



**Erweiterung des Klärwerks Mannheim
um eine Adsorptionsstufe
zur Verbesserung der Abwasserreinigung**

**Verminderung von estrogen wirksamen
Substanzen im Abwasser durch den
Einsatz von Pulveraktivkohle**

*- Überprüfung der Wirksamkeit anhand eines
Fischmonitorings sowie begleitender Analytik -*

Dipl.-Ing. (FH) A. Röbler

Prof. Dr.-Ing. H. Kapp

Hochschule Biberach

Fakultät Bauingenieurwesen und Projektmanagement
Institut für GEO und UMWELT

Lehrgebiet Siedlungswasserwirtschaft: Prof. Dr.-Ing. Helmut Kapp

Oktober 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Endokrin wirksame Substanzen im Abwasser	4
2.1	Sexualhormone.....	5
2.2	Umweltverhalten hormonell wirkender Stoffe.....	5
2.3	Biologische Testmethoden zum Nachweis endokrin wirkender Substanzen	6
2.3.1	E-Screen-Assay.....	7
2.3.2	Fischmonitoring	7
3	Pulveraktivkohleanwendung im Klärwerk Mannheim	8
3.1	Verfahrensprinzip.....	8
3.2	Umsetzung der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim	9
4	Versuchsdurchführung	11
4.1	Versuchszeitraum	11
4.2	Verwendete Dosiermittel.....	11
4.3	Betriebsbedingungen.....	12
5	Begleitende Analytik	14
5.1	Probenahmestellen.....	14
5.2	Durchgeführte begleitende Analysen.....	14
6	Ergebnisse des Fischmonitorings	16
7	Ergebnisse der Begleitanalytik	28
7.1	Bestimmung der EEQ mittels E-Screen-Assay	28
7.2	Bestimmung der Estrogene	29
7.3	Bestimmung von Einzelsubstanzen mittels GC/MS-Screening.....	30
7.3.1	Estrogen wirksame Einzelsubstanzen	30
7.3.2	Verringerung ausgewählter Einzelsubstanzen.....	31
8	Zusammenhang zwischen der EEQ und nachgewiesener estrogen wirksamer Einzelsubstanzen	34
8.1	Wirkstärken von Einzelsubstanzen im E-Screen-Assay.....	34
8.2	Vergleich zwischen berechneter und gemessener EEQ.....	34
9	Fazit	37
10	Literaturverzeichnis	39
11	Anlagenverzeichnis	40
12	Abkürzungsverzeichnis	52

1 Einleitung

Untersuchungen der Hochschule Biberach haben gezeigt [1], dass durch den Einsatz von Pulveraktivkohle die Konzentrationen unterschiedlicher organischer Spurenstoffe im kommunalen Abwasser in einem erheblichen Umfang reduziert werden können. Auf Grundlage der anhand einer halbtechnischen Versuchsanlage im Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm, gewonnenen Erkenntnisse wurde im Klärwerk Mannheim eine im Teilstrom betriebene Adsorptionsstufe eingerichtet:

Die biologische Reinigungsstufe des Klärwerks Mannheim besteht aus fünf parallel betriebenen Beckenstraßen, welche jeweils mit etwa einem Fünftel der Abwassermenge beaufschlagt werden. Durch diese „Parallelführung“ bot es sich an, eine Straße zu entkoppeln und deren Abwasser zusätzlich adsorptiv zu behandeln. Für die Realisierung der Adsorptionsstufe konnten baulich bereits vorhandene Beckenvolumina genutzt werden. Die Anwendung von Pulveraktivkohle bedingt zudem eine im Anschluss zu erfolgende Feinstabtrennung um bspw. mit Restorganik beladene feinste Kohlepartikel nicht in das Gewässer gelangen zu lassen. Untersuchungen der Hochschule Biberach haben gezeigt [2], dass diese Feinstabtrennung durch einen konventionellen Sandfilter erfolgen kann, welcher im Klärwerk Mannheim bereits seit vielen Jahren vorhanden ist. Durch bauliche Veränderungen im Bereich des Filterbauwerks konnte darüber hinaus die konsequente Trennung von adsorptiv gereinigtem Abwasser und lediglich biologisch gereinigtem Abwasser in dieser letzten Reinigungsstufe weitergeführt werden.

Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung durch die Hochschule Biberach sollte u.a. geprüft werden, ob und in welchem Umfang die Abwasserqualität durch die Anwendung von Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim weiter verbessert werden kann. Zugleich sollte, aufgrund der gewählten Anordnung der Adsorptionsstufe, die zusätzliche Leistung des adsorptiven Gesamtkonzeptes gegenüber einer biologischen Reinigung beispielhaft für andere Kläranlagen untersucht werden.

Die Verbesserung der Abwasserqualität wurde primär anhand der Reduzierung der gelösten Restorganik, ausgedrückt durch den gelösten CSB bzw. DOC, festgemacht. Darüber hinaus wurden die Abwasserproben an zehn ausgewählten Tagen auf Spurenstoffe untersucht.

Mit dem Auftrag der Stadtentwässerung Mannheim vom 27.02.2012 sollte darüber hinaus die Reduzierung der estrogenen Wirkung des Abwassers durch die Behandlung mit Pulveraktivkohle anhand eines Fischmonitorings überprüft werden. Dieses wurde vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) durchgeführt. Parallel hierzu wurde die estrogenen Gesamtaktivität des Abwassers mittels E-Screen-Assay bestimmt, um eine mögliche Übertragbarkeit der *in vivo* gewonnenen Ergebnisse (= Fischmonitoring) auf das *in vitro* Testsystem des E-Screen Assay feststellen zu können. Zusätzlich sollte anhand einer instrumentellen Einzelstoffanalytik von Estrogenen und estrogen wirksamen Substanzen überprüft werden durch welche Stoffe die estrogenen Aktivität des Abwassers hervorgerufen wird.

2 Endokrin wirksame Substanzen im Abwasser

Mit den bislang durchgeführten Spurenstoffmessungen wurden die im halbtechnischen Maßstab gewonnenen Ergebnisse bestätigt:

Durch die Zugabe von Pulveraktivkohle zu biologisch gereinigtem Abwasser wird eine Vielzahl von Einzelsubstanzen zusätzlich eliminiert. Unter diesen Stoffen befinden sich u.a. auch hormonell (= endokrin) wirksame Substanzen, bei welchen es sich sowohl um natürliche oder künstliche Hormone als auch um künstlich hergestellte Chemikalien handelt, die in ihrem chemischen Aufbau den natürlichen Hormonen ähneln und daher in das Hormonsystem eingreifen können (Beispiele siehe Anlage A). Tabelle 2-1 zeigt, dass solche Chemikalien in zahlreichen Produkten des täglichen Gebrauchs vorkommen und dadurch auch in das Abwasser und letztlich in die Umwelt eingetragen werden.

Tabelle 2-1: *Vorkommen von hormonell wirksamen Chemikalien in Artikeln des täglichen Gebrauchs [3]*

Substanz	Vorkommen
Alkylphenole	<ul style="list-style-type: none"> • Detergentien – Industriewaschmittel für Schaffelle, Reinigungsmittel für Platinen • Antioxidationsmittel in transparenten Kunststoffen (verringern das Vergilben) • Körperpflegemittel, z.B. Shampoos, Rasiercremes, Kosmetika • Benzin
Bisphenol A	<ul style="list-style-type: none"> • Konservendosen – weiße Innenbeschichtung • Kronkorken – weiße Beschichtung der Unterseite • Weiße Kunststoff-Zahnfüllungen • Wasserrohre aus Metall – Innenbeschichtung • Polycarbonate – schussichere Bankschalter, harte Plastik-Kontaktlinsen, Leuchtschilder, Datenträger, Elektronikgeräte • Epoxidharze
Chlorierte Verbindungen z.B. PCB, Dioxine	<ul style="list-style-type: none"> • PCB in Fugen- und Dichtungsmassen oder in Hydraulikölen • Z. T. Entstehung bei der Verbrennung chlororganischer Verbindungen, mittlerweile überall in Boden, Wasser, Luft • Fetthaltige Nahrungsmittel – Milchprodukte, Wurst, Fisch, Schokolade
Ethinylestradiol	<ul style="list-style-type: none"> • Pille zur Empfängnisverhütung
Pentachlorphenol (PCP)	<ul style="list-style-type: none"> • Holzschutzmittel • Lederwaren (Import)
Pestizide z.B. DDT und Abbauprodukte	<ul style="list-style-type: none"> • Obst, Gemüse, in allen fetthaltigen Nahrungsmitteln • Trinkwasser (Atrazin) • Boden, Wasser
Phthalate (Weichmacher)	<ul style="list-style-type: none"> • Viele weiche Kunststoffe • Lebensmittelverpackungen aus Folie und Pappe • Klebstoffe in der Verpackungsindustrie • Emulsionsfarbe • PVC-Gegenstände, z. B. Bodenbeläge • Druckfarbe – auch auf Lebensmittelverpackungen, dann Anreicherung in Butter, Margarine, Käse, Babymilchpulver und Chips möglich
Tributylzinn (TBT)	<ul style="list-style-type: none"> • Anstrich für Schiffsrümpfe • Stabilisator und Katalysator bei der Kunststoff-Herstellung • Antimikrobielle Sportkleidung

2.1 Sexualhormone

Sexualhormone haben eine zentrale Funktion, da sie Fortpflanzung und Entwicklung des Organismus steuern. Abbildung 2-1 gibt einen Überblick über die vorkommenden Sexualhormone, wobei anzumerken ist, dass männliche und weibliche Menschen (und Tiere) normalerweise jedes dieser Hormone besitzen, allerdings in unterschiedlichen Konzentrationen.

Sexualhormone			
	Estrogene	Gestagene	Androgene
	Wichtigste Klasse weiblicher Sexualhormone	Zweite Klasse weiblicher Sexualhormone	Männliche Sexualhormone
Wichtige Funktionen	Ausbildung weiblicher Geschlechtsmerkmale Dominieren 1. Hälfte des weiblichen Zyklus	Dominieren 2. Hälfte des weiblichen Zyklus	Ausbildung männlicher Geschlechtsmerkmale Spermienproduktion
Wichtige Vertreter	Estron Estriol Estradiol	Progesteron	Testosteron

Abbildung 2-1: Übersicht über Sexualhormone

Natürliche Sexualhormone können in der Leber abgebaut werden, wohingegen künstliche Sexualhormone oft sehr stabil sind und zum Teil unverändert wieder ausgeschieden werden. Ebenso werden sie in der Umwelt nur langsam abgebaut.

2.2 Umweltverhalten hormonell wirkender Stoffe

Die estrogene Wirksamkeit von Industriechemikalien wie bspw. von Phthalaten, Alkylphenolen, Bisphenol A oder PCB liegt im Vergleich zu natürlichen Hormonen um das 1.000 - 10.000fache niedriger und somit weit unterhalb der therapeutischen Wirkschwelle [3]. Obwohl in den letzten Jahren beim Menschen eine Zunahme an Fortpflanzungsstörungen (Abnahme der Spermienzahl, Zunahme an Hodenkrebs, Fruchtbarkeitsstörungen, ...) festzustellen ist, kann dieser Effekt nicht eindeutig auf hormonell wirkende Umweltchemikalien zurückgeführt werden. Die Wirkungen für den Menschen sind aufgrund der geringen Wirkungsstärken und der minimalen Umweltkonzentrationen als eher gering einzuschätzen [4]. Aufgrund ihrer schlechten Abbaubarkeit und ihrer zum Teil hohen Bioakkumulation können durch hormonell wirksame Umweltchemikalien jedoch ernste Schäden für die Umwelt entstehen. Durch die Anreicherung dieser Substanzen im Fettgewebe erhöht sich die Belastung eines Organismus mit der Zeit. Dies ist insbesondere

für Tiere, die am Ende der Nahrungskette stehen problematisch, da sie höher belastete Nahrung fressen. Beobachtungen an Tieren zeigen, dass oft schon bereits durch geringe Mengen schädlicher Umweltchemikalien ein Ökosystem nachhaltig negativ beeinflusst werden kann. In der Vergangenheit kam es durch die Akkumulation hormonell wirkender Stoffe u.a. zu folgenden Effekten:

- verminderte Fruchtbarkeit oder gänzliche Unfruchtbarkeit,
- Missbildungen der Geschlechtsorgane,
- Verweiblichung männlicher Organismen bzw. Vermännlichung weiblicher Organismen,
- abnormale Entwicklung der Jungtiere bzw. erhöhte Sterblichkeit.

Diese Reaktionsstörungen wurden nicht nur bei „kleinen“ Organismen wie bspw. Schnecken, sondern auch bei „großen“ Organismen wie bspw. Alligatoren, Greifvögeln, Seehunden oder Pumas festgestellt [4].

2.3 Biologische Testmethoden zum Nachweis endokrin wirkender Substanzen

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand gibt es über 200 Chemikalien, deren endokrine Wirksamkeit bekannt ist [3]. Jedoch sind die hormonellen Potentiale einzelner Stoffe bisher eher per Zufall aufgefallen, weshalb nicht auszuschließen ist, dass weitaus mehr Substanzen hormonell wirksam sind.

Da im Abwasser sehr viele verschiedene endokrin wirksame Substanzen in jeweils sehr niedrigen Konzentrationen enthalten sein können, wäre eine instrumentelle Analytik sehr aufwendig. Zudem würden hierdurch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht sämtliche Substanzen erfasst.

Aus diesem Grund wurden in der Vergangenheit mehrere biologische Testverfahren etabliert, mit welchen die hormonartige Wirkung von Abwasser bestimmt werden kann. Das Ziel dieser Tests ist also nicht die Bestimmung einzelner Substanzen sondern vielmehr die Betrachtung aller Substanzen als „Summe“ und der sich daraus ergebenden Effekte für die Umwelt. Zu unterscheiden sind folgende biologische Testmethoden:

- *in vitro* Tests, d.h. Tests außerhalb eines lebenden Organismus an Organen, Zellen oder subzellulären Strukturen und
- *in vivo* Tests, d.h. Tests am lebendigen Organismus wie bspw. an Säugetieren oder Fischen

Zu beachten ist jedoch, dass sich mit *in vitro* Tests zwar auf relativ einfache und kostengünstige Weise Wechselwirkungen feststellen lassen, diese Ergebnisse aber nicht ohne weiteres auf eventuelle Hormonwirkungen im Gesamtorganismus extrapoliert werden können, da hierbei die Resorption, Verteilung und evtl. Metabolisierung des Stoffes im Organismus sowie dessen Ausscheidung nicht berücksichtigt werden [5].

2.3.1 E-Screen-Assay

Für den Nachweis der estrogenen Wirkung eines Abwassers eignet sich der E(strogen)-Screen-Assay, ein *in vitro* Testverfahren, aufgrund seiner Robustheit besonders gut.

Mit dem E-Screen-Assay werden unter Verwendung menschlicher Brustkrebszellen alle Verbindungen nachgewiesen, die in der Lage sind sich an den Estrogenrezeptor zu binden und damit die Teilung der Zellen auslösen. Das Ausmaß der Zellteilung lässt sich über eine einfache, in biochemischen Laboratorien routinemäßig durchgeführte kolorimetrische Proteinbestimmung quantifizieren. Das Ergebnis des Tests wird häufig als Estradioläquivalentkonzentration (EEQ) wiedergegeben, was der estrogenen Gesamtaktivität relativ zu einer bestimmten Konzentration Estradiol entspricht. Damit ist die EEQ ein biologischer Summenparameter, der die estrogenen Gesamtaktivität einer Probe in Äquivalenten der Bezugssubstanz 17 β -Estradiol, einem natürlichen Estrogen, ausdrückt [6].

2.3.2 Fischmonitoring

Beim Fischmonitoring handelt es sich um ein *in vivo* Testverfahren bei welchem die Wirkung estrogen wirksamer Abwasserinhaltsstoffe über einen sogenannten „Biomarker“ (hier: Vitellogenin) erfasst wird. Vitellogenin ist ein Eiweißstoff, der von weiblichen Fischen unter Estrogeneinfluss in der Leber gebildet wird und als Vorstufe des Dotterproteins in die heranreifenden Eier zur Versorgung der Embryonen eingebaut wird. Unter Einfluss estrogen wirksamer Substanzen sind aber auch männliche Tiere in der Lage dieses Eiweiß zu bilden. Damit stellt der Nachweis von Vitellogenin im Blut männlicher Fische ein Indiz für die Einwirkung estrogenen Belastungen auch in sehr kleinen Konzentrationen dar.

3 Pulveraktivkohleanwendung im Klärwerk Mannheim

3.1 Verfahrensprinzip

Abbildung 3-1 zeigt sowohl das Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe als auch deren Anordnung innerhalb des Reinigungsprozesses. Das Prinzip der Adsorptionsstufe basiert auf der Mehrfachbeladung von Aktivkohle: Hierzu wird die Pulveraktivkohle zunächst dem biologisch gereinigten Abwasser im Bereich des Kontaktreaktors zugegeben. Um die Kohle im anschließenden Sedimentationsbecken abtrennen zu können, müssen dem Abwasser zusätzlich Fällmittel zum Aufbau einer absetzbaren Flocke als auch Polymere (Flockungshilfsmittel) zudosiert werden. Der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Kohle-Schlamm“ wird zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle wieder als „Rücklaufkohle“ in den Kontaktreaktor zurückgeführt.

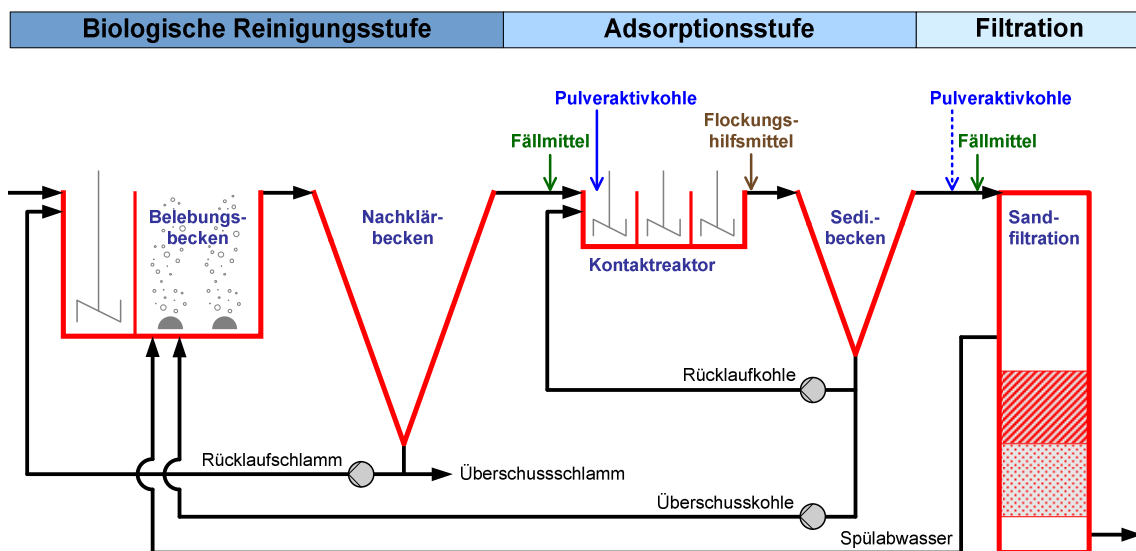


Abbildung 3-1: Einbindung der Adsorptionsstufe in den Reinigungsprozess

Das Spülwasser der Flockungsfiltration als auch die aus der Adsorptionsstufe abgezogene Überschussschlamm werden zur weiteren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt. Zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm wird die Pulveraktivkohle aus dem Reinigungsprozess entfernt.

Im Nachfolgenden wird die Einrichtung der Adsorptionsstufe zusammen mit der Rückführung des Spülwassers sowie der Überschussschlamm in die biologische Reinigungsstufe als adsorptives Verfahrenskonzept bezeichnet. Die zusätzliche Reinigungsleistung des Verfahrenskonzeptes setzt sich demnach aus den Entnahmen in der Adsorptionsstufe und der Filtration sowie der zusätzlichen Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe zusammen.

3.2 Umsetzung der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim

Im Klärwerk Mannheim kann bei Regenwetter ein maximaler Abwasseranfall von 4.000 L/s in der 5-straßigen Biologie und der anschließenden Filtration gereinigt werden. Dies entspricht je Straße einem maximalen Durchsatz von 800 L/s.

Bei der Planung zur Implementierung einer Adsorptionsstufe im Klärwerk Mannheim hat sich gezeigt, dass mit einer Auslegung der Adsorptionsstufe auf 1.500 L/s etwa 90 % der jährlichen biologisch gereinigten Abwassermenge in der zusätzlichen Stufe behandelt werden könnte [7].

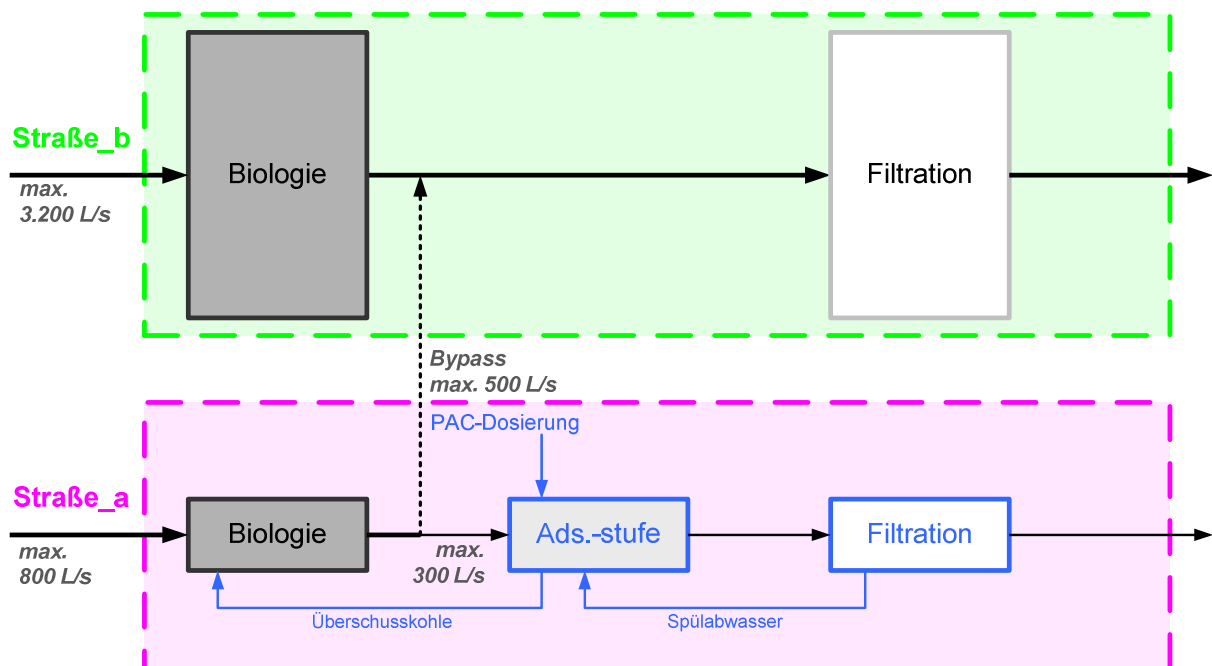


Abbildung 3-2: Umsetzung der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim

Da bislang noch keine Erfahrungen zum großtechnischen Betrieb dieser adsorptiven Verfahrenstechnik vorlagen, sollte der Ausbau im Klärwerk Mannheim zunächst für einen Teilstrom erfolgen. Hierzu wurde im Anschluss an eine der fünf biologischen Beckenstraßen die Adsorptionsstufe eingerichtet, welche mit einer maximalen Abwassermenge von 300 L/s (= $1/5 \times 1.500$ L/s) beaufschlagt werden kann. Die Entkopplung dieser „Straße_a“ von den übrigen Beckenstraßen erlaubt zudem die Bewertung der zusätzlichen Reinigungsleistung des adsorptiven Verfahrenskonzeptes als auch die Bewertung der daraus resultierenden Verbesserung der heutigen Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim. Lediglich bei einer Wassermenge von mehr als 1.500 L/s wird ein Teil des Abwassers nach der biologischen Stufe der Straße_a (Anteil > 300 L/s) vor der Adsorptionsstufe abgeschlagen und direkt der Filtration der Straße_b zugeführt. Dieser abgeschlagene Teilstrom erfährt insofern eine „teil-adsorptive“ Behandlung, als dass er bereits mit dem durch die Überschussschlacke beaufschlagten belebten Schlamm in der biologischen Reinigungsstufe_a behandelt wurde.

Im Nachfolgenden wird daher zwischen der Straße_a und der Straße_b unterschieden (siehe Abbildung 3-2):

Straße_b bildet die Vergleichsstraße, d.h. in dieser Straße wird das Abwasser wie bisher in der biologischen Reinigungsstufe sowie der anschließenden Filtration gemäß den heutigen Vorschriften behandelt. In der Straße_a hingegen wird zusätzlich Pulveraktivkohle eingesetzt. Für die Sicherstellung eines weitestgehenden Feststoffrückhaltes in der Filtration_a wurde das alte Filtermaterial in den für die Untersuchungen bereitgestellten Filterkammern durch neues Filtermaterial ersetzt. Die Auswahl der beiden eingesetzten Filtermaterialien (50 cm Anthrazit, 70 cm Quarzsand) als auch die Festlegung der jeweiligen Schichthöhe basiert auf den halbtechnischen Untersuchungen im Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm [2]. Das Spülabwasser der Filtration_a wird aufgrund der baulichen Anordnung der Reinigungsstufen im Klärwerk Mannheim, entgegen der schematischen Darstellung des adsorptiven Verfahrenskonzeptes (vgl. Abbildung 3-1), über ein Ausgleichsbecken in den Kontaktreaktor der Adsorptionsstufe zurückgeführt. Die aus der Adsorptionsstufe abgezogene Überschussskohle wird direkt in die Nitrifikationszone der biologischen Reinigungsstufe der Straße_a gefördert.

In der Straße_b wurden für die Untersuchungen keine baulichen Veränderungen vorgenommen.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Versuchszeitraum

Das Fischmonitoring wurde in der Zeit vom 01.03.2012 bis 29.03.2012, d.h. über einen Zeitraum von vier Wochen durchgeführt.

Parallel zu diesem Monitoring wurde an sieben Messtagen (vgl. Tabelle 4-1) die entsprechende Begleitanalytik durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass jeder Wochentag einmal beprobt wurde. Aufgrund der geringen „Datendichte“ wurde die anfängliche Überlegung Auswertungen im Hinblick auf einen möglichen, typischen Wochengang-Verlauf vorzunehmen nicht weiter verfolgt.

Weiterhin war zu berücksichtigen, dass an den Probenahmetagen möglichst kein Abschlag vor der Adsorptionsstufe erfolgen sollte. Die Auswertung der zufließenden Wassermengen anhand von Stundenwerten zeigt, dass lediglich am Probenahmetag Nr. 2 ein Abschlag stattfand. Bei den Auswertungen der Messergebnisse konnte jedoch für diesen Tag kein eindeutig anderes „Entnahme“-Verhalten, bspw. hinsichtlich der Verringerung der estrogenen Gesamtaktivität, als an Tagen ohne Abschlag festgestellt werden. Daher wird bei der Darstellung der Ergebnisse der Begleitanalytik in Kapitel 7 nicht näher auf eine Unterscheidung zwischen „Trockenwetter“ und „Regenwetter“ eingegangen.

Tabelle 4-1: Tage mit zusätzlicher Begleitanalytik

Nr.	Wochentag	Datum	Zuflussmenge ins Klärwerk	Abschlag vor Ads.-Stufe	CSB _{mf} NKB_b
[-]	[-]	[-]	[m ³ /d]	[-]	[mg/L]
1	Sonntag	04.03.2012	55.708	nein	32
2	Montag	05.03.2012	115.683	ja (10 h)	30
3	Dienstag	13.03.2012	66.366	nein	27
4	Freitag	16.03.2012	62.134	nein	32
5	Samstag	17.03.2012	61.080	nein	30
6	Mittwoch	28.03.2012	59.334	nein	29
7	Donnerstag	29.03.2012	57.623	nein	30

4.2 Verwendete Dosiermittel

Als Adsorbens wurde die Pulveraktivkohle der Handelsbezeichnung „AquaSorb 5000-P“ der Fa. Jacobi Carbons mit einer Dosiermenge von 10 mg/L eingesetzt.

Die Fällmittelzugabe erfolgte im Bereich der Adsorptionsstufe mit einer Menge von 2 mg Al/L zum Aufbau von absetzbaren Flocken. Vor der Filtration wurde dem Abwasser nochmals 0,5 mg Al/L zudosiert. In beiden Fällen wurde das Produkt „SACHTOKLAR“ (Fa. Sachtleben Wasserchemie), bei welchem es sich um ein Polyaluminiumchlorid handelt, verwendet.

Als Flockungshilfsmittel wurde im Bereich der Adsorptionsstufe das mittelanonische Produkt „PRAESTOL 2340“ der Fa. Ashland mit einer Zugabemenge von etwa 0,3 mg/L eingesetzt.

4.3 Betriebsbedingungen

In Abbildung 4-1 ist die Zuflusssituation während des Versuchszeitraumes vom 01.03.2012 bis 29.03.2012 dargestellt. Die Zuflussganglinie zur Kläranlage zeigt, dass es drei Zeiträume gibt, in welchen ein Zufluss > 1.500 L/s vorlag und es folglich vor der Adsorptionsstufe zu einem Abschlag gekommen ist.

Die Auswertung anhand von Stundenwerten ergibt, dass in rund 95 % der Zeit die gesamte der Straße_a zugeflossene Wassermenge auch adsorptiv gereinigt wurde. Dies entspricht einem mengenmäßigen Anteil von ebenfalls etwa 95 % (Zufluss Straße_a: 453.105 m³, Zufluss Adsorptionsstufe: 434.641 m³).

Die „teil-adsorptive“ Behandlung des abgeschlagenen Teilstroms und die damit verbundene geringfügige Reduzierung der estrogenen Aktivität des Abwassers hat jedoch bei Betrachtung des gesamten Versuchszeitraumes keinen Einfluss auf die estrogenen Wirkung des Abwassers nach der Filtration_b, da der mengenmäßige Anteil des aus der Straße_a zugeflossenen „Abschlags“, bezogen auf das gesamte in der Filtration_b behandelte Volumen, nur rund 1,2 % beträgt und damit vernachlässigbar gering ist.

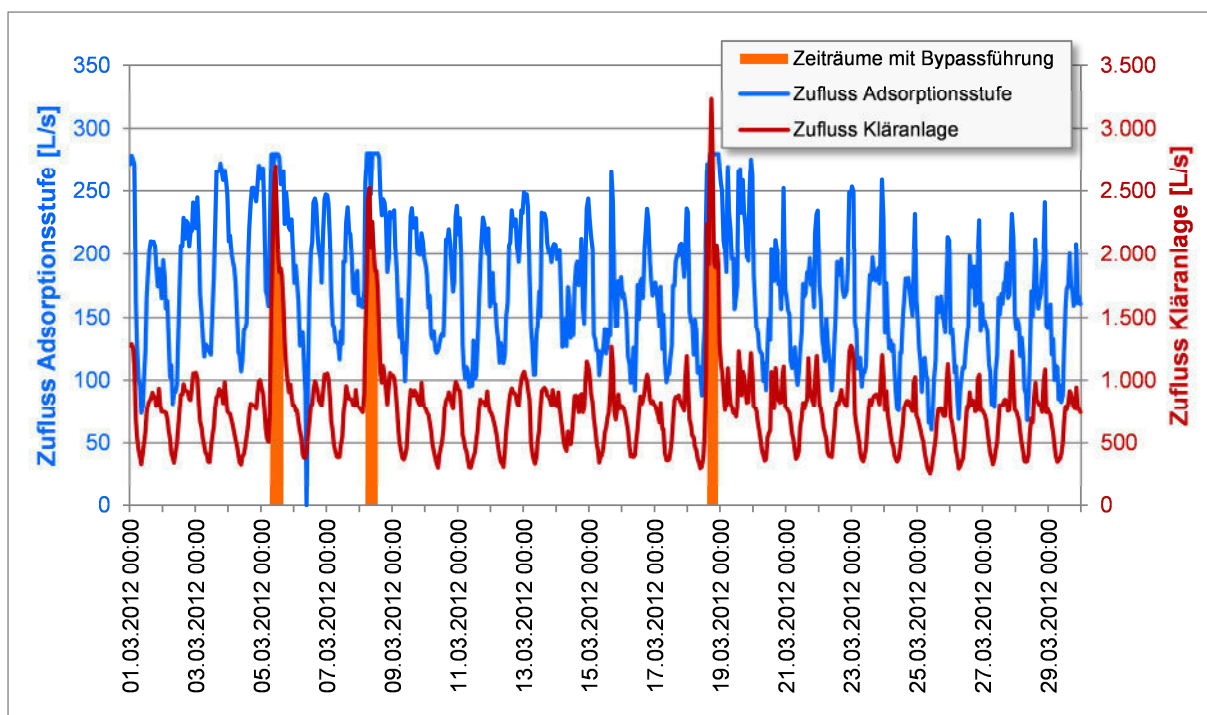


Abbildung 4-1: Zuflusssituation während des Versuchszeitraums vom 01.03.2012 bis 29.03.2012

Die Ganglinie für die Restorganik, ausgedrückt durch den CSB, ist für den betrachteten Zeitraum in Abbildung 4-2 für alle drei Probenahmestellen dargestellt.

Der gelöste CSB (= CSB_{mf}) nach der biologischen Reinigungsstufe_b beträgt minimal 25 mg/L und maximal 32 mg/L. Diese geringe Schwankungsbreite deutet auf einen stabilen und gleichmäßigen Betrieb der biologischen Reinigungsstufe hin.

Durch den zusätzlichen Betrieb einer Adsorptionsstufe mit nachgeschalteter Filtration wird der gelöste CSB um etwa 8 - 11 mg/L verringert, wobei sich diese Reduzierung in Abhängigkeit des nach der biologischen Reinigungsstufe_b vorliegenden CSB-Wertes einstellt: Absolut höhere CSB-Werte bedingen eine absolut höhere CSB-Verringerung. Prozentual betrachtet ergibt sich eine Verringerung unabhängig vom Eingangswert. Sie beträgt im Mittel rund 35 %.

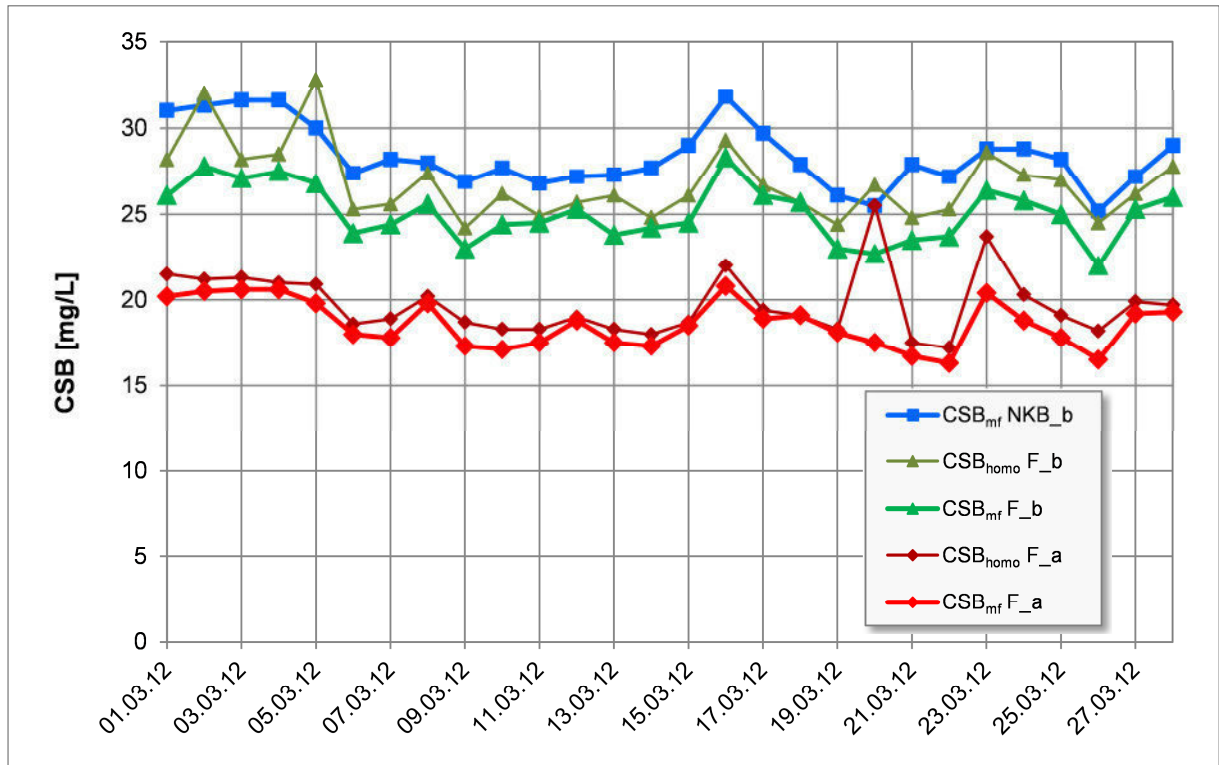


Abbildung 4-2: Verlauf des CSB während des Versuchszeitraums vom 01.03.2012 bis 29.03.2012

5 Begleitende Analytik

5.1 Probenahmestellen

Die Probenahme zur Durchführung der begleitenden Analytik erfolgte in den Abläufen der beiden Filtrationen sowie im Ablauf der biologischen Reinigungsstufe_b. Diese Probenahmestellen entsprechen gleichzeitig den Standorten der Fischbassins.

In Abbildung 5-1 sind die in diesem Bericht verwendeten entsprechenden Kurzbezeichnungen der Probenahmestellen dargestellt.

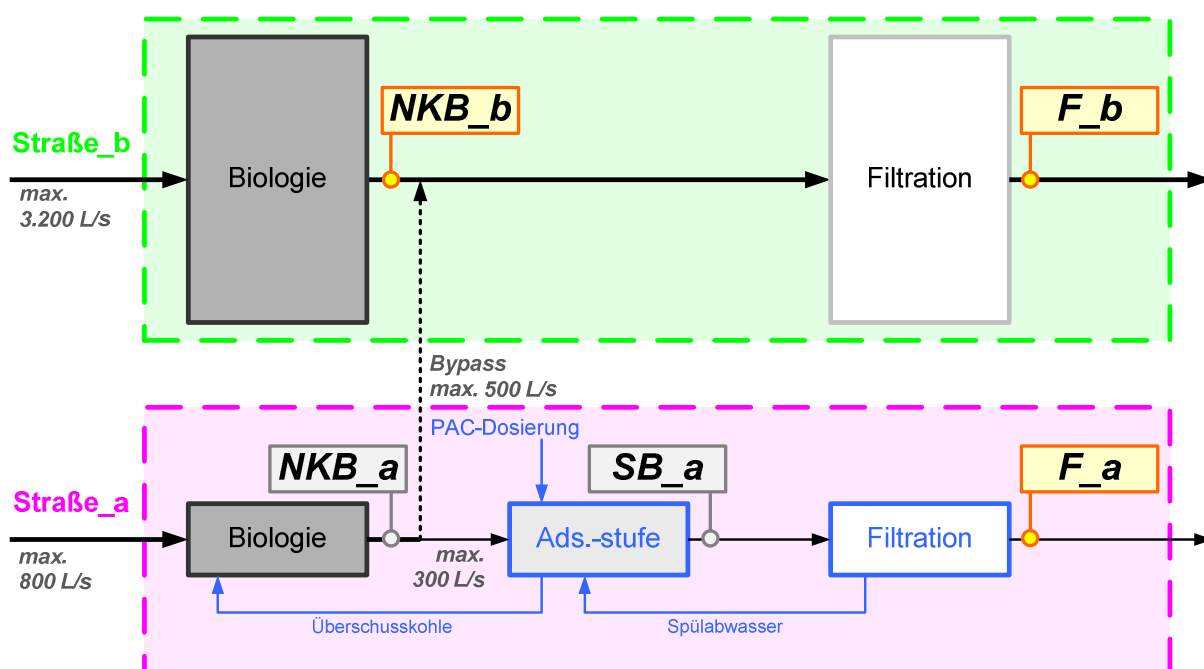


Abbildung 5-1: Probenahmestellen bzw. Standorte der Fischbassins

Die Wahl dieser drei Probenahmestellen erlaubt zum einen die Beurteilung der Reduzierung von estrogen wirksamen Substanzen durch den Einsatz von Pulveraktivkohle und einer anschließenden Filtration für Kläranlagen, welche ihr Abwasser bislang lediglich biologisch reinigen und keine Filtration besitzen (= NKB_b – F_a). Zum anderen kann die Verbesserung der Abwasserqualität explizit für das Klärwerk Mannheim, auf welchem bereits seit vielen Jahren eine Filtration in Betrieb ist, festgestellt werden (= F_b – F_a). Darüber hinaus kann der Einfluss der Filtration_b auf die Abwasserqualität gegenüber dem Ablauf NKB_b beziffert werden (= NKB_b – F_b).

5.2 Durchgeführte begleitende Analysen

Anhand der jeweils mengenproportional gezogenen 24 h-Mischproben wurden folgende Analysen durchgeführt:

- Bestimmung der EEQ (E-Screen-Assay)
- Bestimmung der Konzentrationen von Estrogenen

- Bestimmung der Konzentrationen von estrogen wirksamen Einzelsubstanzen mittels GC/MS-Screening

Die Durchführung des E-Screen Assays sowie des GC/MS-Screenings auf Einzelsubstanzen erfolgte durch die Universität Stuttgart, Abteilung Hydrochemie und Hydrobiologie des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft.

Die Untersuchungen der Abwasserproben auf Estrogene erfolgten im Betriebs- und Forschungslabor der Landeswasserversorgung in Langenau.

Die gesamten Messungen erfolgten aus der unfiltrierten Probe, da die Exposition der Fische in den Abläufen der entsprechenden Behandlungsstufen ebenfalls in „unfiltriertem“ Wasser erfolgte.

6 Ergebnisse des Fischmonitorings

In diesem Kapitel ist nachfolgend der vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz verfasste Untersuchungsbericht zum Fischmonitoring dargestellt. Er enthält Angaben zur Versuchsdurchführung und zeigt die Ergebnisse sowie deren Bewertung auf.

Bayerisches Landesamt für Umwelt

Einsatz von Aktivkohle im Klärwerk Mannheim zur Reduzierung estrogen wirksamer Substanzen Überprüfung der Wirksamkeit anhand eines Wirkungsmonitoring mit Fischen

Projektleitung und
Berichterstattung: Dr. Julia Schwaiger
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Referat 78: Aquatische Toxikologie, Pathologie
Demollstr. 31
82407 Wielenbach

Bearbeitung: Hermann Ferling, Peter Promberger, Lorenz Thumann
Bayerisches Landesamt für Umwelt
Referat 78: Aquatische Toxikologie, Pathologie
Demollstr. 31
82407 Wielenbach

Mai 2012

1. Ausgangssituation

Im Klärwerk des Eigenbetriebs Stadtentwässerung Mannheim wird seit Juni 2010 Pulveraktivkohle zur Eliminierung von Spurenstoffen und zur Reduzierung der Restorganik in Form einer Teilstrombehandlung eingesetzt. Anhand dieser vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg geförderten Untersuchungen wird geprüft, welche zusätzliche Reinigungsleistung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle erreicht werden kann. Das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) wurde beauftragt, zur Überprüfung der Reduzierung der östrogenen Wirkung des Abwassers ein Wirkungsmonitoring mit Fischen durchzuführen.

2. Versuchsdurchführung

In der Zeit vom 01.03.2012 bis 29.03.2012 wurde im Klärwerk Mannheim ein Fischmonitoring durchgeführt. Es handelte sich dabei um ein aktives Monitoring. Das bedeutet, dass unbelastete Fische aus der LfU-eigenen Teichwirtschaft in Wielenbach als Testtiere verwendet wurden.

Für das Monitoring wurden jeweils 20 dreijährige, männliche Regenbogenforellen über den Zeitraum von 4 Wochen im Bypass drei verschiedenen Expositionssituationen ausgesetzt. Die Tiere wurden jeweils in Langstromrinnen gehalten die mit unterschiedlich behandeltem Abwasser gespeist wurden. Ein Teil der Fische wurde in biologisch gereinigtem Abwasser gehalten (Probestelle NKB_b). Ein weiteres Tierkollektiv wurde Abwasser ausgesetzt, das biologisch gereinigt und anschließend filtriert wurde (Probestelle F_b). Das Abwasser, dem das dritte Tierkollektiv ausgesetzt war, wurde zusätzlich über eine Adsorptionsstufe (Pulveraktivkohle) gereinigt (Probestelle F_a). In Abbildung 1 sind die Versuchsanordnungen schematisch dargestellt. Der Lageplan (Abbildung 2) zeigt die Standorte der verschiedenen Probestellen. Während des gesamten Versuchszeitraums erfolgte an allen Probestellen eine kontinuierliche Bestimmung der chemisch-physikalischen Wasserparameter O₂, pH, T°C, Leitfähigkeit und Trübung mittels Online-Messsonden (WTW, Weilheim). Abbildung 3 zeigt eine Expositionseinrichtung (Langstromrinne), die mit Online-Messsonden ausgestattet ist. Die Belastung der verschiedenen Abwasserqualitäten mit östrogen wirksamen Stoffen wurde indirekt über einen Wirkungstest an Fischen ermittelt. Der Nachweis einer östrogenen Wirkung erfolgte durch Bestimmung des Biomarkers Vitellogenin im Blut der Fische vor und nach der Exposition.

Vitellogenin (VG) stellt einen Eiweißstoff dar, der normalerweise nur von weiblichen Fischen unter Östrogeneinfluss in der Leber gebildet wird. Als Vorstufe des Dotterproteins wird VG in die heranreifenden Eier eingebaut und dient dort der Versorgung der Embryonen mit Nährstoffen. Unter Einfluss östrogen wirksamer Substanzen sind auch männliche Tiere in der Lage, dieses Eiweiß zu bilden. Somit stellt der Nachweis von VG in Blutproben männlicher Fische anhand eines ELISA (enzyme linked immunosorbent assay) ein Indiz für eine Einwirkung östrogenen Substanzen dar. Beurteilungskriterium ist dabei der Induktionsfaktor (VG-F), d.h. der faktorielle Unterschied der gemittelten VG-Werte im Blut der Monitorfische vor und

nach einer entsprechenden Exposition. Die Messung der VG-Ausschüttung ist dazu geeignet, östrogene Belastungen auch in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen aufzuspüren. Das Wirkungsmonitoring anhand des Biomarkers Vitellogenin (VG-Monitoring) wird als Frühwarnsystem im Rahmen langfristiger Umweltbeobachtungen eingesetzt. Der Biomarker Vitellogenin stellt dabei einen Summenparameter dar, der die östrogene Belastung des Abwassers über den gesamten Expositionszeitraum integriert, so dass Belastungsspitzen mit erfasst werden.

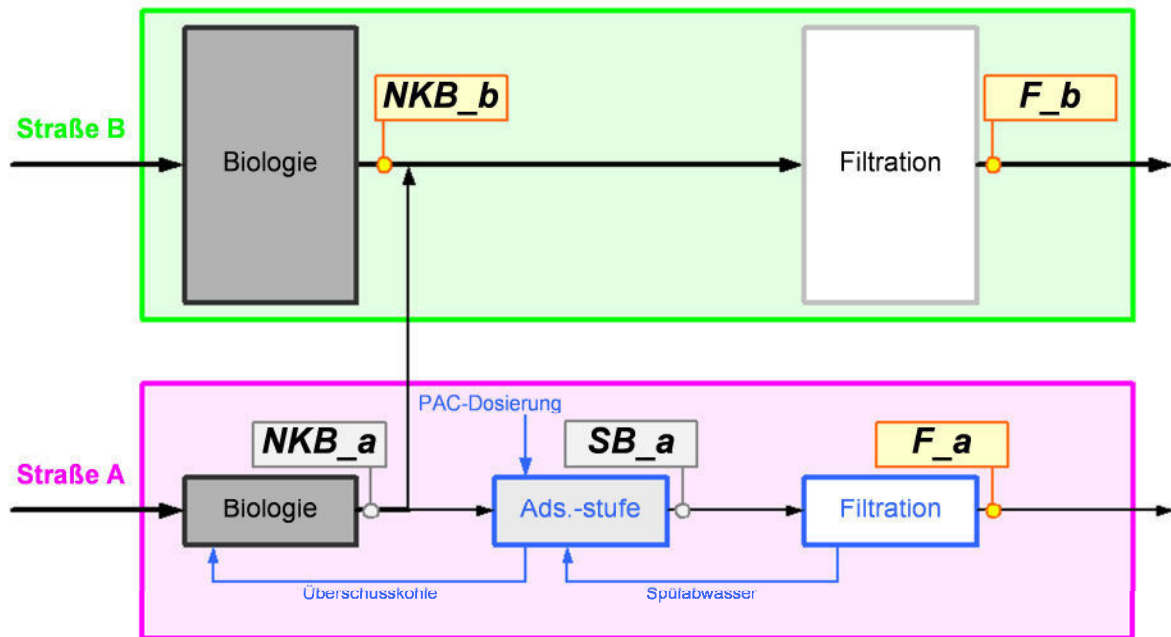


Abbildung 1 : Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

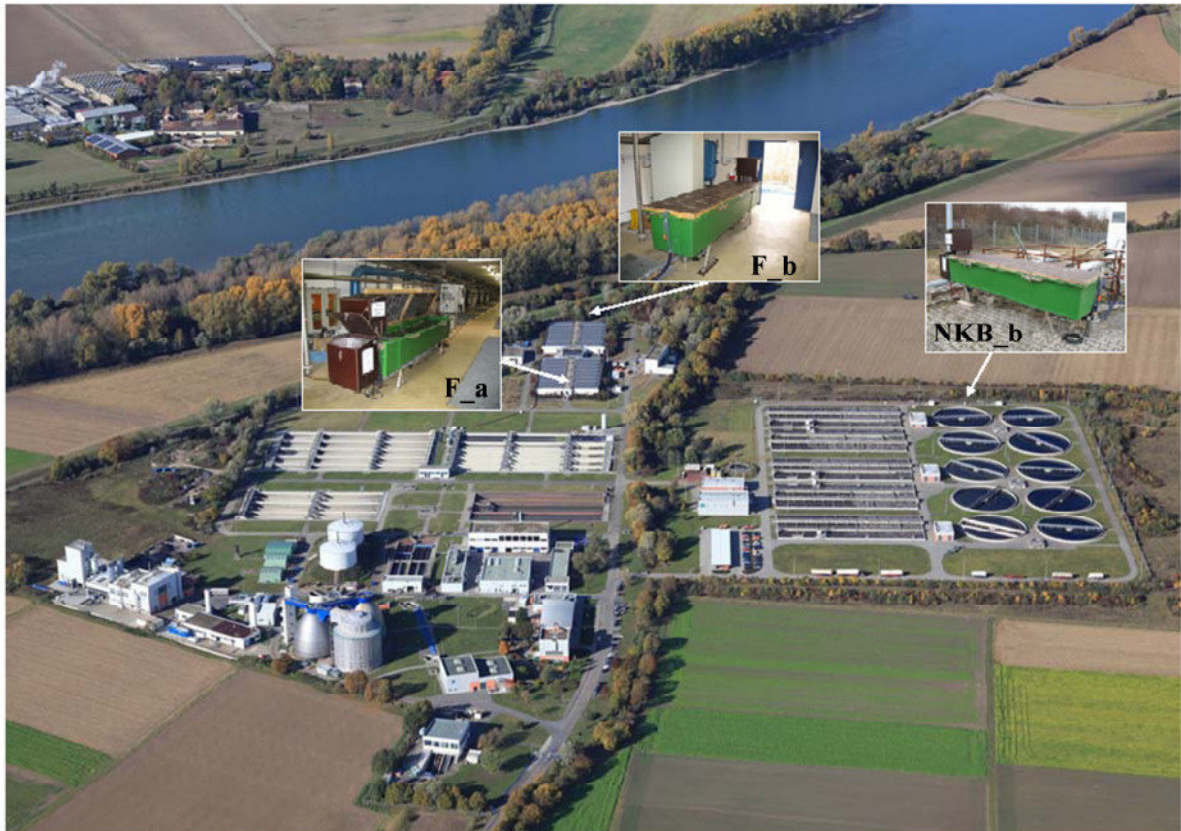


Abbildung 2: Lageplan der Probestellen auf dem Gelände des Klärwerks Mannheim



Abbildung 3: Langstromrinne zur Fischexposition mit Online-Messsonden auf dem Gelände der Kläranlage Mannheim

3. Ergebnisse

Eine 4-wöchige Exposition von männlichen Regenbogenforellen im biologisch gereinigten Abwasser des Klärwerks Mannheim (Probestelle NKB_b) führte zu einem hochsignifikanten Anstieg von VG im Blut um den Faktor 373 ($p < 0,001$). Fische, die Abwasser ausgesetzt waren, das zusätzlich filtriert wurde (Probestelle F_b), wiesen einen Anstieg von VG im Blut um den Faktor 20 auf ($p < 0,001$). Nach zusätzlicher Reinigung des Abwassers über eine Adsorptionsstufe (F_a), wurde bei den Versuchsfischen nur ein geringer Anstieg von VG um den Faktor 1,8 ermittelt ($p < 0,05$). Die Ergebnisse der VG-Messungen sind in Tabelle 1 und Abbildung 4 dargestellt.

Während des gesamten Versuchszeitraumes wurden über Online-Messsonden die chemisch-physikalischen Wasserparameter bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in den Abbildungen 5-8 graphisch dargestellt. Die Messwerte lagen generell in einem für Regenbogenforellen tolerierbaren Bereich.

Tabelle 1: Vitellogenin-Induktionsfaktoren (VG-F) und Vitellogenin (VG)-Konzentrationen im Blut männlicher Regenbogenforellen vor und nach Exposition in biologisch gereinigtem Abwasser (Probestelle NKB_b), in biologisch gereinigtem und filtriertem Abwasser (Probestelle F_b) sowie nach Reinigung über zusätzliche Adsorptionsstufe (Probestelle F_a) des Klärwerks Mannheim; durchschnittliche Körpergewichte (KG) und Körperlängen (KL) der Monitorfische

Probestelle	Fischzahl	KG (g)	KL (cm)	VG-F	VG vor Exposition (ng/ml)	VG nach Exposition (ng/ml)
Probestelle NKB-b	20	791,8 ± 180,6	42,2 ± 3,8	373	3,6 ± 2,9	1330 ± 1833 ***
Probestelle F_b	20	884,0 ± 150,4	43,3 ± 3,4	20,2	2,9 ± 2,2	59,1 ± 38,3 ***
Probestelle F_a	20	777,8 ± 116,3	41,6 ± 2,4	1,8	3,3 ± 2,1	6,1 ± 3,6 *

4. Ergebnisbewertung

Eine 4-wöchige Exposition von männlichen Regenbogenforellen in biologisch gereinigtem Abwasser des Klärwerks Mannheim führte zu einem deutlichen Anstieg des Biomarkers Vitellogenin (VG-F 373), sodass hier von einer deutlichen Belastung des Abwassers mit estrogen wirksamen Stoffen auszugehen ist. Eine zeitgleiche Exposition von Fischen in Abwasser, welches zusätzlich filtriert wurde, ergab einen deutlich geringeren Anstieg von Vitellogenin (VG-F 20). Tiere, die in Abwasser gehalten wurden, welches über eine zusätzliche Adsorptionsstufe gereinigt wurde, ließen nur noch einen minimalen Anstieg von Vitellogenin erkennen (VG-F 1,8).

Die Ergebnisse weisen auf eine relativ hohe östrogene Aktivität des biologisch gereinigten Abwassers hin. Durch Filtration wird die östrogene Aktivität deutlich gesenkt. Eine zusätzliche Reinigungsstufe (Pulveraktivkohle) führt zu einer weiteren Minimierung der hormonellen Wirkung.

In Bayern wird i.R. der Technischen Gewässeraufsicht alljährlich ein Wirkungsmonitoring an Kläranlagen und Oberflächengewässern durchgeführt. Mittlerweile wurden die Abwässer von insgesamt 42 Kläranlagen hinsichtlich östrogenen Wirkungen überprüft. Vergleicht man die aktuell ermittelten Ergebnisse mit den in Bayern vorliegenden Daten, so rangiert das Klärwerk Mannheim hinsichtlich der östrogenen Aktivität des biologisch gereinigten Abwassers auf Platz 3 der deutlich belasteten Anlagen. Die vorliegende Studie zeigt, dass eine zusätzliche Reinigung über eine Adsorptionsstufe und anschließende Filtration die östrogene Aktivität effektiv eliminiert. Für den Vorfluter Rhein ist aufgrund der Verdünnungsverhältnisse eine Gefährdung der dort lebenden Fischpopulationen durch östrogen wirksame Stoffe nicht zu besorgen. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass anhand des durchgeführten Monitorings nur Aussagen hinsichtlich einer Belastung mit östrogen wirksamen Stoffen bzw. deren Elimination möglich ist. Die Untersuchungen geben weder Hinweise auf eine Belastung des Abwassers mit anderen Spurenstoffen, wie z.B. Arzneimittel, noch auf deren potentielle Elimination durch die zusätzliche Adsorptionsstufe.

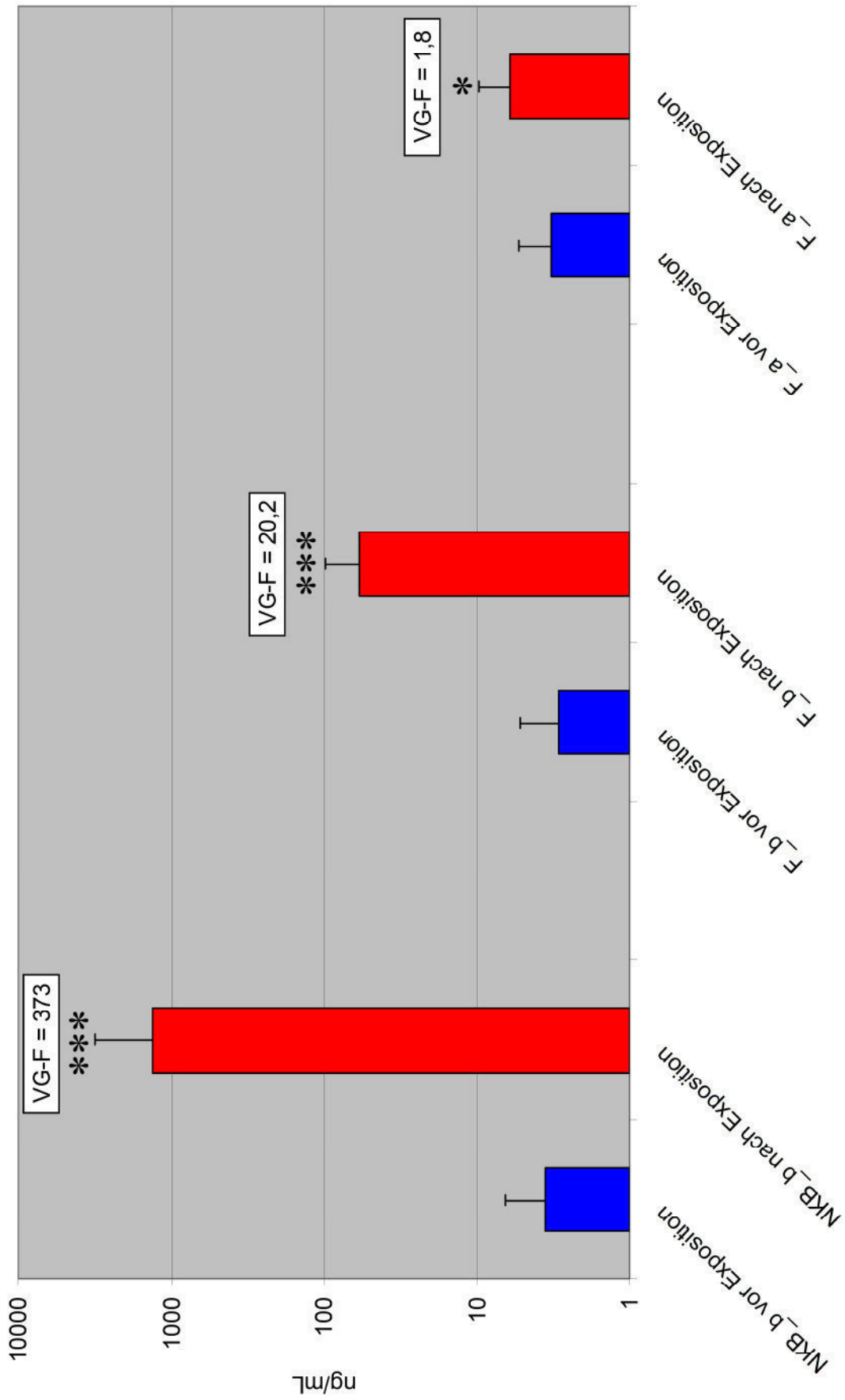


Abbildung 4: Vitellogenin-Konzentrationen (ng/ml) und Vitellogenin-Induktionsfaktoren (VG-F) bei männlichen Regenbogenforellen vor und nach 4-wöchiger Exposition in Abwasser des Klärwerkes Mannheim; biologisch gereinigtes Abwasser (Probestelle NKB_b), biologisch gereinigtes und filtriertes Abwasser (Probestelle F_b), Abwasser nach zusätzlicher Reinigung über Adsorptionsstufe (Probestelle F_a); (* : $p < 0,05$; *** : $p < 0,001$)

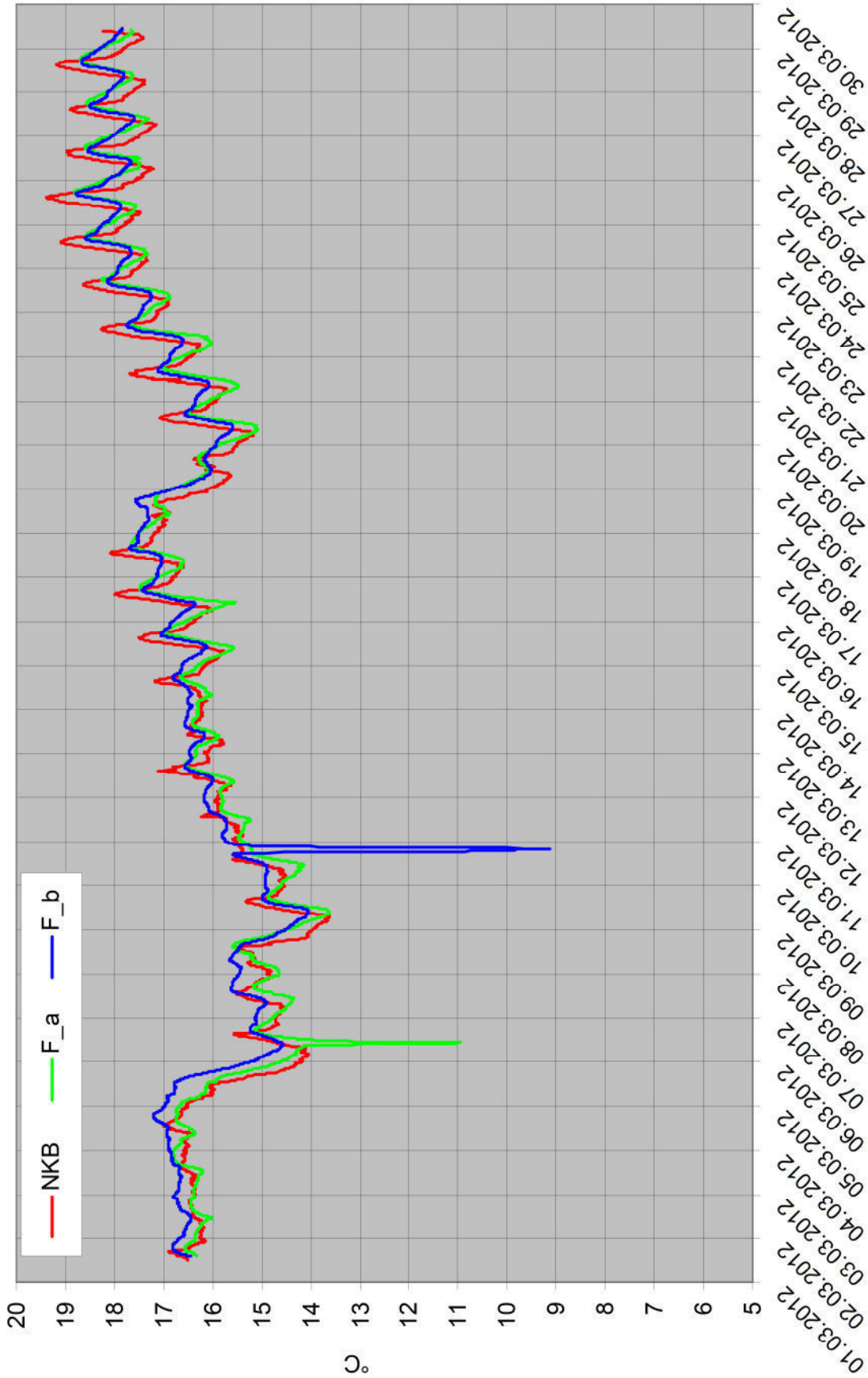


Abbildung 5: Wassertemperaturen (°C) während des Versuchszeitraumes vom 01.03.2012 bis 29.03.2012

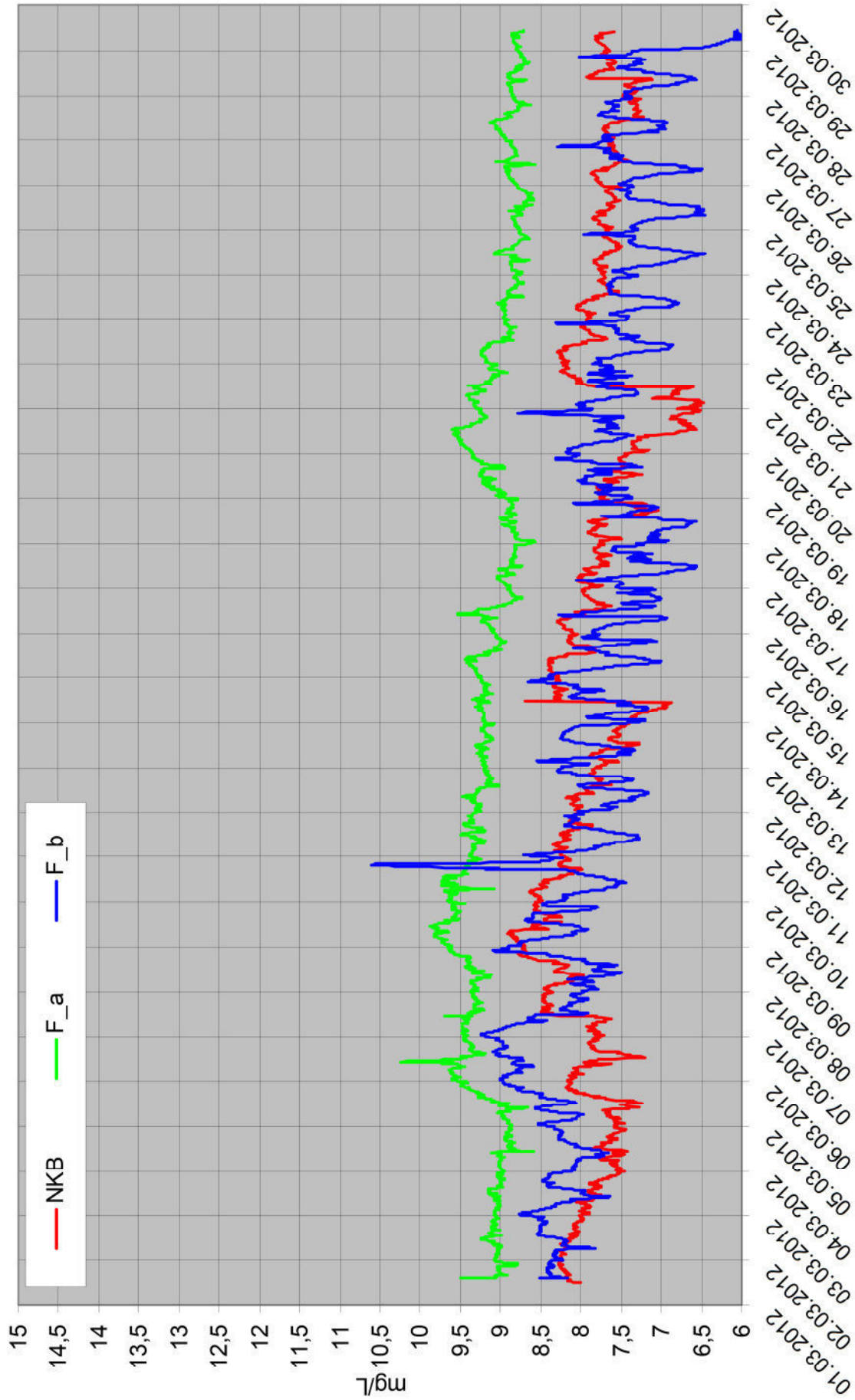


Abbildung 6: Sauerstoffgehalte (mg/L) während des Versuchszeitraumes vom 01.03.2012 bis 29.03.2012

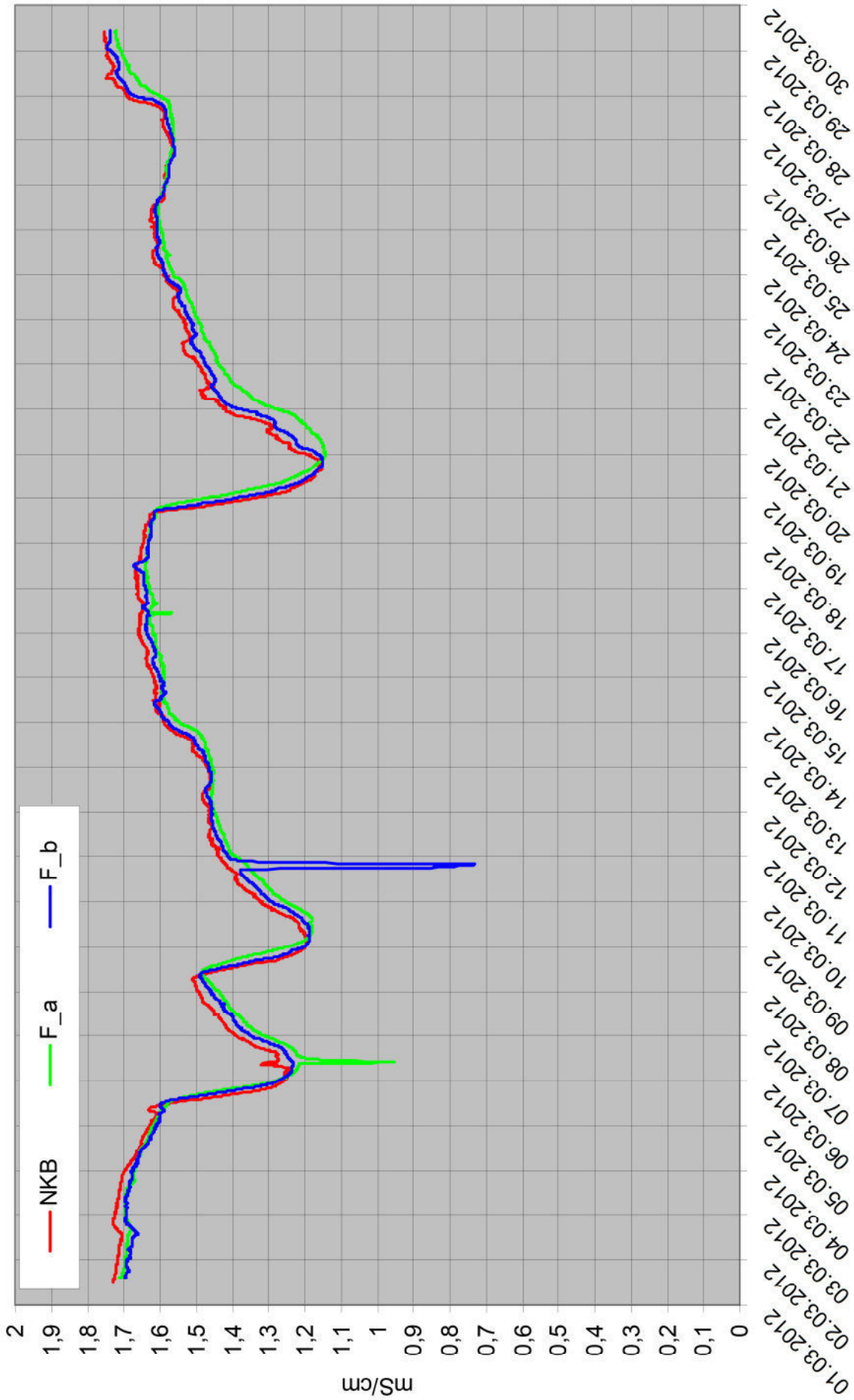


Abbildung 7: Leitfähigkeit (mS/cm) während des Versuchszeitraumes vom 01.03.2012 bis 29.03.2012

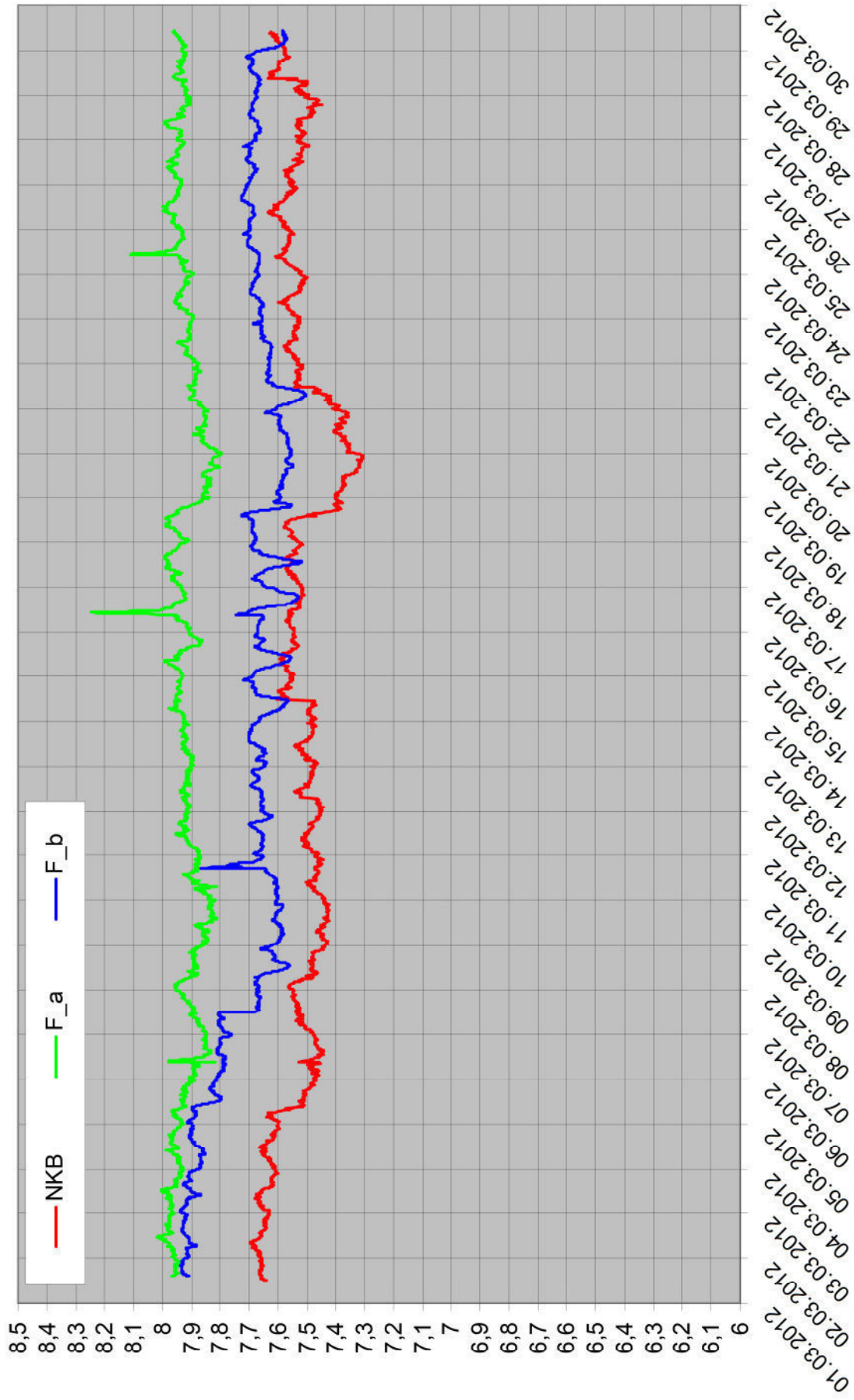


Abbildung 8: pH-Werte während des Versuchszeitraumes vom 01.03.2012 bis 29.03.2012

7 Ergebnisse der Begleitanalytik

7.1 Bestimmung der EEQ mittels E-Screen-Assay

Anhand der Messung der estrogenen Gesamtaktivität kann gezeigt werden, dass der Gehalt an hormonell wirksamen Stoffen bereits durch die zusätzliche Reinigung des Abwassers in einer „konventionellen“ Filtration verringert wird. Wie aus Abbildung 7-1 hervorgeht, beträgt die estrogene Gesamtaktivität nach biologischer Reinigung (= NKB_b) im Mittel etwa 3,5 ng/L. Nach der Filtration (= F_b) liegt sie im Mittel bei etwa 2,5 ng/L. Da die Analyse aus der homogenisierten Probe erfolgte, kann jedoch nicht geklärt werden, inwieweit diese Verringerung allein auf den Rückhalt an Partikeln im Filterbett zurückzuführen ist.

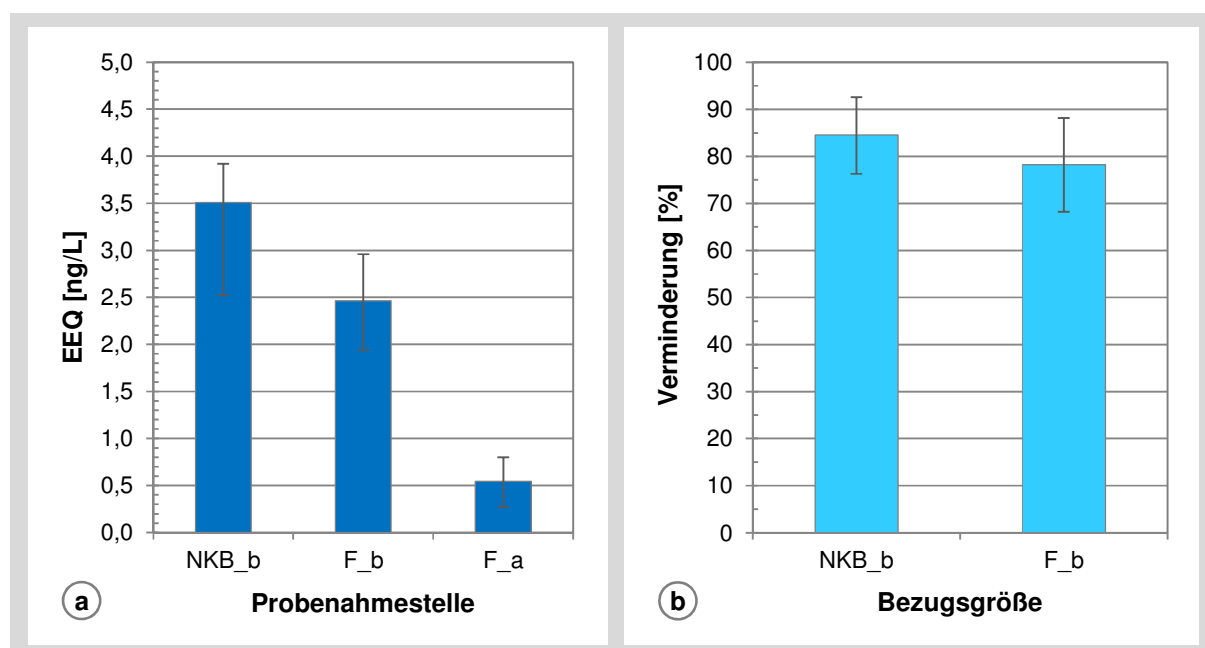


Abbildung 7-1: a) Mittlere estrogene Gesamtaktivität in den Abläufen von NKB_b, F_b und F_a mit Angabe der min-/ max-Werte (n = 7)
b) Verminderung der estrogenen Gesamtaktivität durch die eingesetzte Verfahrenstechnik mit Angabe der min-/ max-Werte (n = 7)

Durch die eingesetzte Verfahrenstechnik wird die estrogene Aktivität gegenüber biologisch behandeltem Abwasser im Mittel um über 80 % reduziert. Für das Klärwerk Mannheim beträgt die Verbesserung im Mittel etwa 80 %.

In Anlage B1 ist ein Auszug aus dem Analysenbericht des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart dargestellt. Dieser enthält u.a. eine Beschreibung des Analysenverfahrens sowie die einzelnen Messwerte der an den jeweiligen Stellen gezogenen Proben.

7.2 Bestimmung der Estrogene

Die Abwasserproben wurden jeweils auf das synthetische Estrogen 17-alpha-Ethinylestradiol sowie die natürlichen Estrogene 17-alpha-Estradiol, 17-beta-Estradiol, Estron und Estriol untersucht.

Von den fünf analysierten Hormonen konnten die vier Vertreter 17-alpha-Ethinylestradiol, 17-alpha-Estradiol, 17-beta-Estradiol und Estriol unabhängig der Probenahmestelle zu keinem Zeitpunkt der Untersuchungen oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/L nachgewiesen werden.

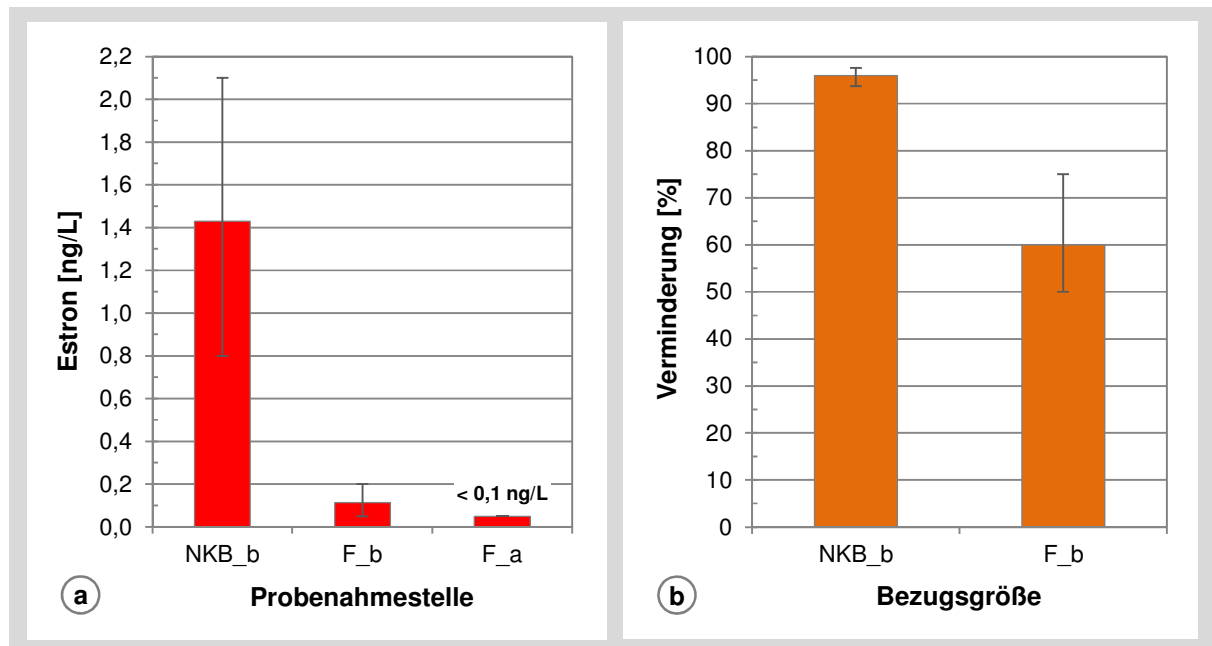


Abbildung 7-2: a) Mittlere Konzentration von Estron in den Abläufen von NKB_b, F_b und F_a mit Angabe der min-/ max-Werte ($n = 7$)
 b) Prozentuale Elimination von Estron durch die eingesetzte Verfahrenstechnik mit Angabe der min-/ max-Werte ($n = 7$ für Bezugsgröße NKB_b, $n = 5$ für Bezugsgröße F_b)

Lediglich das natürliche Hormon Estron konnte zumindest im biologisch gereinigten Abwasser (= NKB_b) an allen sieben Messtagen in „vergleichsweise“ hohen Konzentrationen bestimmt werden. Wie Abbildung 7-2 zeigt, beträgt die mittlere Konzentration etwa 1,4 ng/L. Im Ablauf der „konventionellen“ Filtration konnten bereits nur noch an fünf Messtagen Konzentrationen im Bereich bzw. knapp über der Bestimmungsgrenze von 0,1 ng/L nachgewiesen werden. Nach der Behandlung mit Aktivkohle und anschließender Filtration kann Estron im Abwasser nicht mehr analytisch quantifiziert werden.

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass die Konzentration von Estron im Abwasser bereits durch eine der biologischen Reinigungsstufe nachgeschaltete Sandfiltration in einem großen Umfang reduziert wird. Unklar ist jedoch, ob diese Reduktion allein auf den Partikelrückhalt im Filterbett zurückzuführen ist. Hierdurch bedingt beträgt die mittlere Verbesserung für das Klärwerk Mannheim durch die eingesetzte Verfahrenstechnik lediglich 60 %. Stellt die Bezugsgröße biologisch gereinigtes Abwasser dar, so vermindert sich die Konzentration von Estron im Mittel um über 90 %.

Die entsprechenden Einzel-Messwerte können Anlage B2 entnommen werden.

7.3 Bestimmung von Einzelsubstanzen mittels GC/MS-Screening

Mittels GC/MS-Screening wurden die Abwasserproben auf jeweils 54 Einzelsubstanzen untersucht, wobei es sich um Industriechemikalien, Pestizidrückstände, aromatische Kohlenwasserstoffe und Heterocyclen sowie Arzneimittelrückstände handelt.

Von besonderem Interesse sind hierbei die estrogen wirksamen Substanzen.

Die Messwerte sämtlicher analysierter Verbindungen können Anlage B3 entnommen werden.

7.3.1 Estrogen wirksame Einzelsubstanzen

In den Abwasserproben konnten die fünf estrogen wirksamen Substanzen Bisphenol A, 4-t-Octylphenol, 4-Nonylphenol, Benzophenon und Oxybenzon in nennenswerten und eindeutig bestimmbar Konzentrationen (vgl. Abbildung 7-3) nachgewiesen werden. Es handelt sich bei allen Verbindungen um Industriechemikalien.

Mögliche Einsatzbereiche von Bisphenol A sowie der Alkylphenole 4-t-Octylphenol und 4-Nonylphenol sind in Kapitel 2, Tabelle 2-1 aufgelistet. Die aromatischen Verbindungen Benzophenon und Oxybenzon werden bspw. als Fotoinitiator in UV-Härtungs-Anwendungen, wie Tinten und Beschichtungen in der Druckindustrie, verwendet. Zudem sind diese Stoffe teilweise in Produkten wie Parfums oder Seifen enthalten, um deren Duftstoffe und Farben vor der Zerstörung durch UV-Strahlung zu schützen. Insbesondere ist häufig Oxybenzon, auch als Benzophenone-3 bezeichnet, in Sonnenschutzmitteln enthalten.

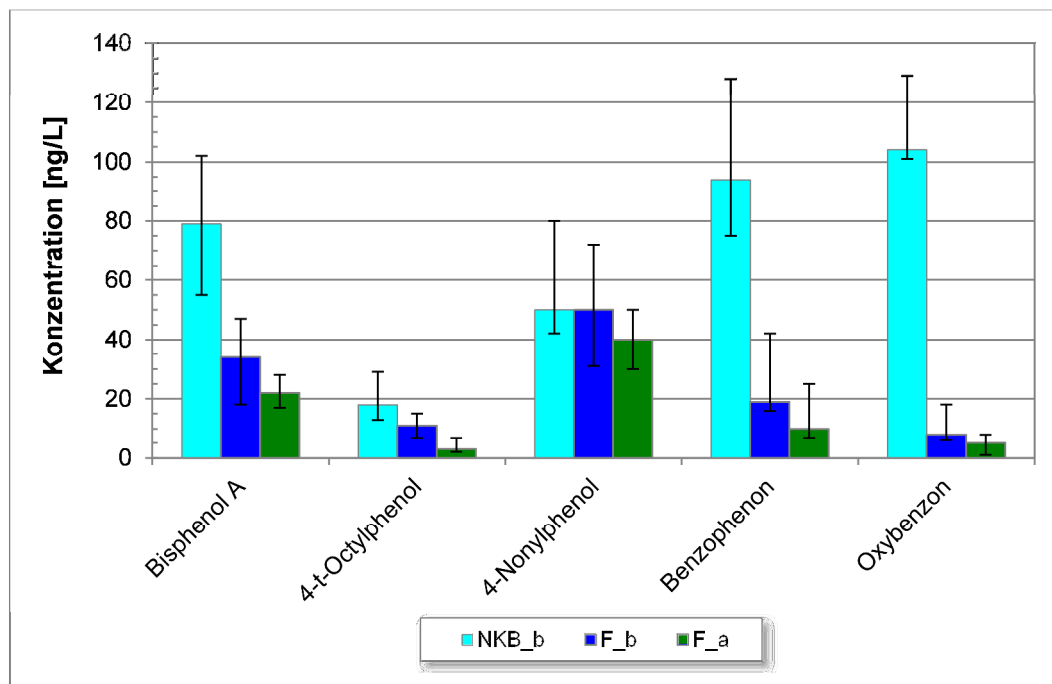


Abbildung 7-3: Konzentrationen von estrogen wirksamen Substanzen in den Abläufen von NKB_b, F_b und F_a mit Angabe der min-/ max-Werte (Medianwerte; n = 7)

Im biologisch gereinigten Abwasser liegen diese estrogen wirksamen Stoffe, je nach betrachteter Substanz, im Median in Konzentrationen zwischen 20 und 100 ng/L vor.

Durch die eingesetzte Verfahrenstechnik werden die Konzentrationen von Bisphenol A, 4-t-Octylphenol, Benzophenon und Oxybenzon im Abwasser in einem erheblichen Umfang gesenkt (vgl. Abbildung 7-4). Die Eliminationsraten betragen zwischen 70 und 95 % (Bezugsgröße = NKB_b). Für das Klärwerk Mannheim ergeben sich für diese Stoffe, im Vergleich zur heutigen Ablaufqualität, Verbesserungen im Bereich zwischen 35 und 70 %. Auffallend ist jedoch die sehr große Streubreite der jeweils erreichten Eliminationsleistungen pro betrachteter Substanz an den einzelnen sieben Messtagen.

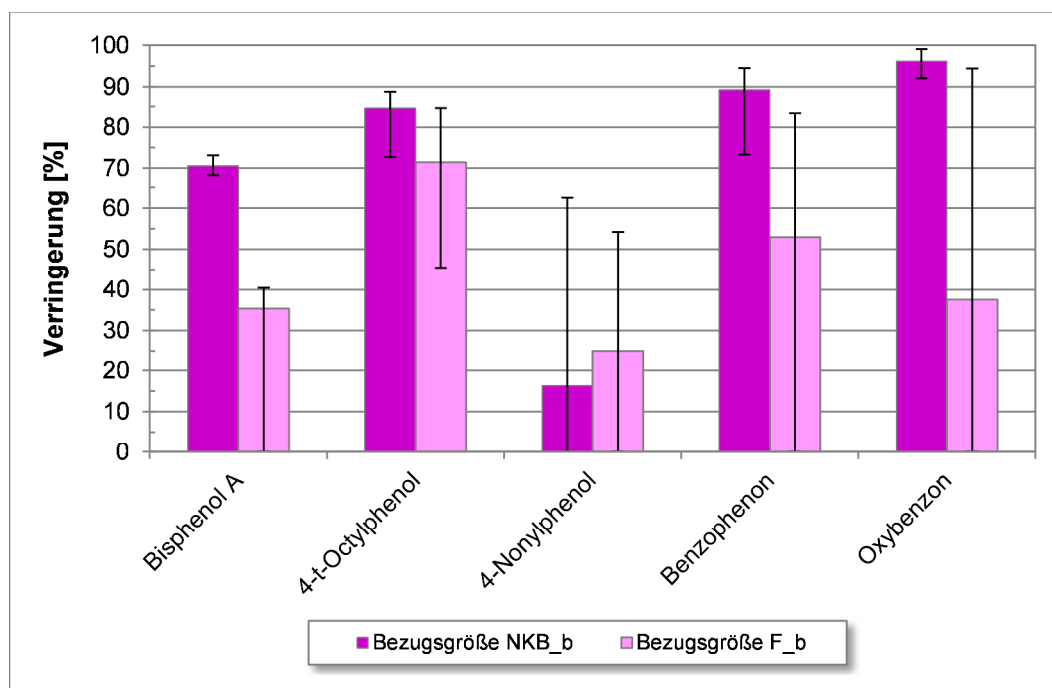


Abbildung 7-4: Prozentuale Verringerung von estrogen wirksamen Substanzen durch die eingesetzte Verfahrenstechnik mit Angabe der min-/ max-Werte (Medianwerte; $n = 7$)

4-Nonylphenol wird bei Betrachtung der Medianwerte als einzige der betrachteten Substanzen, sowohl durch die adsorptive Reinigung als auch durch die Filtration, praktisch nicht entfernt.

7.3.2 Verringerung ausgewählter Einzelsubstanzen

Da durch das GC/MS-Screening nicht nur die estrogen wirksamen Substanzen, sondern 49 weitere Verbindungen erfasst wurden, wird nachfolgend das Entnahmeverhalten für 15 ausgewählte Verbindungen dargestellt.

Es handelt sich hierbei um Vertreter aus den Substanzklassen der Pestizid- und Arzneimittelrückstände sowie der Industriechemikalien. Innerhalb der letztgenannten Gruppe können die Einzelsubstanzen wiederum folgenden „Untergruppen“ zugeordnet werden:

- künstliche Moschusduftstoffe
- Organophosphate und
- Benzotriazole

Künstliche Moschusduftstoffe werden bspw. in Wasch- und Putzmitteln, in Hautcremes, Seifen, Badezusätzen, Haarshampoos, Parfums, Raumsprays oder Räucherstäbchen eingesetzt. Sie dienen als Ersatz für natürlichen Moschus, welcher sehr teuer ist und zudem nur begrenzt zur Verfügung steht.

Organophosphate finden hauptsächlich als Flammschutzmittel und Weichmacher in Kunststoffen Verwendung. Daneben werden diese Stoffe aber auch bei der Herstellung von Pharmazeutika, Agrarchemikalien, Schmierölen und Lacken als Lösungsmittel oder als Trägermaterial für einzuarbeitende Additive gebraucht.

Substanzen aus der Gruppe der Benzotriazole werden als Korrosionsschutzmittel sowohl in Farben und Lacken als auch in Kühlflüssigkeiten, Frostschutzmitteln, Enteisungsmitteln und Geschirrspülmitteln eingesetzt. Weiterhin werden sie in der Industrie Kühlschmiermitteln der Fertigungstechnik zugegeben. In fotografischen Entwicklern dienen sie der Verminderung von Schleierbildung auf dem Film

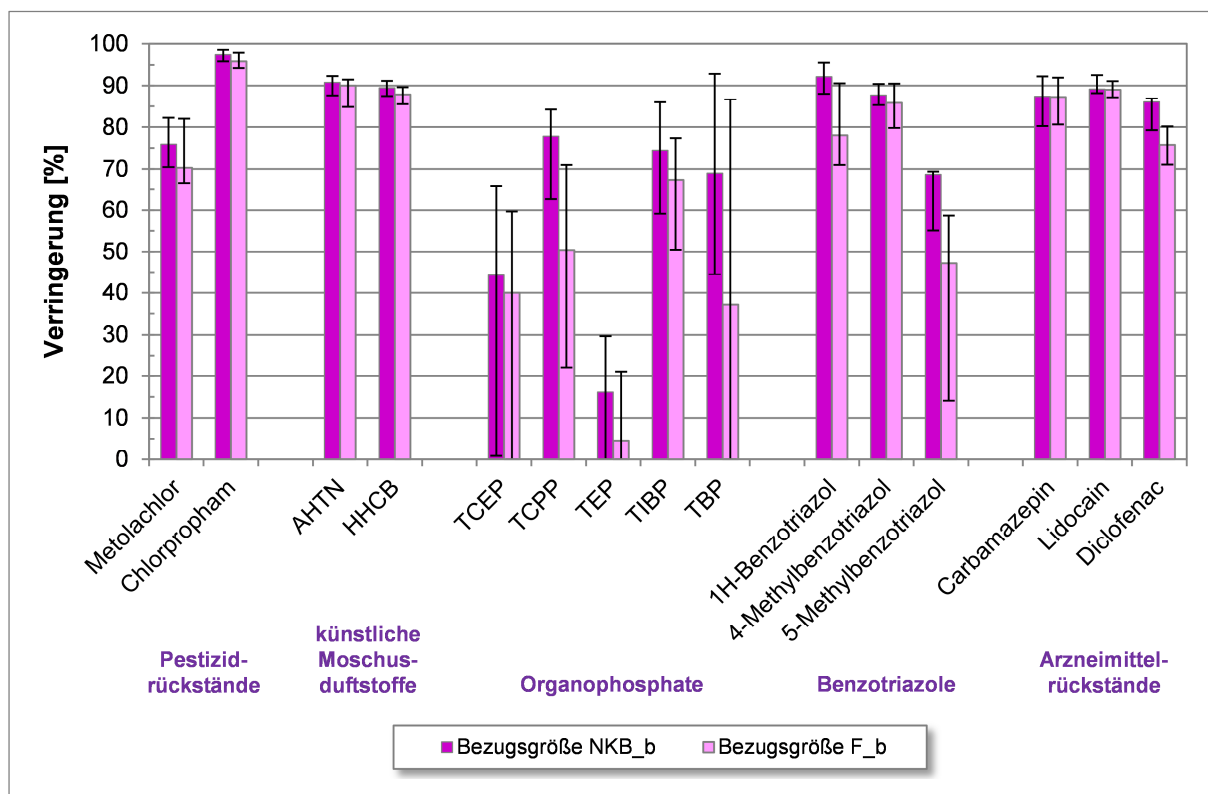


Abbildung 7-5: Prozentuale Elimination ausgewählter Einzelsubstanzen durch die eingesetzte Verfahrenstechnik mit Angabe der min-/ max-Werte (Medianwerte; n = 7)

Die in Abbildung 7-5 dargestellte Auswertung der Eliminationsleistungen zeigt, dass die Konzentrationen fast aller hier gezeigten Substanzen durch die eingesetzte Verfahrenstechnik im Median um mindestens 70 % reduziert werden. Allerdings fällt auf, dass die Organophosphate als Gruppe betrachtet die geringsten Entnahmeraten aufweisen.

Insbesondere werden die Substanzen Tris-chlorethyl-phosphat (TCEP) und Triethylphosphat (TEP) nur in einem geringen Umfang bzw. nicht entfernt. Ihre „rechnerische“ Elimination beträgt im Median etwa 45 bzw. 15 %. Für das Klärwerk Mannheim ergibt sich, in Abhängigkeit der betrachteten Verbindung, eine Verbesserung der Ablaufqualität gegenüber dem heutigen Zustand von rund 30 % bis über 90 %. Lediglich für TEP kann keine Verbesserung festgestellt werden.

8 Zusammenhang zwischen der EEQ und nachgewiesener estrogen wirksamer Einzelsubstanzen

8.1 Wirkstärken von Einzelsubstanzen im E-Screen-Assay

In Kapitel 7 wurden zunächst die Ergebnisse der durchgeführten Begleitanalytik separat für die einzelnen Messmethoden dargestellt. In diesem Kapitel wird nun versucht, einen Zusammenhang zwischen den im E-Screen-Assay gewonnenen Ergebnissen und den in der „Einzelstoff“-Analytik bestimmten Konzentrationen estrogen wirksamer Industriechemikalien bzw. natürlicher Estrogene herzustellen.

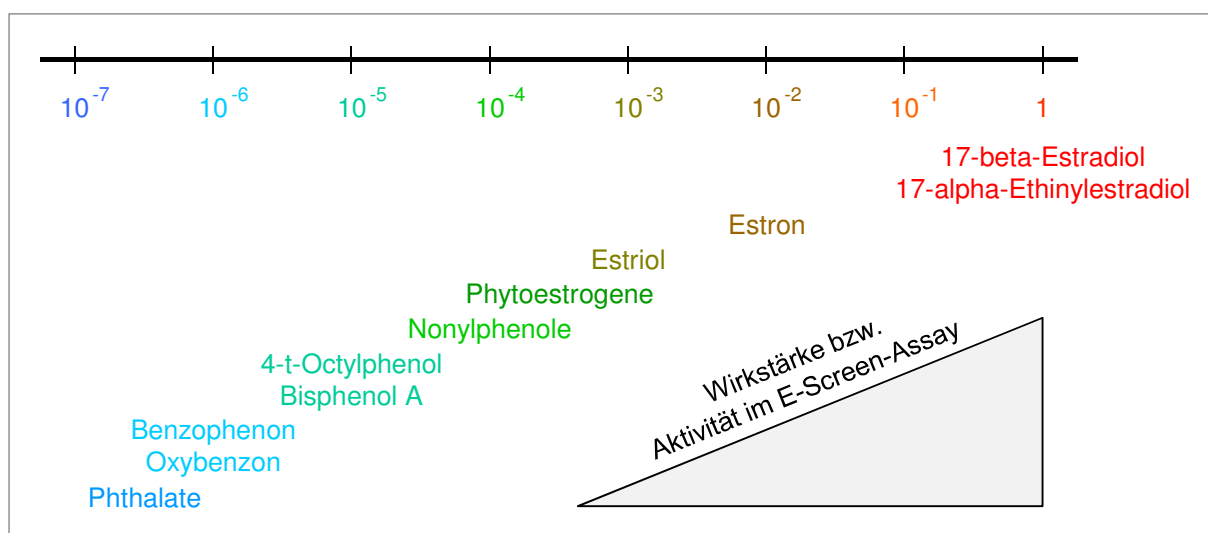


Abbildung 8-1: Relative Wirkstärken verschiedener estrogen wirksamer Substanzen in Bezug auf 17-beta-Estradiol [8]

Für die Wirkung hormonell aktiver Stoffe im E-Screen-Assay ist nicht nur deren Konzentration von Bedeutung, sondern auch das Vermögen sich an den Estrogenrezeptor binden zu können. Diese „Wirkstärke“ ist für verschiedene Stoffe unterschiedlich stark ausgeprägt und in Abbildung 8-1 als relative Wirkstärke in Bezug auf 17-beta-Estradiol dargestellt. Es wird ersichtlich, dass bspw. die estrogene Potenz des natürlichen Hormons Estron etwa um den Faktor 10^2 und die der Industriechemikalien sogar um den Faktor 10^4 bis 10^7 unter der Aktivität von 17-beta-Estradiol liegt. Dies bedeutet, dass eine estrogen Gesamtaktivität von 1 ng/L durch 100 ng/L Estron, 10.000 ng/L Nonylphenole oder 100.000 ng/L Bisphenol A verursacht werden kann.

8.2 Vergleich zwischen berechneter und gemessener EEQ

Durch die Multiplikation der Konzentrationen einzelner Substanzen mit ihrer zugehörigen Wirkstärke und der anschließenden Summenbildung kann somit der Versuch unternommen

werden, die EEQ einer Abwasserprobe nicht nur durch den E-Screen-Assay sondern näherungsweise auch rechnerisch zu bestimmen.

Mit Hilfe der Einzelstoffanalytik konnten zwar sechs estrogen wirksame Substanzen identifiziert werden, jedoch zeigt der Vergleich in Abbildung 8-2 zwischen der aus dem Biotest resultierenden EEQ und der berechneten EEQ, dass nur ein verschwindend geringer Anteil der estrogenen Gesamtaktivität durch diese sechs Substanzen hervorgerufen wird. Die graphische Darstellung bezieht sich dabei exemplarisch auf die Abwasserproben des Ablaufs der biologischen Reinigungsstufe (= NKB_b). In Anlage C sind zusätzlich die tabellarischen Auswertungen des Vergleichs für alle drei Probenahmestellen aufgeführt.

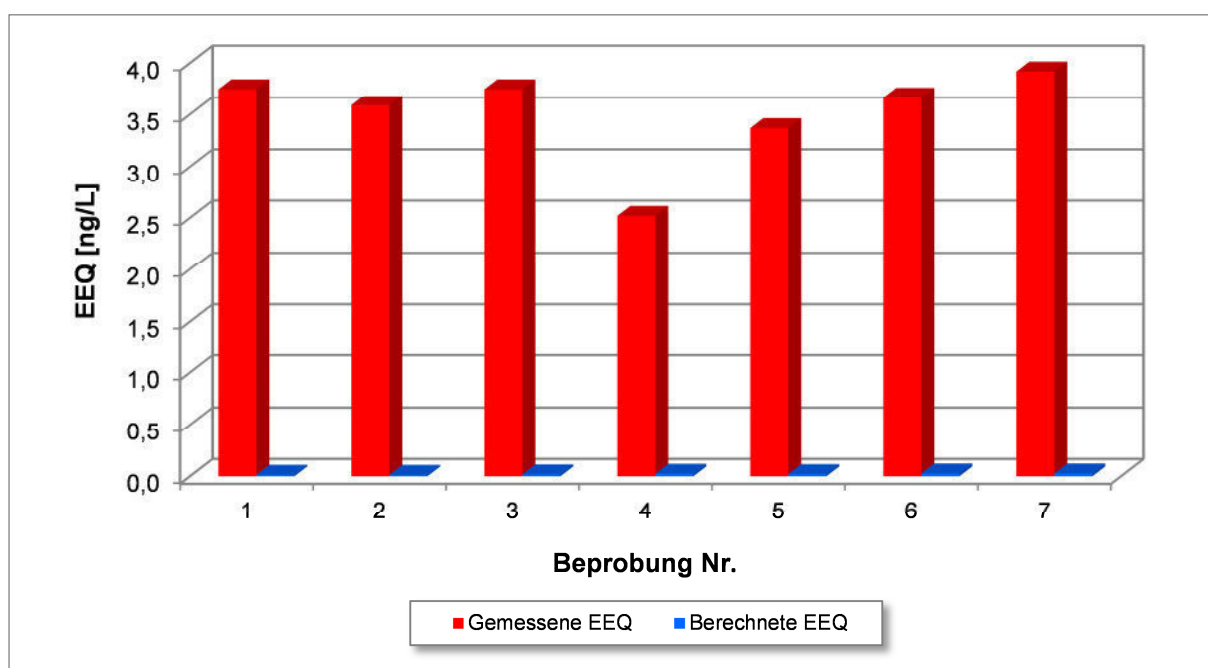


Abbildung 8-2: Vergleich zwischen gemessener und berechneter EEQ für die Probenahmestelle NKB_b

Diese Differenz resultiert möglicherweise aus den relativ hohen Bestimmungsgrenzen der chemischen Analytik (bedingt durch die Matrixbelastung) bzw. aus ihrem begrenzten Messumfang. Mit dem E-Screen-Assay wird die estrogen Wirkung sämtlicher in der Probe enthaltener Substanzen ermittelt, d.h. es werden auch Substanzen erfasst, die nicht im chemischen Monitoring enthalten waren.

Soll der durch die eingesetzte Verfahrenstechnik resultierende prozentuale Rückgang der estrogenen Gesamtaktivität gegenüber rein biologisch gereinigtem Abwasser bestimmt werden, können dieser Berechnung entweder die gemessenen oder die berechneten EEQs zugrunde gelegt werden. Es ergibt sich im Median mit rund 86 % (gemessene EEQ) bzw. 79 % (berechnete EEQ) in etwa dieselbe prozentuale Verringerung (vgl. Abbildung 8-3). Eine deutliche Differenz ergibt sich jedoch bei der expliziten Betrachtung der Verbesserung für das Klärwerk Mannheim: Gegenüber der heutigen Ablaufqualität würde sich das endokrine Potential, bei einer Berechnung der Verbesserung anhand der berechneten EEQs, im Median nur um etwa 35 % reduzieren lassen. Anhand des E-Screen-Assays konnte jedoch eine Verbesserung im Median von knapp 80 % nachgewiesen werden.

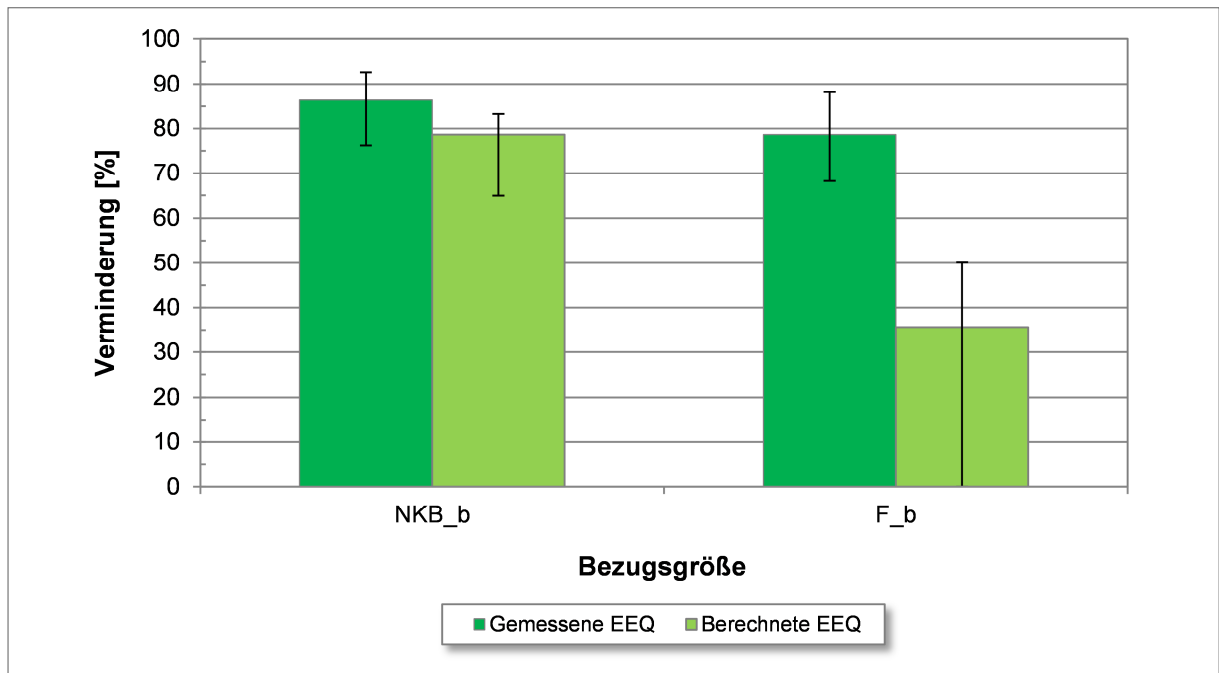


Abbildung 8-3: Rückgang des endokrinen Potentials durch die eingesetzte Verfahrenstechnik: Auswertung anhand gemessener und berechneter EEQ mit Angabe der min-/ max-Werte (Medianwerte, n = 7)

9 Fazit

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch die zusätzliche Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser mit Pulveraktivkohle und der anschließenden Filtration über einen Sandfilter die estrogenen Aktivität von Abwasser signifikant reduziert wird. Diese Verbesserung lässt sich sowohl anhand eines aktiven Fischmonitorings, d.h. *in vivo*, als auch im E-Screen-Assay, einem *in vitro*-Testsystem, nachweisen. Die EEQ wurde im Mittel um etwa 85 % gesenkt.

Es ist allerdings zu beachten, dass das Fischmonitoring über einen Zeitraum von vier Wochen erfolgte, so dass der in den männlichen Fischen gebildete Biomarker Vitellogenin quasi einen Summenparameter darstellt, welcher die estrogenen Belastung des Abwassers über den gesamten Zeitraum integriert. Somit werden auch evtl. auftretende Belastungsspitzen mit erfasst. Hingegen wurde der E-Screen-Assay lediglich an sieben ausgewählten Tagen durchgeführt, so dass dieser nur eine Aussage zur jeweils am entsprechenden Tag vorliegenden Belastung erlaubt. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Ergebnissen beider Testmethoden kann daher nicht hergestellt werden.

Die parallel zum E-Screen-Assay durchgeführten „Einzelstoffmessungen“, d.h. die Bestimmung von Estrogenen und estrogen wirksamen Substanzen haben gezeigt, dass die im Abwasser auftretenden estrogenen Effekte nicht anhand dieser chemisch bestimmten Konzentrationen erklärt werden können. Demnach würden die nachgewiesenen Stoffe, das natürliche Hormon Estron sowie die fünf estrogen wirkenden Industriechemikalien Bisphenol A, 4-t-Octylphenol, 4-Nonylphenol, Benzophenon und Oxybenzon, lediglich einen Anteil von weniger als 2 % bzw. in den meisten Fällen sogar weniger als 1 % an der im Biotest ermittelten EEQ darstellen. Die Ursache für diese Differenz kann zum einen in der instrumentellen Analytik und der zugehörigen Methodik vermutet werden, welche sich in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen unter Vorhandensein einer nicht unerheblichen Matrixbelastung bewegt, zum anderen sind im Abwasser möglicherweise noch weitere, bislang unbekannte estrogen wirksame Substanzen enthalten, die zwar im E-Screen-Assay eine Wirkung hervorrufen, aber analytisch nicht nachgewiesen werden können.

Die „Einzelstoffmessungen“ zeigen darüber hinaus, dass die Konzentrationen von Estron, Bisphenol A, 4-t-Octylphenol, Benzophenon und Oxybenzon durch den Einsatz von Pulveraktivkohle ebenfalls in einem großen Umfang gesenkt werden. Gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser beträgt die Reduktion in Abhängigkeit der betrachteten Substanz im Median zwischen 70 und 95 %. Die Substanz 4-Nonylphenol lässt sich sowohl durch Aktivkohle als auch durch eine konventionelle Filtration kaum aus dem Abwasser entfernen.

Das Klärwerk Mannheim betreffend haben die Untersuchungen gezeigt, dass einzelne Substanzen bereits durch den Betrieb einer konventionellen Sandfiltration in einem deutlichen Umfang aus dem Abwasser eliminiert werden. Bspw. wird die Konzentration der Industriechemikalie Benzophenon allein durch die Filtration im Median um 80 % gesenkt.

Solch hohe Entnahmeraten durch die Filtration spiegeln sich demnach in einer entsprechend geringeren Verbesserung der Ablaufqualität bei einer zusätzlichen Behandlung des Abwassers mit Aktivkohle gegenüber dem heutigen Zustand wider. Für Benzophenon beträgt diese im Median lediglich etwa 53 % aufgrund der hohen Entnahme durch die Filtration. Die estrogenen Gesamtaktivität des Abwassers wird aus Sicht des Klärwerks Mannheim gegenüber dem heutigen Ablauf im Mittel um knapp 80 % reduziert.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sowohl die Ergebnisse des Fischmonitorings als auch die Ergebnisse des E-Screen-Assays eine ähnliche Aussage erlauben. Mit beiden Testmethoden kann der signifikante Rückgang der estrogenen Aktivität von Abwasser durch den Einsatz von Pulveraktivkohle belegt werden.

Obwohl mit dem E-Screen-Assay, bedingt durch die Art der Probenahme (hier: 24 h-Mischproben), nicht unbedingt Belastungsspitzen erfasst werden, stellt er eine vergleichsweise kostengünstige, ganzjährig durchführbare und von der Untersuchungsdauer zeitlich sehr begrenzte Alternative zum 4-wöchigen Fischmonitoring dar. Daher kann für zukünftige Nachweise der estrogenen Wirkung des Abwassers die Durchführung des E-Screen-Assays als ausreichend betrachtet werden.

Da die estrogenen Effekte nicht mit den vorliegenden Konzentrationen an estrogen wirkenden und bislang eindeutig bestimmbar Substanzen erklärbar sind, scheint eine Einzelstoffanalyse nur in Ausnahmefällen sinnvoll.

Stuttgart, 22. Oktober 2012

Dipl.-Ing. (FH) A. Röbler

Prof. Dr.-Ing. H. Kapp

10 Literaturverzeichnis

- [1] **Metzger, S.:**
Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Dissertation an der TU Berlin, Oldenbourg-Industrieverlag, München (2010).
- [2] **Röbler, A.:**
Betriebsbedingungen und Leistung einer Sandfilteranlage nach Aktivkohlebehandlung von Abwasser. Diplomarbeit am Institut für GEO und UMWELT der Hochschule Biberach (2007).
- [3] **Bayerisches Landesamt für Umwelt:**
UmweltWissen: „Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung“ (2005). URL: http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_25_hormonell_wirksame_umweltchemikalien.pdf (abgerufen am 30. Juli 2012).
- [4] **Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:**
Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt – Literaturrecherche (2000). URL: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/36903/?shop=true&shopView=9162> (abgerufen am 30. Juli 2012).
- [5] **Umweltbundesamt:**
Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Teil II: Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken - Belastungen, Auswirkungen, Minderungsstrategien - (2001). URL: <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2530.pdf> (abgerufen am 01. August 2012).
- [6] **Metzger, J.:**
Aktivkohle zur Entnahme endokrin wirksamer Substanzen. Vortrag bei der Fachtagung „Aktivkohle zur besseren Abwasserreinigung“ am 26.06.2007 in Ulm, veranstaltet vom DWA Landesverband Baden-Württemberg. Veröffentlicht in den Tagungsunterlagen.
- [7] **Metzger, S.:**
Verbesserung der Abwasserreinigung im Klärwerk Mannheim durch den Betrieb einer Adsorptionsstufe. Vortrag bei der Fachtagung „Aktivkohle im Klärwerksbetrieb“ am 05./06.07.2012 in Sindelfingen, veranstaltet vom Kompetenzzentrum Spurenstoffe (KomS) Baden-Württemberg. Veröffentlicht in den Tagungsunterlagen.
- [8] **Kuch, B.:**
Betreff: AW: Analysenergebnisse Mannheim. Persönliche Email, 7. August 2012.

11 Anlagenverzeichnis

A	Stoffe mit hormoneller Wirkung	41
B	Ergebnisse der begleitenden Analytik	42
	B1 Bestimmung der estrogenen Gesamtaktivität	42
	B2 Bestimmung der Estrogene	43
	B3 Bestimmung von Einzelsubstanzen mittels GC/MS-Screening.....	45
C	Vergleich zwischen berechneter und gemessener EEQ.....	50

Anlage A

Stoffe mit hormoneller Wirkung [3]

Stoffgruppe
<p>Pflanzenschutzmittel</p> <p>Herbizide: Atrazin, Alachlor, Amitrol, Metrobuzin, Nitrofen, Trifluralin, Triazine</p> <p>Fungizide: Benomyl, Carbendazin, Hexachlorbenzol, Mancozeb, Maneb, Metiram-Komplex, Tributylzinn, Zineb, Ziram</p> <p>Insektizide: Aldrin, DDT, DDD, DDE, Dieldrin, α-Endosulfan, β-Endosulfan, Heptachlor, β-HCH, Lindan, Kepon, Methoxychlor, Phosmet, Toxaphen, Carbaryl, Chlordan, H-Epoxide, Malathion, Methomyl, Oxychlordan, Mirex, Parathion, synthetische Pyrethroide, Transnonachlor</p> <p>Weitere Verbindungen: Akarizide (Dicofol), Nematizide (Aldicarp, Dibromchlorpropan), Chinalphos, 2,4-Dichlorphenol, Organophosphate</p>
<p>Industriechemikalien</p> <p>Schwermetalle: Cd, Pb, Hg</p> <p>Chlororganische Verbindungen: PCB, PBB, PCDD, PCDF, PCP, Dibenzodioxine, Dibenzofurane, DDT, polychlorierte Hydroxybiphenyle</p> <p>Alkylphenole: 4-Nonylphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenoxyacetat, 4-Nonylphenoxydiethoxylat, Alkylphenoethoxylate und Abbauprodukte</p> <p>Phthalate: Butylbenzylphthalat, Di-n-butylphthalat</p> <p>Aromatische Verbindungen: Benzophenon, p-Hydroxyacetophenon, p-Hydroxybenzoesäure, Butylbenzol, t-Butylhydroxyanisol, Nitrotoluol, Phenolrot, 3,4-Dichloranilin, Styrol</p> <p>Weitere Verbindungen: Bisphenol A, Bisphenol α-Demethacrylat, Organozinnverbindungen, Bis-(2-ethylhexyl)adiapat (DEHA)</p>
<p>Östrogene</p> <p>Synthetische Östrogene: DES, 17-α-Ethinylestradiol, 17-β-Ethinylestradiol, Ethinylestradiol, 17β-Östradiol-17-acetat, 17β-Östradiol-3-benzoat, Östradiol-17-valerat, Mestranol, Hexestrol</p> <p>Natürliche Östrogene: 17α-Östradiol, 17β-Östradiol, Östron, Östriol</p> <p>Phytoöstrogene: Isoflavone (Daidzein, Genistein), Lignane (Enterolacton, Enterodiol), Coumestrol, Campesterol, Equol, Butin, Citral, Formononetin, Luteolin, Naringenin, Panoferol, Quercetin, Tetrahydrocannabinol, Indolcarbinole, resorcyclische Laktone, β-Sitosterol, β-Sitosteron, Ergosterin, Stigmasterin</p>
<p>Androgene, Gestagene</p> <p>4-Androsten-3,17-dion, cis-Androsteron, trans(epi)-Androsteron, 3β-Hydroxy-5β-androstan-17-on, trans-Dehydroandrosteron, 3α-Hydroxy-5β-androstan-17-on, Testosteron, 17α-Methyltestosteron, 20α-Hydroxy-4-pregnen-3-on, Pregnenolon, Progesteron, 11α-Hydroxyprogesteron, Norethisteron</p>
<p>Antiöstrogene</p> <p>Indol-3-carbinol (Naturstoff), Indol[3,2-β]carbazol (Naturstoff), PCB (koplanare Kongenere), PAK, Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD, PCDF)</p>
<p>Arzneimittel</p> <p>Diethylstilbestrol, Ethinylestradiol, Östradiol, Tamoxifen</p>
<p>Sonstige</p> <p>Mycotoxine: Zearalenon, α- und β-Zearalenon, Cholesterin</p>

S.42 – S.51 sind in dieser Version
des Berichts nicht enthalten

12 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Al	Aluminium	
c	Konzentration	mg/L, µg/L, ng/L
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	mg/L
DOC	gelöster organisch gebundener Kohlenstoff	mg/L
EEQ	Estradioläquivalentkonzentration	ng/L
F	Filtration	
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	
LfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt	
mf	membranfiltriert; Porengröße 0,45 µm	
NKB	Nachklärbecken	
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	
SB	Sedimentationsbecken	