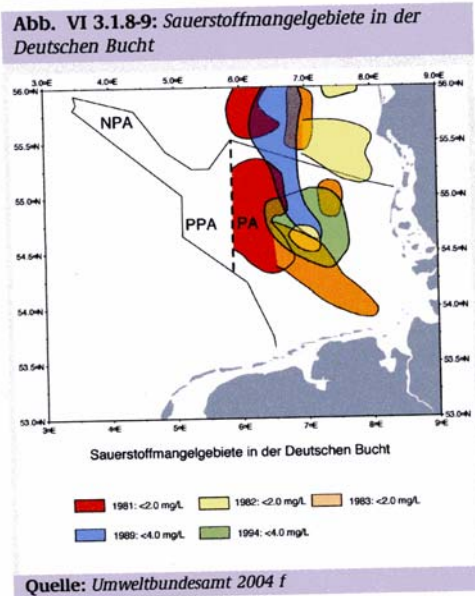
Sediment-Austausch: Bei diesem sehr aufwändigen Verfahren wird der See trockengelegt und Sediment entfernt, das mit Giften oder Nährstoffen belastet ist. Danach kommt frisches Wasser in das Becken. Experten zweifeln jedoch an der Wirksamkeit der teuren Therapie.

Eutrophierung und Sauerstoffmangel in Nord- und Ostsee

Grünalgen im Gezeitenbereich der Nordsee jährliche Bedeckung 40 bis 100 km²



Sauerstoffmangelgebiete in der Nordsee



Blualgen im Greifswalder Bodden



Sauerstoffdaten der Ostsee 2000 -2002

Oberfläche

teilweise Übersättigung von 100 – 200%

Tiefenwasser

Flensburg im November: 0,2 – 1,5 mg/l

Wismar im Sommer: 2 –3 mg/l

westliche Ostsee Juli – November

oft < 4 mg/l, z.T. < 2 mg/l

großflächiger Schaden der Bodenfauna

Um Eutrophierung und Sauerstoffmangel in der Nord- und Ostsee zu beseitigen, müssen die Nährstoffeinträge aus allen Anliegerstaaten stark reduziert werden.

Gesundheitsgefahr durch Blaualgen (Cyanobakterien)

Blaualgen produzieren Giftstoffe = Cyanotoxine

- Risiken beim Kontakt (Baden, Verschlucken) mit Wasser
(Gefahr besonders im Uferbereich infolge Anschwemmung)

Tiere

Tod von Vieh, Wildtieren und Wasservögeln möglich

Mensch

Reizung von Augen und Schleimhäuten beim Baden

Beschwerden (Kopfschmerzen, Übelkeit, Erbrechen) beim Verschlucken

Toxikologie

tägliche Aufnahme von 0,04 µg Toxin / kg Körpergewicht unbedenklich

einmalige (seltene) Aufnahme von 0,4 µg Toxin / kg unbedenklich

Annahme für die Grenzwertfestlegung: (100 µg/ l Toxin)

für Kind mit 25 kg → $0,4 \times 25 = 10$ µg Toxin möglich

100 ml Wasser verschluckt → 100 µg Toxin / l Wasser wären zulässig
aber:

Kind von 10 kg verschluckt 400 ml Wasser → Aufnahme von 4 µg
Toxin!

Messungen in Berlin und Umgebung 1995 – 1997

28 Messwerte:	14	< 100 µg/l
	8	100 – 1000 µg/l
	6	> 1000 µg / l

Maßnahmen und Probleme

Verhältnisse ändern sich z.T. schnell → aktuelle Information?

Warnhinweis am Gewässer möglich: Risiko bei geringer Sichttiefe

EU – Richtlinie : mindestens 1m Sichttiefe

Regel: bis zum Knie im Wasser und Füße nicht sichtbar → nicht baden!

Hunde können sich vergiften (trinken und Ablecken des Fells)

Folgerung

Reduzierung von Phosphateintrag , nicht Sperrung der Badestellen

Trinkwassergewinnung in Berlin

über 800 Trinkwasserbrunnen in 30 – 180 m Tiefe

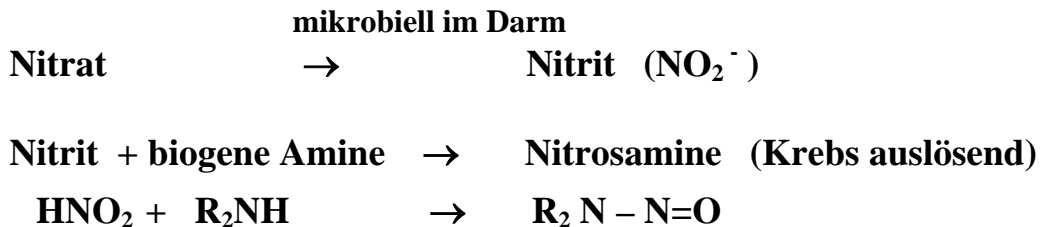
zusätzlich Grundwasseranreicherung durch Versickerung von Oberflächenwasser

**Ausgewählte Analysenwerte einiger Berliner Wasserwerke (in mg/l;)
(Mittelwerte 2002)**

Stoff	als	Grenzwert	Tegel	Wuhlheide	Friedrichs hagen	<u>Spanne</u>
Sauerstoff	O ₂		7,9	8,5	8,3	7,0 bis 8,6
Calcium	Ca	400	102	153	105	96 bis 153
Magnesium	Mg	50	10,0	16,5	11,1	8,2 bis 16,5
Natrium	Na	150	38	36	34	22 bis 62
Kalium	K	12	7,9	8,3	5,3	2,8 bis 8,3
Eisen gesamt	Fe	0,2	<0,03	<0,03	0,04	max 0,04
Blei	Pb	0,025	<0,005	<0,005	<0,005	
Kupfer	Cu	2				
Nitrat	NO ₃ ⁻	50	4,5	4,9	2,7	1,1 bis 4,9
Nitrit	NO ₂ ⁻	0,1	<0,03	<0,03	<0,03	
Chlorid	Cl⁻	250	48	56	54	44 bis 92
Sulfat	SO ₄ ²⁻	240	127	211	143	84 bis 211
Fluorid	F ⁻	1,5	0,16	0,24	0,17	0,12 bis 0,24
pH		6,5 – 9,5	7,5	7,3	7,4	7,3 bis 7,6
Gesamthärte	°dH		16,6	24,9	17,4	15,4 bis 25,9
Carbonathärte	°dH		10,1	13,0	9,2	9,1 bis 13,4
Härtebereich			3	4	3	

Problem Nitrat im Trinkwasser

Nitrat im Organismus:



Bei Säuglingen:

Beeinträchtigung des Sauerstofftransports im Blut (Erstickung)



Nitrit oxidiert Fe^{2+} zu Fe^{3+} (kann O_2 nicht mehr binden)
(Ab Alter von ca. 1 Jahr kann der Organismus Fe^{3+} wieder reduzieren)

Grenzwert für Nitrat im Trinkwasser: 50 mg / l

für Säuglinge möglichst Nitrat – armes Wasser

Nitratgehalt im Berliner Trinkwasser: ca. 1 – 5 mg / l

Nitratgehalte im Grundwasser in der BRD (Anteil der Proben in %)

	< 20 mg/l	20-50 mg/l	50-90 mg/l	>90 mg/l
1960	82%	16%	2%	-
1975	75%	21%	3%	1%
1995	69%	20%	7%	4%
2004	65%	21%	9%	5%

- steigende Nitratgehalte haben Ursache in der landwirtschaftlichen Überdüngung; Nitrat wird im Grundwasser nur langsam abgebaut
- mittlere Aufenthaltszeit von Nitrat im Grundwasser 10 – 30 Jahre
- Überdüngung muß vermieden werden, um mittelfristig Nitratgehalte im Grundwasser zu senken

Mechanismus der Sauerstoff – Bindung am Hämoglobin

Struktur des Hämoglobin – Moleküls

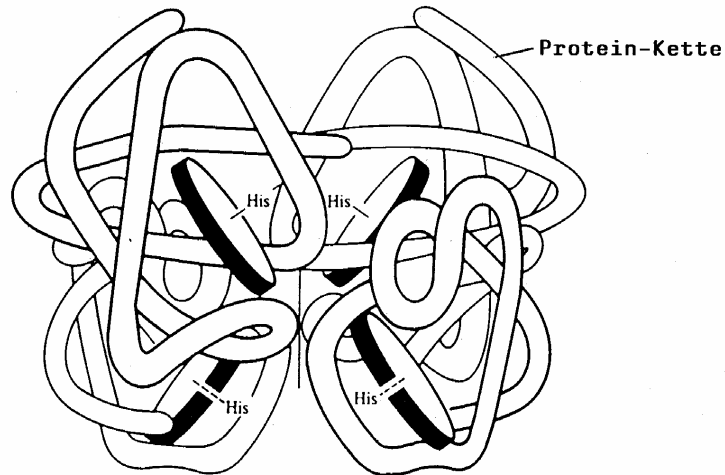


Abb. 18.23 Das tetramere Hämoglobin-Molekül. Die vier Häm-Gruppen sind als Scheiben dargestellt. [Nach M. F. Perutz et al., *Nature* 185, 416 (1960).]

Struktur der Häm – Gruppe

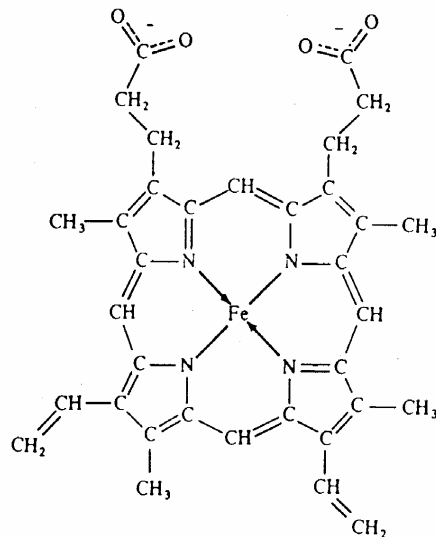


Abb. 18.9 Struktur der Häm-Gruppe.

Geometrie des Eisen (II) – Häm – Komplexes

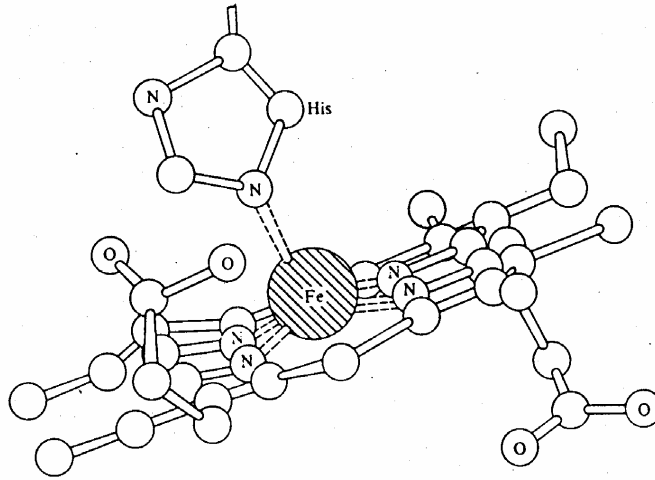


Abb. 18.24 Die Häm-Gruppe in Myoglobin und Hämoglobin. Beachten Sie, daß das Eisen-Atom nicht in der Porphyrin-Ebene liegt.

Struktur - Änderung bei der Sauerstoff – Anlagerung (Bindungsverhältnisse am Fe^{2+} ändern sich \Rightarrow Farbänderung des Blutes)

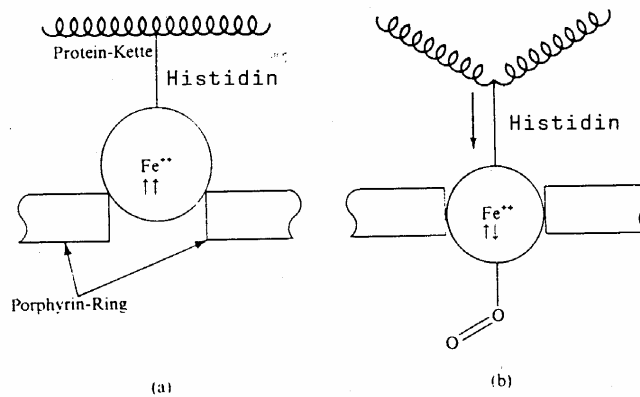


Abb. 18.25 Schematische Darstellung der Strukturänderung der Häm-Gruppe bei O_2 -Anlagerung: Schrumpfen von Fe^{2+} bei der Spinpaarung, Eintauchen in die Ebene des Porphyrin-Ringes und daraus folgende Spannung in dem Protein-System.

Problem Kupfer im Trinkwasser

**Cu ist notwendiges Spurenelement , täglicher Bedarf: 4-5 mg
wird durch die Nahrung gewöhnlich gedeckt**

**Toxisch für Menschen: 50 – 200 mg/d (25 – 100 mg/l)
(Annahme: 2l Wasser trinken)**

selten: frühkindliche Leberschäden 5 – 10 mg /l

Trinkwassergrenzwert 2 mg / l

**Durch Verwendung von Kupferrohr für Hauswasserleitung kann Kupfer
wieder in erheblichen Mengen ins Trinkwasser gelangen**

Kupfergehalte in Cu – Wasserleitungen: 0,1 – 2 mg / l (unkritisch)

**aber: weiches Wasser und pH < 7,3 höhere Gehalte möglich
(Risiko möglich)**

Toxizität für Wasserorganismen:

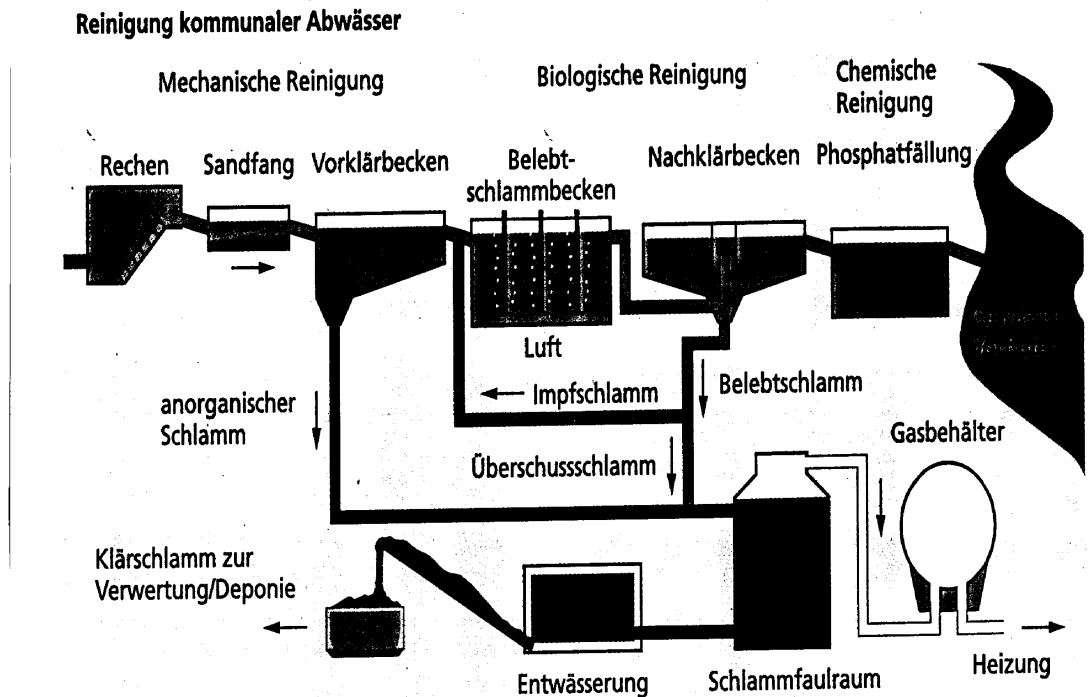
Algen in Schwimmbecken < 0,1 mg /l

Fische (Aquarium) 0,05 bis 0,1 mg/l

Reinigung kommunaler Abwässer

Im Klärwerk werden in der biologischen Reinigungsstufe viele Stoffe ausreichend eliminiert, es sind aber im Abwasser verschiedene schwer abbaubare Stoffe, die dann in die Gewässer gelangen.

Diese können dann in der Umwelt, auch wenn sie nur in sehr geringer Konzentration vorliegen, Wirkungen haben.



Problem Pharmaka und Industriechemikalien im Abwasser

Hormone

- ca. 15 - 20 Mio Frauen in der BRD nehmen die Pille
- wichtigster Wirkstoff : Ethinylöstradiol (30 µg / Pille)
- 90% des Wirkstoffs werden unverändert ausgeschieden
- nur geringer Abbau im Klärwerk (80% in 8 Wochen)
- in Kläranlage Mengen bis 60 ng / l; Durchschnitt 17 ng / l
- in Rhein und Main teilweise Mengen von 1 bis 5 ng / l

- 1 ng / l beeinträchtigt die Eiablage von Fischen
- 0,1 ng / l beeinträchtigt die Geschlechterdifferenzierung von Fischen

Pharmaka in Gewässern der BRD (Konzentrationen in µg / l)

	<u>Abwasser</u>	<u>Grundwasser</u>	<u>Trinkwasser</u>
Chlofibrinsäure (Blutfettsenker)	0,01 - 1	bis 7	bis 0,06
Diclofenac (Antirheumatikum)	0,01 – 0,5	bis 0,4	
Ibuprofen (Analgetikum)	0,01 – 0,2	bis 0,2	
Phenazon (Analgetikum)		bis 1,5	
Antibiotika (Tierhaltung)			

- 10 µg / l Chlofibrin beeinträchtigen Reproduktion von Daphnien
- Bildung resistenter Keime möglich

Pflanzenschutzmittel im Grundwasser(Daten BRD 2002 bis 2004)

- etwa 13 000 Meßstellen in der BRD
- an 100 Meßstellen war Konzentration eines oder mehrerer Stoffe über 1 µg/l
(Grenzwert für Summe an PSM ist 0,5 mg/l, für den Einzelstoff 0,1 µg/l)

Beispiel Atrazin, seit 1990 als Herbizid nicht mehr zugelassen aber noch im Boden

- 260 Proben mit Gehalten non 0,1 bis 1 µg/l
- 10 Proben mit Gehalten über 1 µg/l

0,1 µg / l Atrazin beeinträchtigen Reproduktion einiger Froscharten

Auswahl von Stoffen mit Verdacht auf hormonelle (endokrine) Wirkung

Verschiedene Chemikalien haben im Organismus eine Geschlechtshormon – analoge Wirkung und können somit in die Reproduktion eingreifen

Pestizide:

Atrazin

Dichlorphenol

DDT

Hexachlorcyclohexan (Lindan)

Chemikalien:

Alkylphenole (Reinigungsmittel) → Verweiblichung

Phthalate (Weichmacher) → Verweiblichung

Bisphenol A (Ausgangstoff Polymere) → Verweiblichung

Tributylzinn → Vermännlichung

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Dioxine

Pflanzeninhaltsstoffe (Phytoöstrogene): z.B. Sojabohnen

Gemüse

Stoffe mit hormoneller (endokriner) Wirkung

Relative östrogene Wirkkonzentration hormonell wirksamer Stoffe

Östradiol	1
4-Nonylphenol	5000
Bisphenol A	15000
Phytoöstrogene	1000 bis 10000

Konzentrationen hormonell wirksamer Substanzen im Klärwerksablauf (Messdaten im Ablauf Klärwerk Ruhleben August 1996 – September 1997)

Hormone	Ethinylöstradiol	< 0,2 bis 3 ng/l (1 ng/l wirkt auf Fische)
Pestizide	Hexachlorcyclohexan	19 – 30 ng/l
Chemikalien	4-Nonylphenol	80 – 900 ng/l
	Bisphenol A	8 – 30 ng/l
	Di-Oktylphthalat	600 – 40000 ng/l

Konzentrationsschwelle für die Synthese von Vitellogenin in Leberzellen von Fischen

(Gehalt an Vitellogenin:10µg/l Serum)

Vitellogenin ist ein Phosphorlipid, das die Geschlechterdifferenzierung bei der Entwicklung des Keims beeinflusst. Hohe Konzentrationen fördern die Entwicklung von weiblichen Fischen

Ethinylöstradiol	2,5 ng/l
4-Nonylphenol	14000 ng/l
Bisphenol A	25000 ng/l

⇒

Die Wirkungsschwellen bei Nonylphenol und Bisphenol A sind deutlich höher als die gemessene Konzentration im Abwasser, daher verursachen diese Stoffe wohl keine Wirkung, aber wie sind die Konzentrationen in anderen Klärwerken?

Bei Ethinylöstradiol liegt die Wirkungsschwelle im Bereich der gemessenen Konzentration im Abwasser, hier sind also Wirkungen sehr wahrscheinlich.

Geschlechterverhältnisse bei Fischen in Gewässern von Berlin und Umland

(etwa 8000 Fische im Zeitraum 1989 bis 1995 untersucht, insgesamt etwa 70% weibliche Tiere)

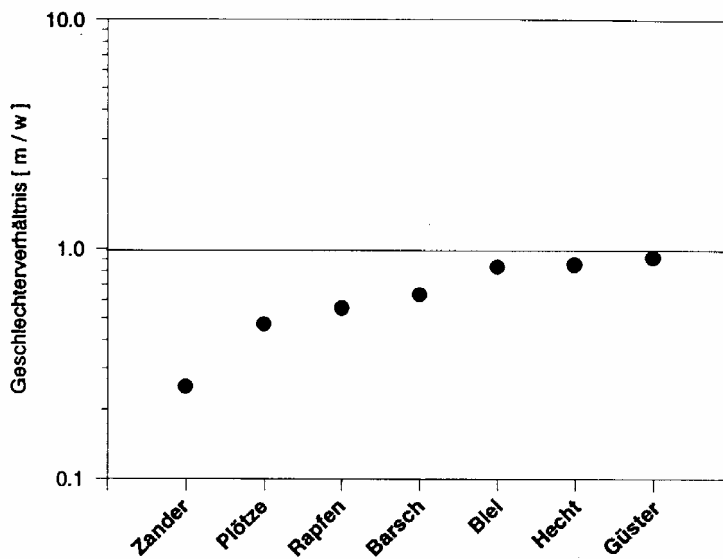


Abb. 1: Geschlechterverhältnis bei ausgewählten Fischarten der Gewässer in und um Berlin. (Geschlechterverhältnis [m/w] = 1 bedeutet eine Verteilung männlich : weiblich = 50%).

Es gibt keine Daten aus früheren Zeiten, man weiß daher nicht, ob das Verhältnis erst in den letzten Jahren möglicherweise durch Abwässer verursacht wurde. Daher wurden gezielte Versuche zur Wirkung von Klärwerksabwässern auf die Geschlechterverteilung bei Fischen gemacht

Einfluß von Klärwerksabwässern auf die Fischpopulation

Geschlechterverteilung von Karpfen bei Langzeithaltung in Abwasserteichen in Karolinenhöhe

männlich	weiblich	Zwitter	gesamt
8	20	4	32
25%	62,5%	12,5%	100%

Geschlechterverhältnis von Jungfischen nach 12 monatiger Haltung in Wasser mit unterschiedlichen Anteilen an Klärwerksabwasser

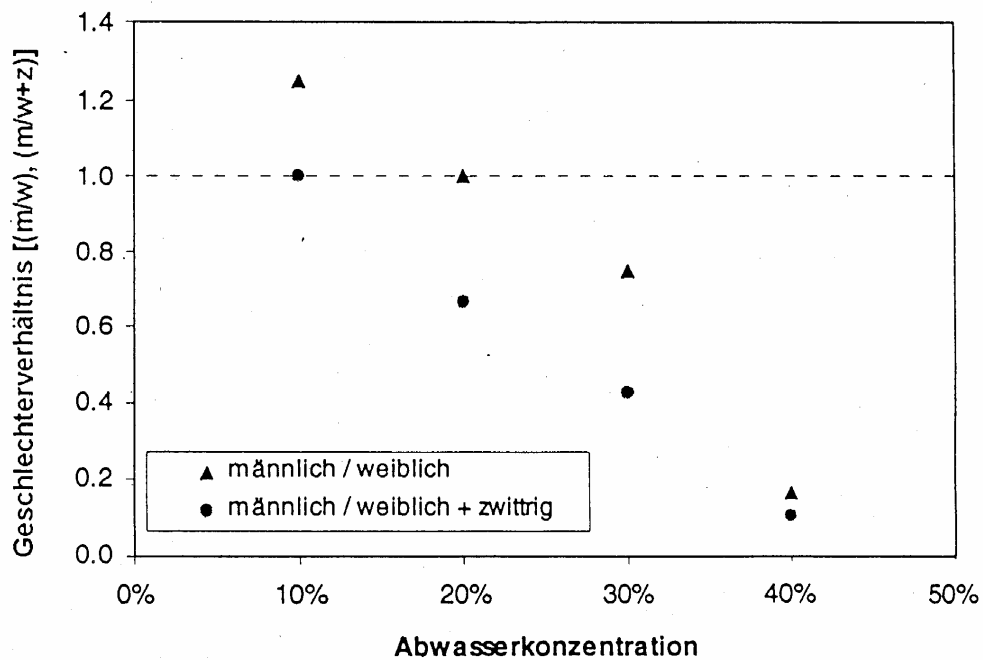


Abb.3: Geschlechterverhältnis der Jungfische (F2-Generation) nach 12 monatiger Abwasserexposition

Einfluß von Klärwerksabwässern auf die Fischpopulation

Vitellogenin ist ein Phosphorlipid in Eizellen, das für die Geschlechter –
Differentiation mitverantwortlich ist

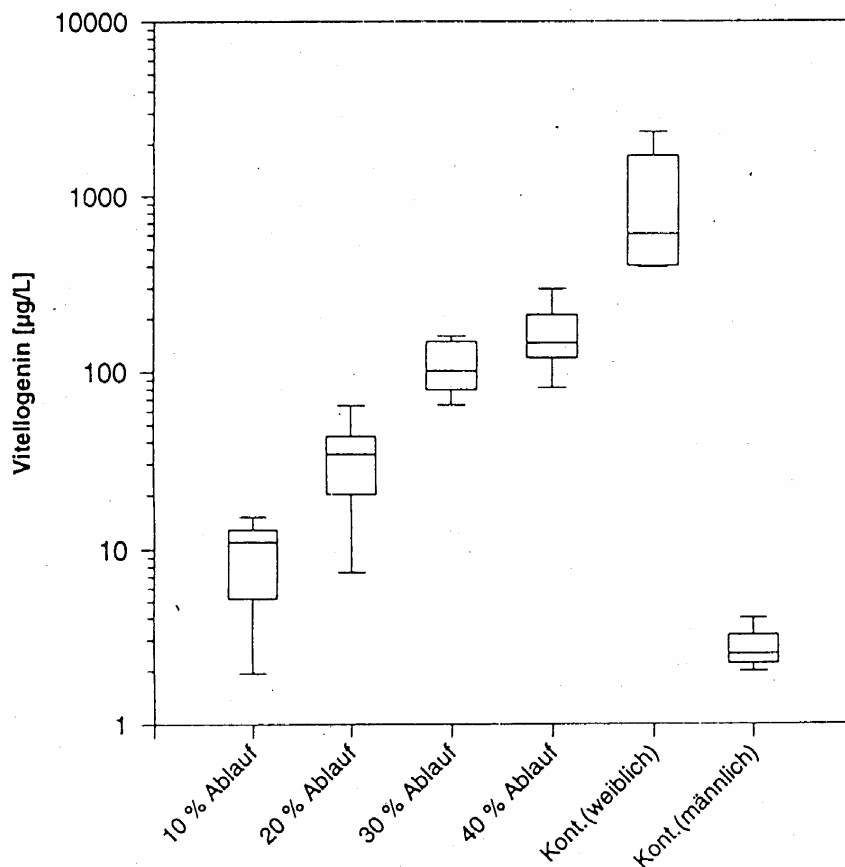
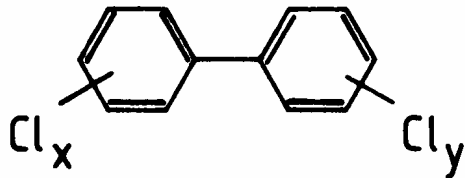


Abb. 2: Vitellogeninkonzentration im Serum von Forellen, die über 6 Monate im Klärwerksablauf Ruhleben exponiert waren (N=50).

Da mit steigendem Anteil an Klärwerksabwasser in den Fischteichen der Vitellogeningehalt im Serum steigt, müssen Inhaltstoffe im Abwasser dafür verantwortlich sein; somit beeinflussen diese Stoffe auch die Geschlechtsentwicklung. Auch das Geschlechterverhältnis und der hohe Anteil an Zwittern bei den Karpfen bei Langzeithaltung weisen darauf hin

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Synthese: Chlorierung von Biphenyl (209 Kongonere)



polychlorierte Biphenyle

(x = 1 bis 5, y = 0 bis 5)

Eigenschaften: nicht – Brennbarkeit, hohe Temperaturbeständigkeit
günstige Viskosität, gute elektrische Isoliereigenschaften

Anwendungen: Transformatorenöl, Hydrauliköl, Wärmeüberträgermedium
Dielektrikum in Kondensatoren, Weichmacher u.a.m.

Seit 1929 > 1,2 Mio t hergestellt (BRD > 100 000 t)

Probleme die ab etwa 1970 erkannt wurden:

- **Akute Toxität relativ gering**
- **aber: sehr schwer abbaubar (Persistenz)**
hohe Bioakkumulation und Biomagnifikation
Chronische Toxizität, kanzerogen
Schäden des Immunsystems
Reproduktionstoxizität (hormonelle Wirkung)

Maßnahmen

Seit 1972 BRD nur noch geschlossene Anwendungen erlaubt

Seit 1983 BRD nicht mehr hergestellt (USA seit 1977)

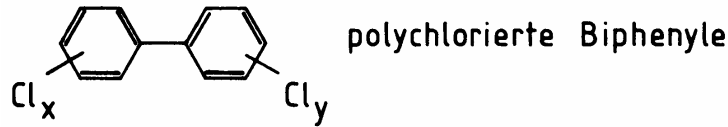
Seit 1989 BRD Verbot des in Verkehr – Bringens

aber: In vielen Anlagen sind noch PCB haltige Produkte enthalten, die in die Umwelt gelangen, lange Zeit verbleiben und Wirkungen verursachen

Bioakkumulation und Biomagnifikation von PCBs

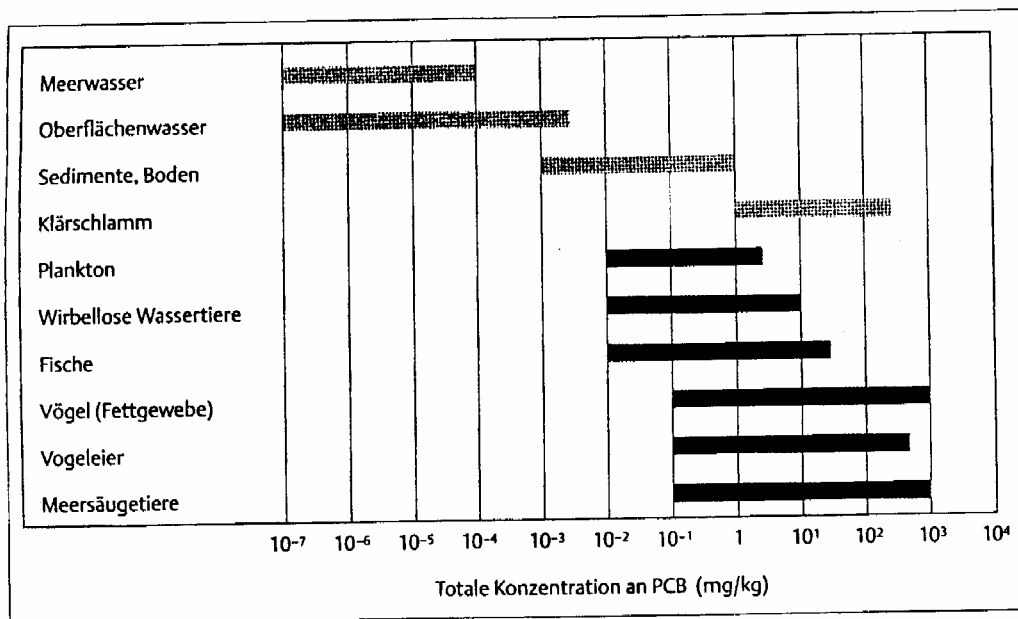
Bioakkumulation : Anreicherung im Organismus gegenüber der Umgebung

Biomagnifikation: Anreicherung in Nahrungsketten



(x = 1 bis 5, y = 0 bis 5)

Konzentrationsbereiche von PCBs in der Umwelt



Gehalte und Biomagnifikation von PCBs in Nahrungsketten (Gehalte in µg/kg)

Nordsee	Gehalt	Faktor	Arktis	Gehalt	Faktor
Wasser	0,002	1	Wasser	0,002	1
Algen	8	4 000	Algen	3	1 500
Zooplankton	10	5 000			
Fische	20	10 000	Kabeljau	300	150 000
Seevögel	100	50 000			
Robben	160	80 000	Robben	3 000	1 500 000
			Eisbären	10 000	5 000 000

Bei den unteren Gliedern der Nahrungskette sind die Gehalte meist unkritisch, die hohen Gehalte bei den Gipfelgliedern können aber negative Wirkungen haben (z.B. Immunschwäche oder Impotenz bei Robben oder Eisbären).

Durch Ferntransport von flüchtigen Schadstoffen können die Gehalte in entlegenen Gebieten höher sein als dort, wo die Stoffe freigesetzt werden. Weil es in der Arktis kälter ist, sammeln sie sich dort an und werden dort auch langsamer abgebaut

Fazit

Wir wissen, dass verschiedene Stoffe, die in die Umwelt gelangen, dort auch in sehr geringer Konzentration Wirkungen verursachen können

Es gibt deutliche Hinweise, dass einige Stoffe offenbar auch wirken

Das ganze Ausmaß ist aber völlig unbekannt.

Bei der Testung auf schädliche Wirkungen erfolgen die Tests nur an wenigen ausgewählten Organismen (wie reagiert die große Masse der anderen? Es ist bekannt, dass sich die Wirkungsschwellen bei verschiedenen Arten um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden können!).

Die Tests erfolgen nur mit Einzelstoffen (wie wirken Gemische? Synergetische Effekte von mehreren Stoffen im Gemisch mit wesentlich stärkerer Wirkung sind grundsätzlich bekannt. Treten sie in der Umwelt auf?)

Da wir viel zu wenig wissen, und nicht alles vorher testen können sollten wir „Null-Emission“ anstreben.

Niedrige Konzentrationen veranschaulicht

4 Stück Würfelzucker (10 g) werden aufgelöst in

	1 l	10 l	10 000 l	10 Mio. l	10 Mrd. l	10 Bio. l
entspricht			10 m ³	10 000 m ³	10 Mio. m ³	10 km ³
Beispiel		Eimer	Becken, D=3m, 1,5m tief	Fußballfeld, 1m tief	Müggelsee. 7,5 km ² , 1,4 m tief	Berlins Fläche, 900 km ² , 9 m tief
Konzentra- tion	10g/kg (1kg= 1 l)	1 g / l	1 mg/l	1µg/l	1 ng/l	1 pg/l
Verhältnis	100	100	10 ⁶ Million	10 ⁹ Milliarde =billion(eng)	10 ¹² = trillion(eng)	10 ¹⁵
Bezeichnung	%	Promille	1 ppm part per million	1 ppb	1 ppt	1 ppq
Beispiele:						
		Alkohol im Blut	Nitrat im Trinkwasser	Blei im Trinkwasser (unbelastet)	Hormone im Abwasser	Dioxine in Lebensmitteln
oder			80 Ausländer in der BRD	1 Ausländer in China		

Problem und Aufgabe für die Analytische Chemie:

Geringe Konzentrationen der Stoffe noch sicher finden und bestimmen

Problem und Aufgabe für die Toxikologie:

Wirkungen dieser geringen Konzentration noch sicher nachzuweisen