Klaus Kümmerer

Neuartige Spurenstoffe im Wasser

Emerging contaminants in waters

Überall in unserem täglichen Leben werden Chemikalien wie z.B. Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Kontrastmittel, Farbstoffe, Pestizide, Lacke, Waschmittel etc. verwendet. Sie leisten einen wertvollen Beitrag zu unserer Gesundheit und unserem Lebensstandard. Allerdings stellen sie für die Umwelt häufig eine Belastung dar. Zwar konnten unbeabsichtigte Emissionen durch Abfälle und Abwässer aus der industriellen Produktion in den letzten Jahrzehnten durch vielerlei Maßnahmen drastisch reduziert werden. Dennoch gelangen die Produkte allein durch ihre bestimmungsgemäße Anwendung in die aquatische Umwelt und sind heutzutage die Hauptemission der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Sie stellen ein zunehmendes Risiko für die Wasserqualität dar. Der Beitrag erläutert, welche Stoffe der Begriff „neuartige Spurenstoffe" zusammenfasst und welche Problematik diese Spurenstoffe für die Wasserqualität und für ein nachhaltiges Wassermanagement mit sich bringen. Beispielhaft werden einige Vertreter der Spurenstoffe näher beschrieben.

Schlagwörter: Abwasserreinigung, Emissionen, neuartige Spurenstoffe, Wasserqualität

Products of the chemical and pharmaceutical industries are omnipresent in our everyday life for example as drugs, disinfectants, contrast media, dyes, pesticides, paints, laundry detergents, etc. They make valuable contributions to our health and high living standard. However, their use is often associated with pollution of the environment. While accidental emissions of wastes and wastewater from industrial production have been drastically reduced by various measures in the last few decades, these products end up in the aquatic environment even after appropriate use. Nowadays the products themselves are the main source of environmental pollution from the chemical and pharmaceutical industries. They represent an increasing risk for water quality. The paper describes which substances are summarized by the term "emerging contaminants". Furthermore it discusses the threats to water quality and to future sustainable water management in view of their presence in the aquatic environment. Some examples of emerging contaminants are briefly described.

Keywords: Emerging contaminants, emissions, wastewater treatment, water quality

1 Einleitung

Die Geschichte der chemischen und pharmazeutischen Industrie und Wissenschaft über die letzten 150 Jahre ist eine beeindruckende Erfolgsgeschichte. Überall in unserem täglichen Leben verwenden wir Chemikalien wie z.B. Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Kontrastmittel, Farbstoffe, Pestizide, Lacke, Waschmittel etc. Sie leisten einen wertvollen Beitrag zu unserer Gesundheit und unserem Lebensstandard. Waren in den früheren Jahren die unbeabsichtigten Emissionen durch Abfälle und Abwässer aus der Produktion der Schwerpunkt der Umweltbelastung aus diesem Industriesektor, so hat sich in den vergangenen Jahren gezeigt, dass nicht zuletzt aufgrund einer Vielzahl erfolgreicher Maßnahmen diese Emissionen drastisch reduziert werden konnten. Zwischenzeitlich haben wir gesehen, dass es nicht mehr diese unbeabsichtigten Emissionen sind, die die Umwelt belasten, sondern die Produkte selbst, die bestimmungsgemäß infolge ihrer Anwendung auch in die aquatische Umwelt gelangen. Dabei ist auch zu beachten, dass nicht zuletzt infolge des Wachstums der Weltbevölkerung und des zu erwartenden Klimawandels der Druck auf die Wasserressourcen in der Zukunft zunehmen wird. Bisher wurde dieser Druck vor allen Dingen unter dem Aspekt der Wassermenge betrachtet. Jetzt zeichnet sich mehr und mehr ab, dass auch der Aspekt der Qualität eine zunehmende Rolle spielt. Dies betrifft nicht nur unsere Breiten, sondern ist weltweit von Bedeutung, wenn auch aus unterschiedlichen Gründen. In unseren Breiten ist zwar in weiten Bereichen nach wie vor eine ausreichende Menge an Wasser vorhanden. Das zum Teil in sehr hoher Qualität benötigte Wasser, wie z.B. das Trinkwasser oder Prozesswasser in entsprechenden Industriezweigen, ist jedoch zunehmend in seiner Qualität bedroht u.a. durch die sog. Spurenstoffe. In anderen Regionen kommt hinzu, dass aufgrund der Wasserknappheit Wasser zunehmend für Bewässerung eingesetzt wird oder ein Wasserrecycling bzw. „water reuse", also eine Wieder- und Weiterverwendung von Wasser, stattfindet. Zum Teil geschieht dies, ohne dass das Wasser vorher gründlich gereinigt wird bzw. werden kann, da oft die technischen und ökonomischen Voraussetzungen dafür fehlen. Zusammenfassend kann man sagen, dass die in den letzten Jahren in Erscheinung getretene Problematik der Spurenstoffe im aquatischen Wassernutzungskreislauf zunehmend eine Hürde für ein nachhaltiges Wassermanagement darstellt.

2 Spurenstoffe – Emerging Contaminants

Typisch für die Spurenstoffe ist, dass sie in einem niedrigen Konzentrationsbereich (µg/L oder darunter) in der aquatischen Umwelt vorkommen. Nicht zuletzt deshalb sind sie auch erst in den letzten Jahren mehr in den Vordergrund getreten, da vorher nur wenige geeignete und verlässliche Analyseverfahren für ihren Nachweis zur Verfügung standen. Häufig, wenn auch nicht immer, handelt es sich bei diesen Stoffen um polare organische Stoffe, so dass die LC (Flüssigchromatographie) gekoppelt mit spezifischer Detektion wie beispielsweise Massenspektrometrie (LC-MS und LC-MS/MS) zu einem eindeutigen und sicheren Nachweis notwendig ist. Typische Vertreter solcher organischer Stoffe sind Arzneimittelwirkstoffe, Desinfektionsmittel, Kontrastmedien aus dem medizinischen Bereich aber auch Inhaltsstoffe von Produkten, die wir täglich nutzen, wie beispielsweise Shampoos, Wasch- und Reinigungsmittel, Pflanzenschutzmittel, Farbstoffe, Anstriche, Konservierungsstoffe etc., um nur einige zu nennen. Zu den Spurenstoffen zählen aber auch die sog. „Hilfsstoffe" komplexer Produkte. In Pflanzenbehandlungsmitteln kommen beispielsweise neben den eigentlichen Wirkstoffen Hilfsstoffe vor, die die Stabilität des Wirkstoffs oder seine Aufnahme in die Pflanze verbessern. Bei Kunststoffen ist an Weich-

macher zu denken. Unbeabsichtigte Nebenprodukte der Verbrennung gehören ebenfalls zu den Spurenstoffen.

Die aquatische Umwelt ist von einer Vielzahl von organischen Stoffen im Spurenbereich verunreinigt, die aus städtischen, industriellen und landwirtschaftlichen Aktivitäten stammen (FATTA-KASSINOS et al. 2010). Viele von ihnen wurden bisher noch gar nicht nachgewiesen, sind aber aufgrund der Anwendung bestimmter Produkte (z.B. Fassadenanstriche) oder bestimmter Prozesse (z.B. Verbrennungsprozesse, Verkehr) zu erwarten. Ihre Gegenwart im unteren µg/L-Bereich in der aquatischen Umwelt wurde mit der Verbesserung der analytischen Methoden evident (REEMTSMA & JEKEL 2006, BARCELÓ & PETROVIC 2008, KÜMMERER 2008). Aufgrund der verbesserten und breiteren Verfügbarkeit von LC-MS, LC-MS/MS-Methoden ist insbesondere der Nachweis polarer Verbindungen sehr viel besser und häufiger möglich, so dass immer neue Verbindungen quasi als „Schadstoff des Monats" in den Fokus gelangen. Daher werden solche Verbindungen im englischen Sprachgebrauch auch als „emerging contaminants", also „neu auftauchende Verunreinigungen" bezeichnet. Dies bedeutet jedoch nicht, dass diese Verbindungen ganz generell erst kürzlich in die Umwelt eingetragen oder nicht schon früher einmal nachgewiesen wurden. Sie werden als neuartig empfunden, weil älteren Publikationen keine Beachtung geschenkt wurde, die Medien gerade kein Interesse dafür hatten oder weil Autoren, die sich mit diesen Verbindungen beschäftigen, ältere Literatur nicht geprüft haben oder sich mit den Worten „emerging" oder „neu" in der Überschrift eine interessantere Publikation erhofften. Viele der Stoffe wurden in der Vergangenheit auch deshalb nicht gefunden, weil eben nicht explizit nach ihnen gesucht wurde. Das Wissen über die Wirkung dieser Stoffe ist zum Teil nur sehr gering. Nicht zuletzt aufgrund ihrer Vielzahl wird es auch in Zukunft nicht möglich sein, für alle Stoffe alle notwendigen Daten für eine Risikoabschätzung zu erheben. Aus diesem Grunde wird im Folgenden nicht die Wirkung einzelner Spurenstoffe diskutiert, sondern es werden exemplarisch einige Stoffgruppen genannt, von denen typische Vertreter, deren Quellen und Verhalten in der Umwelt beschrieben werden.

„Emerging contaminants" oder „neuartige Spurenstoffe" sind eine mehr oder weniger schlecht definierte Untergruppe innerhalb der Spurenstoffe. Im Laufe der Jahre hat sich daher auch immer wieder die Zusammensetzung der darunter subsumierten Chemikalien und Gruppen verändert, je nach Neuigkeits- und Aktualitätsgrad. Wie oben schon erwähnt, sind diese Stoffe allerdings dennoch von hohem Interesse, da sie eine der großen Herausforderungen für ein nachhaltiges Wassermanagement darstellen (DFG 2003, SCHWARZENBACH et al. 2006, FATTA-KASSINOS et al. 2010). Innerhalb der Gruppe der neuartigen Spurenstoffe finden sich einerseits oft Gruppen von Chemikalien mit sehr unterschiedlichen chemischen Strukturen und Eigenschaften, wie z.B. der Wasserlöslichkeit, biologischen Abbaubarkeit, Toxizität etc. Andererseits werden oft Stoffe nach ihrer Anwendung zu Gruppen zusammengefasst, wie z.B. Arzneimittel oder Insektizide, Biozide, Weichmacher, Antibiotika etc. Eine Klassifizierung innerhalb der oben genannten Untergruppen nach ihrer chemischen Struktur findet sich des Öfteren, so z.B. innerhalb der Gruppe der Antibiotika, die in die Untergruppen ß-Laktame, Cephalosporine, Penizilline, Chinolone u.a. eingeteilt werden. Andere Gruppeneinteilungen beruhen auf einem Wirkmechanismus, soweit er bekannt ist, wie z.B. Antimetabolite oder alkylierende Substanzen innerhalb der Gruppe der Zytostatika. Solch eine Klassifizierung kann dazu führen, dass sehr verschiedene Moleküle mit sehr unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften und damit auch unterschiedlichem Umweltverhalten und Schicksal in der Umwelt subsumiert werden können. Es lässt sich also feststellen, dass mit dem Begriff „neuartige Spurenstoffe" eine Vielzahl von möglichen Stoffen mit zum Teil erheblicher heterogener chemischer Struktur abgedeckt wird.

Innerhalb der Europäischen Union sind derzeit etwa 100.000 verschiedene Chemikalien auf dem Markt, die zum Teil einzeln, zum Teil gemischt in einer noch höheren Anzahl von Produkten Verwendung finden. Derzeit ist nicht bekannt, wie groß die Anzahl der Produkte ist, die direkt wasserrelevant sind, wie beispielsweise Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln oder Produkte des persönlichen Bedarfs wie Shampoos etc. Ebenso ist unbekannt, wie viele der Produkte potentiell wasserrelevant sind, weil sie im Rahmen ihrer normalen Nutzung langfristig und unbeabsichtigt, aber unvermeidlich in die aquatische Umwelt eingetragen werden können. Beispiele sind Inhaltsstoffe von Fassaden (z.B. Alkizide oder Monomere und Polymere), Bestandteile von Körperpflegemitteln oder Arzneimitteln, aber auch Flammschutzmittel, die auf Textilien aufgebracht sind und im Laufe der Zeit kontinuierlich bei jedem Waschvorgang ausgewaschen werden. Ähnliches gilt für andere Textilhilfsmittel und für Farbstoffe. In einer Untersuchung, in der mehr als hundert Wasserproben von jeweils hundert europäischen Flüssen aus 27 europäischen Ländern auf 35 ausgewählte Substanzen untersucht wurden, die u.a. Arzneimittel, Pestizide, Perfluoroctansulfonat, Benzotriazole, Hormone und andere endokrin wirksame Stoffe umfassten, wurden häufig beispielsweise die Benzotriazole in sehr hoher Konzentration nachgewiesen. Aber auch Koffein oder Arzneimittelwirkstoffe wie Carbamazepin oder Nonylphenoxyessigsäure wurden in höheren Konzentrationen bestimmt (LOOS et al. 2009). Nur 10 % der untersuchten Flusswasserproben, die analysiert wurden, konnten hinsichtlich ihrer chemischen Belastung als sehr sauber klassifiziert werden. RODIL et al. (2009) haben eine Methode entwickelt, um 53 Stoffe aus unterschiedlichen Stoffklassen, wie z.B. saure Herbizide, UV-Filter aus Sonnenschutzmitteln, Insektenrepellents, Flammschutzmittel, Bakterizide, Arzneimittel und ihre Metabolite nachweisen zu können. Sie fanden 31 verschiedene Schadstoffe im Abwasser mit Konzentrationen bis zu 10 µg/L (Arzneimittelwirkstoff Ibuprofen). 13 Verbindungen fanden sie in Leitungswasser in Konzentrationen bis zu 130 ng/µL. Die am häufigsten nachgewiesenen Chemikalien in Oberflächenwasser in den USA waren Cholesterol (ein natürliches Sterol), Metolachlor (ein Herbizid), Kotinin (ein Nikotinmetabolit), wohingegen im Grundwasser am häufigsten Tetrachlorethylen, Carbamazepin, Bisphenol A (aus Polycarbonatkunststoffen), phosphororganische Flammschutzmittel und andere nachgewiesen wurden. Im Median wurden vier Verbindungen pro Probenahmestelle nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass Chemikalien generell als Mischungen in der aquatischen Umwelt vorkommen und dass neben ihrem natürlichen Ursprung insbesondere ihre Nutzung durch den Menschen und ihre Beseitigung als Abfall von Bedeutung sind. Entsprechend wurden Stoffe und ihre Abbauprodukte auch im Abstrom und im Sickerwasser von Kläranlagen nachgewiesen (BUSZKA et al. 2009).

3 Muttersubstanzen, Metabolite und Transformationsprodukte

Neben den eigentlichen Chemikalien konnte auch eine Vielzahl von daraus entstehenden nicht weiter abbaubaren Produkten nachgewiesen werden. An dieser Stelle ist es notwendig, eine klare Nomenklatur zu gebrauchen. Viele Arzneimittel werden beispielsweise im Zielorganismus, d.h. im menschlichen oder tierischen Körper, strukturell verändert, d.h. metabolisiert. Daher sind die Produkte solcher Prozesse richtigerweise als Metabolite zu bezeichnen. Nach Ausscheidung der Muttersubstanz und auch der Metabolite gelangen sie in die Umwelt, wo beide weiteren strukturellen Veränderungen unterliegen können, sowohl durch biotische als auch durch nicht biotische Prozesse, wie beispielsweise Photolyse, Hydrolyse und Oxidation. Für diese Prozesse empfiehlt sich der Begriff Transformation, denn eine Photolyse ist kein Metabolismus. Der Begriff Metabolite sollte daher ausschließlich benutzt werden, wenn es sich um eine strukturelle Veränderung einer Chemikalie durch Organismen handelt. Bevorzugt sollte der Begriff eingeengt werden auf Veränderungen in der Molekülstruktur im menschlichen oder tierischen Körper, sei es durch menschliche oder tierische Enzyme oder dort vorkommende Mikroorganismen. Demgemäß sollte alles, was außerhalb des menschlichen und tierischen Körpers geschieht, als Transformation bezeichnet werden. Transformation ist die Bezeichnung aller strukturellen Änderungen von chemischen Stoffen nach ihrem Eintrag in die Umwelt (s. Abb. 1; LÄNGIN et al. 2008).

So wäre Biotransformation die Veränderung durch Bakterien oder Pilze und Phototransformation die durch Licht. Daneben gibt es auch Transformation durch technische Prozesse, wie beispielsweise die Ozonierung bei der erweiterten Abwasserreinigung oder die Behandlung durch Wasserstoffperoxid (allgemein advanced oxidation processes, AOPs). Die strukturelle Umwandlung von Muttersubstanzen verläuft sehr häufig unvollständig. Demgemäß können entsprechende Transformationsprodukte auch in der Umwelt als Spurenstoffe nachgewiesen werden. Solche Transformationsprodukte können u.U. für die Qualität von Trink- und Grundwasser von genau so hoher oder in manchen Fällen sogar noch höherer Relevanz sein als die Ausgangsprodukte selbst (KOLPIN et al. 1997, 2004; BOXALL et al. 2004, HANKE et al. 2007). In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass durch die oxidativen Methoden in der erweiterten Abwasserreinigung oft Folgeprodukte entstehen, die nicht oder nur unvollständig entfernt werden können und dass diese Transformationsprodukte häufig eine erhöhte Toxizität aufweisen (DELLA GRECA et al. 2004, 2007; SCHMITT-JANSEN et al. 2007, BARCELÓ & PETROVIC 2008, GUPTA et al. 2010).

4 Grenzen des Emissionsmanagements

Die Anwesenheit der neuartigen Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt zeigt sehr deutlich, dass ein technisches Emissionsmanagement nicht ausreichend wirksam ist. Die Gegenwart der Spurenstoffe im Wasser führt daher zu einer hohen Aktivität an Forschung und Entwicklung insbesondere im Bereich der erweiterten Abwasserbehandlung. Hier werden Verfahren untersucht, die (photochemische) Oxidationsprozesse verwenden (RAVINA et al. 2002, ZWIENER & FRIMMEL 2004, TERNES & JOSS 2006, ISIDORI et al. 2007, LEE et al. 2007, PUTSCHEW et al. 2007, WATKINSON et al. 2007), aber auch Filtrationsprozesse (DREWES et al. 2002, SCHRÖDER 2002, HEBERER & FELDMANN 2008), Aktivkohle (METZGER et al. 2005) und andere Techniken (MATAMOROS & BAYONA 2006). Übersichtsarbeiten bezüglich der Vor- und Nachteile der verschiedenen Technologien wurden publiziert (TERNES & JOSS 2006, JONES et al. 2007, SCHULTE-OEHLMANN et al. 2007, WENZEL et al. 2008). Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass diese nach wie vor als „end of the pipe" zu bezeichnende Herangehensweise der Abwasserbehandlung einige ernsthafte Begrenzungen hat und zumindest auf lange Sicht keine nachhaltige Lösung sein wird. Hier wäre beispielsweise zu nennen:

1. Die Wirksamkeit einzelner Verfahren hängt stark von der Struktur der chemischen Substanz ab, die entfernt werden soll. Keine Technologie kann alle Schadstoffe entfernen (RAVINA et al. 2002, SCHRÖDER 2002, WENZEL et al. 2008). Wir wissen nicht, ob diese sog. erweiterten Abwasserbehandlungen auch für Substanzen, die erst noch auf den Markt kommen, wirksam sein werden. Gleichzeitig würden sie eine große Investition verlangen, die auf lange Zeit Techniken und Problemlösungen festlegt und verfügbare Investitionen für andere Ansätze deutlich reduzieren würde. Die Flexibilität und passende Antwort auf verschiedene Schadstoffe im Abwasser bzw. die Möglichkeiten sie zu entfernen, würde stark abnehmen.

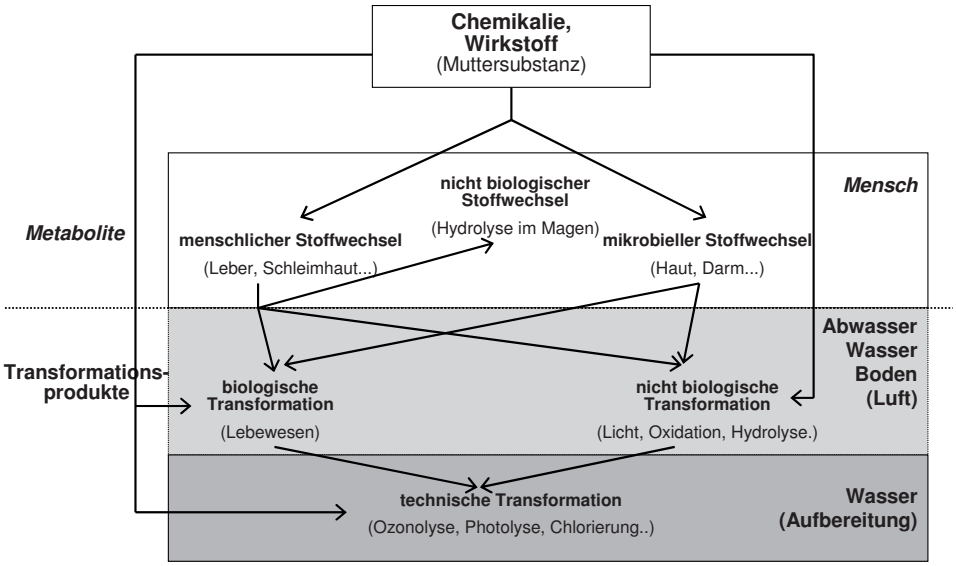

Abbildung 1
Metabolite und Transformationsprodukte von Chemikalien (Quelle: LÄNGIN et al. 2008)
Metabolites and transformation products of chemicals (source: LÄNGIN et al. 2008)

2. Es entstehen insbesondere bei oxidativen Prozessen Transformationsprodukte, die oft mutagen sind oder andere toxische Eigenschaften aufweisen (ISIDORI et al. 2005, 2007; LEE et al. 2007, WEI-HSIANG & YANG 2008, GUPTA et al. 2010).
3. Eine Verlängerung der hydraulischen Retentionszeit in der Abwasserbehandlung führt nicht immer zu einer Verbesserung der Elimination der Substanzen.[1] Eine verlängerte hydraulische Retentionszeit kann jedoch mit hohen Kosten verbunden sein, da Kläranlagen vergrößert werden müssen.
4. Es ist auch zu bedenken, dass Wasser aus Starkregenereignissen oft nicht behandelt wird und damit unter solchen Bedingungen auch die Schadstoffe nicht aus dem Wasser entfernt werden. Hinzu kommt, dass manches Abwasser aufgrund der Problematik der undichten Abwasserrohre gar nicht die Kläranlage erreicht, sondern direkt ins Grundwasser eindringt.
5. Die erweiterten Abwasserreinigungsprozesse benötigen in aller Regel einen hohen Energieinput und einen geringen Wasserfluss. Daher sind sie oft nicht möglich oder mit hohen Investitionen verbunden, was in weniger entwickelten Volkswirtschaften dazu führt, dass solche Techniken gar nicht verfügbar sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Prozesse der erweiterten Abwasserreinigung insgesamt nicht mit einer nachhaltigen Entwicklung verträglich sind. Sie sind „end of the pipe"-Technologien, die starken Einschränkungen unterliegen und zum Teil Folgeprobleme in ökologischer und ökonomischer Hinsicht generieren (JONES et al. 2007, WENZEL et al. 2008), die u.U. die der Spurenstoffe übersteigen.

5 Exemplarische Beispiele für neuartige Spurenstoffe

5.1 Arylsulfonate

Arylsulfonate sind typische aquatische Spurenstoffe. Sie dienen als Vorläufer für eine Vielzahl anderer Stoffe wie z.B. Azofarbstoffe, Netzmittel, Dispersionsmittel, optische Aufheller, Pestizide, Ionenaustauscherharze, Arzneimittel und Zusatzstoffe zu Beton (KNEPPER et al. 1999, REEMTSMA 1999, ARSLAN-ALATON et al. 2009). Diese Stoffe werden wiederum in verschiedenen Industriezweigen und in verschiedenen Produkten eingesetzt. Die sulfonierten Azofarbstoffe z.B. in der Textil- und Gerbindustrie, die dann letztlich Quelle für sulfonierte aromatische Amine im Wasser sind. Die Farbstoffproduktion findet heutzutage vor allen Dingen in asiatischen Ländern statt, so dass in diesen Ländern hohe Konzentrationen aromatischer Sulfonate in Wasser- und Abwasser nachweisbar sind. Allerdings können sie auch bei uns in Oberflächengewässern nachgewiesen werden. Sulfonate sind starke organische Säuren und liegen daher über einen weiten pH-Bereich als Anionen vor. Dies führt dazu, dass sie durch konventionelle Adsorbentien wie beispielsweise Aktivkohle nur schwer zurückhaltbar sind. Sie sorbieren auch nicht wesentlich an Belebtschlamm in Kläranlagen oder an Sedimente. Die Bedeutung der sulfonierten Arylamine und ihrer Abbauprodukte, die zum Teil auch bei der biologischen Behandlung von Abwasser entstehen, ist nach wie vor nicht klar, da der Kenntnisstand über sie relativ gering ist. Allerdings sind sie wohl nur schwer biologisch abbaubar (SÜTTERLIN et al. 2008) oder nur zum Teil abbaubar (RIEGER et al. 2002). In europäischen Flüssen und Oberflächenwässern wurden diese Verbindungen im Konzentrationsbereich von ng bis µg/L nachgewiesen.

5.2 Flammschutzmittel

Neben den anorganischen Flammschutzmitteln wurden in den letzten Jahrzehnten vor allem organische Flammschutzmittel beispielsweise bei Textilien eingesetzt. Häufig handelt es sich dabei um halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Polychlorbiphenyle und chlorierte Paraffine: Heutzutage stehen die Organobromverbindungen und Organophosphate im Zentrum des Interesses. Die Organobromverbindungen umfassen verschiedene Klassen, u.a. auch die Gruppe der polybromierten Biphenyläther. Allein ihre Produktion betrug weltweit mehrere 10.000 t pro Jahr. Teilweise wurden Maßnahmen zur Emissionsminderung ergriffen und es sind Ersatzstoffe verfügbar. Jedoch wird es, wie häufig in diesem Kontext, sicher Jahre oder Jahrzehnte dauern, bis die letzten Stoffe nicht mehr benutzt werden bzw. nicht mehr in der Umwelt nachweisbar sind. Bei diesen Stoffen handelt es sich um eine technische Mischung verschiedener Stoffe. Die Hauptquelle für Organobromverbindungen in der aquatischen Umwelt sind Textilien, die mit diesen Stoffen zur Reduzierung der Entflammbarkeit im Brandfalle ausgerüstet werden. Sie werden während des Waschvorganges zum Teil ausgewaschen. In manchen Ländern ist sicher auch die Produktion der Textilien eine wichtige Quelle für diese Stoffe. Die Europäische Union hat die polybromierten Flammschutzmittel auf die Liste der Chemikalien gesetzt, die nicht mehr im Zusammenhang mit elektrischer und elektronischer Ausrüstung, wie z.B. Computer und Telefonen, benutzt werden sollen. Sie sind auch im Annex X der Wasserrahmenrichtlinie enthalten. Der pentabromierte Biphenyläther ist klassifiziert als „priority substance". Polybromierte Biphenyläther sind zwischenzeitlich ubiquitär und in allen Kompartimenten einschließlich Wassersedimenten und Biota nachweisbar. Gemäß ihrer Anwendung ist die Kontamination in städtischen Regionen höher. Diese Verbindungen sind lipophil und bioakkumulierend sowie sorbierend. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Arlysulfonaten werden von ihnen nur ein Teil die Kläranlagen passieren und Oberflächenwasser erreichen. Demgemäß sind die Konzentrationen in Belebtschlamm vergleichsweise hoch im Bereich von bis zu 0,1 mg/kg Trockenmasse (NYLUND et al. 2002). Trotz dieses Sorptions- und Eleminationsverhaltens sind sie aber auch in Oberflächengewässern nachweisbar.

Eine weitere Gruppe an Flammschutzmitteln sind die Organophosphorverbindungen. Insbesondere die älteren sind auch halogeniert. Es wird sich zeigen, inwieweit die neuen Stoffe, die nicht halogeniert sind, künftig auch in der aquatischen Umwelt nachweisbar sind. Eine weitere ähnliche Gruppe, die Organophosphate, finden v.a. als halogenierte Verbindungen als Phosphate und Phosphoniumsalze Verwendung. Die Hauptquelle

1 Hier muss klar unterschieden werden: Elimination der Substanz bedeutet: sie ist gegebenenfalls mittels substanzspezifischer Analytik, wie beispielsweise LC-MS/MS nicht mehr nachweisbar. Das bedeutet nicht, dass diese Substanz völlig verschwunden ist, sondern lediglich, dass sie in der (wässrigen) Phase nicht mehr nachweisbar ist. Sie kann durch Sorbtion an Belebtschlamm und Sediment aus der wässrigen Phase entfernt worden sein, sie kann aber auch nur gering chemisch transformiert worden sein. Sie tritt dann als andere Substanz auf, die gegebenenfalls nur bei dem angewandten Analysenverfahren nicht mehr nachweisbar ist. Nur eine vollständige Mineralisation zu Kohlendioxid, Wasser und anderen anorganischen Salzen rechtfertigt den Begriff „Abbau" und steht für eine vollständige Entfernung.

dieser Organophosphate sind wahrscheinlich Baumaterialien (BESTER et al. 2009). Sie sind etwas polarer als die Organobromverbindungen, aber immer noch vergleichsweise unpolar. Diese Verbindungen wurden ebenfalls im Ablauf von Kläranlagen gefunden (MARKLUND et al. 2005). Die Konzentrationen, die für einzelne Vertreter dieser Klasse im Rhein und in der Ruhr nachgewiesen wurden, bewegten sich im Bereich von einigen 100 ng/L bis zu 10 µg/L (BESTER et al. 2009). Dies deutet darauf hin, dass diese Stoffe in der Abwasserreinigung nur unvollständig entfernt werden. MARKLUND et al. (2005) und BESTER (2007) konnten zeigen, dass die Konzentrationen im Ablauf von Kläranlagen für diese Verbindungen nahezu identisch sind mit denen im Kläranlagenzulauf. Zum Teil wurden solche Stoffe auch im Quellwasser nachgewiesen und in den USA im Trinkwasser (RODIL et al. 2009).

5.3 Pestizide

Pestizide wurden schon vor Jahrzehnten in der aquatischen Umwelt nachgewiesen, insofern sind sie keine neuartigen Spurenstoffe. In letzter Zeit rücken vor allen Dingen Transformationsprodukte von Pestiziden in das Zentrum des Interesses. Für die Zulassung eines Pestizids müssen heutzutage neben Daten zur Muttersubstanz auch Daten zu Abbauprodukten (oft Metabolite genannt) in Boden und Sediment vorgelegt werden. Auch muss der Abbau in wässriger Phase untersucht sein. Weisen die gebildeten Abbauprodukte noch die Eigenschaften des Pestizids auf oder sind sie kanzerogen oder gentoxisch, müssen weitere Untersuchungen folgen. Andernfalls spricht man von nicht relevanten Metaboliten und weitere Untersuchungen entfallen. Dies kann jedoch zu unerwarteten Problemen führen: So werden diese Transformationsprodukte häufig im Zulauf der Trinkwasseraufbereitung, d.h. im Rohwasser, nachgewiesen. Ihre Eigenschaften sind jedoch kaum bekannt, da sie nicht weiter im Rahmen der Zulassung untersucht werden müssen. Zum Teil können sie in höheren Konzentrationen als die Wirkstoffe, d.h. die Muttersubstanzen, selbst nachgewiesen werden. Ein Beispiel hierfür ist ein Transformationsprodukt von Chloridazon, nämlich das Chloridazonmethyldesphenyl, das in Konzentrationen bis zu 0,1 µg/L regelmäßig in Grundwasserproben nachgewiesen wurde (WEBER et al. 2007). Ein anderes Beispiel ist der Fall des Pestizids Tolylfluanid. Tolylfluanid wurde als Fungizid im Obstbau und Gemüsebau einsetzt, wo es zwischenzeitlich verboten ist. Es wird im Boden nahezu vollständig umgesetzt in N,N-Dimethylsulfamid (DMS), das im Konzentrationsbereich von 100 bis 1.000 ng/L (Grundwasser) bzw. 50 bis 90 ng/L (Oberflächenwasser) nachgewiesen werden konnte. DMS wurde als nicht relevanter Metabolit eingestuft. Es ist bekannt, dass DMS eine hohe Mobilität in Wasser und Boden aufweist. Zwischenzeitlich hat sich gezeigt, dass DMS in Böden durch Bodenpassage und übliche Techniken der Trinkwasseraufbereitung wie z.B. Uferfiltration, Aktivkohlefiltration, Flokulation oder Oxidation mit Wasserstoffperoxid nicht entfernt werden kann. Allerdings führt eine Trinkwasseraufbereitung von DMS-haltigem Wasser durch Ozonung zur Bildung des karzinogenen Nitrosodimethylamins (NDMA) (SCHMIDT & BRAUCH 2008). Dies zeigt einen weiteren Aspekt der Problematik der Transformationsprodukte: Wir kennen häufig ihre Eigenschaften nicht und können weder in toxikologischer Hinsicht noch bezüglich ihres Verhaltens, beispielsweise in der Trinkwasseraufbereitung, Vorraussagen treffen. In toxikologischer Hinsicht ist dabei nicht nur Karzinogenität und Gentoxizität von Interesse, sondern es zeigt sich zunehmend, dass für eine den Menschen betreffende Stoffbewertung auch Immuntoxizität und Neurotoxizität zu betrachten sind. Hierüber liegt jedoch bisher nur sehr rudimentäres Wissen vor.

5.4 Endokrin wirksame Stoffe

In den letzten 20 Jahren sind Chemikalien in den Fokus der Aufmerksamkeit gelangt, die über verschiedene Mechanismen wie Hormone in Organismen wirken. Es kann sich dabei um natürliche oder synthetische Stoffe handeln, die mit dem endokrinen System in vielfältiger Form in Wechselwirkung treten und die Entwicklung oder Fortpflanzung beeinflussen. In Bezug auf die Fortpflanzung können sie östrogene, antiöstrogene, androgene, antiandrogene oder gestagene Wirkungen haben oder die Entwicklung durch Störung des Schilddrüsensystems verändern. Am bekanntesten sind Stoffe, die bei Fischen im Abstrom von Kläranlagen dazu geführt haben, dass männliche Fische das Protein Vitellogenin produzieren, das unter normalen Umständen nur in weiblichen Fischen zu bestimmten Zeiten des Geschlechtszyklus vorkommt (PURDOM et al. 1994, SUMPTER & JOBLING 1995, VETHAAK et al. 2006). Diese Substanzen haben sehr niedrige Wirkschwellen, die zum Teil unter 1 ng/L liegen. Solche Stoffe haben sehr unterschiedliche chemische Strukturen und kommen in einer Vielzahl von Produkten vor. Sie werden hauptsächlich aus Nichtpunktquellen in die Umwelt eingetragen, was ihre Kontrolle sehr schwierig macht. Neben den natürlichen und den synthetischen Hormonen aus der Antibabypille gehören hierzu eine Vielzahl von Stoffen wie beispielsweise Bisphenol A, Tributylzinn-Verbindungen oder Alkylphenole und ihre Ethoxylate, einige Pestizide, Dioxine, polychlorierte Biphenyle, aber auch bromierte organische Flammschutzmittel.

5.5 Korrosionsinhibitoren

Benzoltriazol und Tolyltriazine haben weite Verbreitung als Korrosionsinhibitoren gefunden. Sie wurden auch in Kühl-, Hydraulik- und Enteisungsflüssigkeiten eingesetzt. Eine wichtige Quelle für ihren Eintrag in die Umwelt ist ihre Verwendung als Zusatzstoffe für Geschirrspülmaschinendetergenzien zum Schutz von Silberbesteck (ORT et al. 2005). Es handelt sich z.T. um toxische Stoffe (HEM et al. 2003). Bei ihrem photolytischen Abbau werden ebenfalls nur Transformationsprodukte gebildet, eine vollständige Mineralisation konnte nicht nachgewiesen werden. Allerdings scheinen die Transformationsprodukte toxische Eigenschaften zu haben (HEM et al. 2003). Zum Teil werden daraus Aniline gebildet. Anilin selber ist ein bekanntes Karzinogen (IARC 1987). Die Konzentrationen im kommunalen Abwasser liegen im Bereich von 2 bis 13 µg/L (WEISS et al. 2006). Eliminationsraten in Kläranlagen werden mit 30 bis 40 % angegeben. Entsprechend sind Konzentrationen in Oberflächengewässern wie Flüssen niedriger. Normalerweise sind die Konzentrationen dann im Grundwasser im Falle eines Nachweises nochmals niedriger.

5.6 Perfluoroctansulfonat und Perfluoroctansäure (PFOS und PFOA)

PFOS und PFOA sind perfluorierte Tenside, die u.a. aber auch in der Galvanikindustrie eingesetzt wurden, um die Verdampfung von Chemikalien und Wasser aus dem Galvanikbad zu verhindern. Der Eintrag erfolgt weniger durch die Verwendung der Substanzen selbst, sondern PFOS und PFOA sind Endprodukte des Abbaus vieler Polymere (NAKAYAMA et al. 2005). Aufgrund ihres hohen Fluorierungsgrads haben sie eine vergleichsweise lange Halbwertzeit in Mensch und Umwelt. Sie scheinen repro-

duktionstoxisch und kanzerogen zu sein. Aufgrund ihrer niedrigen Polarität neigen sie zur Bioakkumulation. Im oberen Einzugsgebiet der Ruhr wurden bis zu 500 ng/L und in der Möhne, einem Zufluss der Ruhr, bis zum Zehnfachen dieser Konzentration gemessen (HOELZER et al. 2008). Im Rhein waren die Konzentrationen wahrscheinlich infolge weiterer Verdünnung i.a. niedriger und lagen maximal in der Größenordnung von 100 ng/L. Positive Nachweise in Trinkwasser und Humanserum sind beschrieben.

5.7 Produkte des täglichen Bedarfs

In Produkten wie Shampoos, Duschbädern und ähnlichem sind oft 10 bis 20 verschiedene Verbindungen, wie z.B. Tenside, Konservierungsstoffe, Farbstoffe, sowie Duftstoffe und andere, enthalten. Diese Stoffe werden gemäß ihrer Anwendung hauptsächlich ins kommunale Abwasser und von dort aus in Oberflächengewässer eingetragen. Im Fall der Duftstoffe ist von besonderer Bedeutung, dass es hier Stoffe gibt, die auch in der Natur vorkommen und die die Wirkung von natürlichen Stoffen als Medium zur Kommunikation zwischen Organismen entweder imitieren oder genau diese Stoffe sind (DICKE & SABELIS 1988). Die in früheren Jahren hauptsächlich untersuchten Stoffe aus diesem Anwendungsbereich sind die sog. Moschusduftstoffe wie beispielsweise Galaxolid und Tonalid, die insbesondere in Kosmetika und in der Parfümerie eingesetzt wurden und zum Teil noch werden (REINER & KANNAN 2006). Diese Stoffe sind oft lipophil, da sie gezielt für den Aufzug auf Fasern und Haaren optimiert wurden. Entsprechend dieser Eigenschaft neigen sie auch zur Bioakkumulation. Einige von ihnen stehen im Verdacht, endokrin wirksam zu sein (SEINEN et al. 1999, BITSCH et al. 2001). Die Zulaufkonzentrationen in Kläranlagen sind im unteren µg/L-Bereich (BESTER 2005). Elimination in Kläranlagen findet kaum statt.

In Sonnenschutzcremes werden u.a. organische Verbindungen zur Absorption der schädlichen UV-Strahlung eingesetzt. Einige dieser Verbindungen stehen im Verdacht, endokrin wirksam zu sein (SCHLUMPF et al. 2008). Insbesondere durch das Abwaschen von der Haut werden diese Stoffe entweder über das kommunale Abwasser oder auch direkt in Oberflächengewässer eingetragen (GIOKAS et al. 2004, 2005). Die im Wasser gemessenen Konzentrationen bewegen sich im Bereich von wenigen ng/L bis etwa 200 µg/L.

5.8 Arzneimittel

Arzneimittel konnten in den vergangenen Jahren vielfältig in der aquatischen Umwelt nachgewiesen werden (HEBERER 2002, KÜMMERER 2008). Entsprechend ist eine große Anzahl von Publikationen verfügbar. Arzneimittel und Desinfektionsmittel gelangen quasi bestimmungsgemäß nach der Anwendung ins kommunale Abwasser. Gleiches gilt für Röntgenkontrastmittel. Arzneimittel umfassen eine sehr große Variabilität von chemischen Strukturen. Insgesamt sind etwa 3.000 verschiedene Wirkstoffe in Deutschland auf dem Markt. Häufig handelt es sich dabei um Moleküle, die mehrere unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen (Abb. 2), die dazu führen können, dass sich diese Verbindungen je nach pH-Wert unterschiedlich verhalten.

In solchen Fällen kann der Oktanolwasserverteilunskoeffizient als einfaches erstes Kriterium zur Beurteilung des Umweltverhaltens nicht mehr herangezogen werden (CUNNINGHAM 2008, KÜMMERER 2009). In neuerer Zeit kommen Arzneimittel auf Proteinbasis auf den Markt, sog. Biopharmaceuticals oder Bioceuticals. Über deren Umweltverhalten ist relativ wenig bekannt. Es wird davon ausgegangen, dass reine Proteinstrukturen sowohl im menschlichen Körper als auch in der Kläranlage relativ leicht verstoffwechselt oder zumindest in der Umwelt durch Denaturierung inaktiviert werden. Andererseits zeigt aber das Beispiel der Prionen, dass manche dieser Strukturen sehr stabil sein können. Hinzukommt, dass es zwischenzeitlich Moleküle gibt, die chemisch modifiziert werden und infolge dessen wiederum andere Eigenschaften haben. Inwieweit diese künftig zu einer Entlastung der Gewässer von Arzneimittelwirkstoffen beitragen können, ist daher noch völlig unklar. Erste Tendenzen deuten darauf hin, dass einerseits der Anwendungsbereich nur auf einige wenige Indikationsgebiete beschränkt sein wird, wie z.B. die Krebsbehandlung, dass aber gleichzeitig in diesen Indikationsgebieten diese Eiweißmoleküle bzw. eiweißartigen Moleküle häufig zusammen mit den bisherigen klassischen Wirkstoffen Verwendung finden.

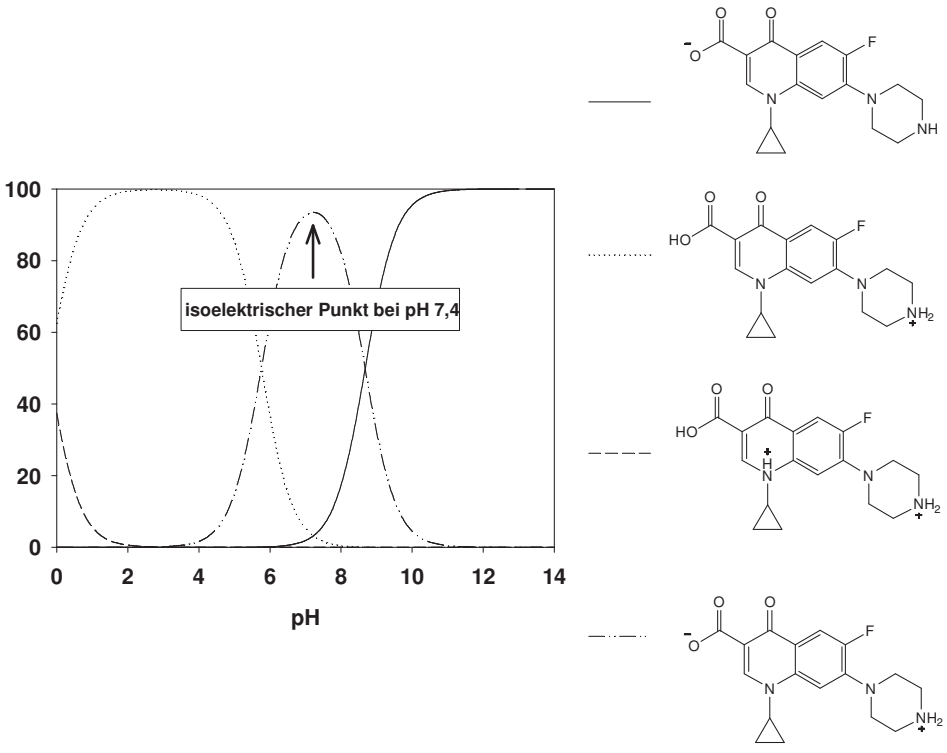

Abbildung 2
Zwitterionischer Charakter von Ciprofloxacin in Abhängigkeit vom pH-Wert (Plugins von Marvin 5.0, 2006, ChemAxon (http://www. chemaxon.com)).
Zwitterionic character of ciprofloxacin in dependence on pH (Plugins by Marivn 5.0, 2006, ChemAxon (http://www. chemaxon.com)).

Diese klassischen Wirkstoffmoleküle sind in vielerlei Hinsicht sehr exemplarisch für die neuartigen Spurenstoffe. Sie wurden erst innerhalb der letzten 10 bis 15 Jahre regelmäßig und in größerem Umfang als Schadstoffe in der aquatischen Umwelt entdeckt. Gleichzeitig handelt es sich um eine Vielzahl von unterschiedlichen chemischen Molekülen, die zum Großteil diffus eingetragen werden. Untersuchungen haben gezeigt, dass nicht die Krankenhäuser, sondern die Privathaushalte die Haupteintragsquellen sind (SCHUSTER et al. 2008). Die Vielzahl der chemischen Strukturen und die niedrige Konzentration erfordert, dass jeweils spezifische Analysenmethoden entwickelt werden. So können von den etwa 3.000 in Deutschland auf den Markt befindlichen Wirkstoffen derzeit etwa 150 in den Umweltmatrices Abwasser, Oberflächengewässer, Grundwasser sowie Trinkwasser nachgewiesen werden. Sehr viel schwieriger ist schon die Analytik in Matrices wie Schlamm und Sedimenten. Die Konzentrationen liegen im Kläranlagenablauf typischerweise im Bereich von wenigen µg/l, während sie in Oberflächengewässern durch die Verdünnung des Gewässerabflusses im Bereich von wenigen 100 ng/l zu finden sind. Im Grundwasser sind entsprechend noch geringere Konzentrationen zu erwarten. Einige wenige Wirkstoffe konnten auch schon in Trinkwasser nachgewiesen werden, wie z.B. Chlorfibrat oder Amidotrizoesäure. Hier liegen die Konzentrationen dann im Bereich von wenigen ng/L, in einigen Fällen auch in höheren Konzentrationsbereichen. Besonders kritische Stoffe sind einerseits die Antibiotika wegen ihrer Fähigkeit der Resistenzausbildung sowie andererseits Zytostatika, die zum Teil selbst Krebs fördern oder auslösen können. In diesem Zusammenhang sind auch die Hormone zu nennen, die schon in sehr geringen Konzentrationen (zum Teil unterhalb von ng/L) gegen Organismen in der Umwelt wirksam sind. Eine weitere Quelle für Arzneimittelwirkstoffe in der aquatischen Umwelt sind u.a. Deponiesickerwässer. Diese gelangen teils unbehandelt ins Grundwasser oder können auch nach einer separaten Abwasserbehandlung noch Spurenstoffe enthalten.

Es hat sich gezeigt, dass die klassischen Abwasserbehandlungsverfahren nur einen Teil der Wirkstoffe entfernen können. Interessant ist bei den Arzneimitteln wie auch bei anderen vielseitig verwendeten Stoffen, die dann als Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt auftauchen, dass sie alle mehr oder weniger in dem selben Konzentrationsbereich in den verschiedenen Ländern nachweisbar sind, außer wenn es ganz spezifische Anwendungsmuster gibt. Insbesondere die Generikahersteller haben ihre Produktion in den asiatischen Raum verlegt. Aufgrund verschiedener Faktoren führt dies zum Teil zu sehr hohen Konzentrationen im Abwasser. So wurden im Abwasser indischer Produktionsanlagen Konzentrationen von Wirkstoffen im Bereich von mg/L gefunden (LARSSON et al. 2007). Ähnlich dürfte die Situation in manchen Teilen von Afrika, beispielsweise in Ghana, aussehen, wo ebenfalls Arzneimittelwirkstoffsynthesen in großem Umfang stattfinden.

Nicht überraschend ist es, dass auch Drogen in Oberflächen- und Abwässern nachgewiesen werden. Zum Teil erlauben die gemessenen Konzentrationen beispielsweise von Kokain, Extasy und anderen Wirkstoffen eine Abschätzung des Konsums. So zeigten die analytisch gemessenen Werte einen signifikanten Anstieg der Konzentrationen an Weihnachten und den Feiertagen zu Jahresbeginn und lassen auf einen erhöhten Verbrauch an diesen Tagen rückschließen (HUMMEL et al. 2006, KASPRZYK-HORDERN et al. 2007, ZUCCATO et al. 2008 a, b, BOLEDA et al. 2009). Daten liegen zwischenzeitlich für mehrere europäische Länder wie auch für die USA vor. Die Kokain-Konzentrationen in Abwasser lagen im Bereich von 40 bis 120 µg/L, in Oberflächengewässern leicht darunter im Bereich von 2 bis 25 µg/L. Neben den Wirkstoffen selbst konnten auch ihre Metabolite nachgewiesen werden. So wurde Kokain und sein Metabolit in spanischen Abwässern im Konzentrationsbereich von 4 bis 4.700 bzw. 9 bis 7.500 ng/L bestimmt (HUERTA-FONTELA et al. 2008). Die Eliminationsraten in den Kläranlagen unterscheiden sich naturgemäß und können allerdings für einzelne Stoffe bis zu 80 % oder mehr betragen. Nach bisherigen Untersuchungen werden die meisten Wirkstoffe und ihre Metabolite, die im Rohwasser nachgewiesen wurden, mehr oder weniger vollständig bei der Trinkwasseraufbereitung entfernt.

5.9 Cyanotoxine

Eine weitere Gruppe ubiquitärer Stoffe, die in niedrigen Konzentrationen in der aquatischen Umwelt gefunden werden und eine Relevanz haben, sind die sog. Cyanotoxine. Dabei handelt es sich um natürliche Stoffe, die von Cyanobakterien produziert werden. Ein Problem werden diese Stoffe, wenn es zu einem starken Wachstum dieser Cyanobakterien kommt (Algenblüte). Diese natürlichen Verunreinigungen sind also eine Folge der Eutrophierung der Gewässer. Die Cyanotoxine bestehen ebenfalls aus einer Gruppe verschiedener Moleküle wie beispielsweise Microcystin, Anatoxin, Saxitoxin (PELAEZ et al. 2009). Sie haben toxische Wirkung auf den Menschen und Organismen in der aquatischen Umwelt. Im Trinkwasser sind die Konzentrationen in der Regel für toxische Wirkung zu niedrig. Allerdings entfalten sie dort oft einen unangenehmen Geschmack und Geruch (WATSON et al. 2008). Cyanotoxine konnten weltweit in verschiedenen Gewässern im Bereich von wenigen bis einigen 100 µg/L nachgewiesen werden, beispielsweise in den großen Seen der USA, in Florida, Australien, Spanien oder Südamerika, Asien und in Afrika. Der Konzentrationsbereich in Trinkwasser liegt im Median im Bereich von etwa 100 bis 200 ng/L.

6 Zusammenfassung

Produkte aus der pharmazeutischen und chemischen Industrie wie Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Kontrastmittel, Farbstoffe, Pestizide, Lacke, Waschmittel etc. gelangen durch ihre bestimmungsgemäße Anwendung in die aquatische Umwelt. Die Qualität des Wassers wird durch den Eintrag an sog. Spurenstoffen zunehmend bedroht. Bei den „neuartigen Spurenstoffen" handelt es sich um eine Vielzahl an Stoffen mit chemisch sehr heterogenen Eigenschaften. Eine technische Elimination im Rahmen der erweiternden Abwasserreinigung ist daher nicht ausreichend wirksam und stellt auf lange Sicht keine nachhaltige Lösung dar. Spurenstoffe im aquatischen Wassernutzungskreislauf werden in Zukunft eine der größten Herausforderungen für ein nachhaltiges Wassermanagement sein.

Summary

Products of the pharmaceutical and chemical industries such as drugs, disinfectants, contrast media, dyes, pesticides, paints, laundry detergents, etc. end up in the aquatic environment even after appropriate use. Water quality is increasingly threatened by the emission of so-called "micro-pollutants" or "emerging contaminants". These pollutants comprise a group of substances

with heterogeneous chemical properties. Therefore, technical elimination by advanced wastewater treatment processes is not effective enough and is not a long-term sustainable solution. The presence of emerging contaminants in the aquatic environment is one of the biggest challenges for sustainable water management in the future.

Anschrift des Verfassers:
Prof. Dr. rer.nat. K. Kümmerer
Professor für Stoffliche Ressourcen, Leuphana Universität Lüneburg, Scharnhorststraße 1/C13, 21335 Lüneburg
klaus.kuemmerer@uni.leuphana.de

Literaturverzeichnis

ARSLAN-ALATON, I., T. OLMEZ-HANCI, B.H. GURSOY & G. TURELI (2009): Biological, Chemical and Photochemical Treatment of Commercially Important Naphthalene Sulphonates. – In: KASSINOS, D., BESTER, K. & KÜMMERER, K. (eds.): Xenobiotics in the Urban Water Cycle. – Springer, New York, 413–430

BARCELÓ, D. & M. PETROVIC (2008): Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects. - Springer, Berlin–Heidelberg, 192pp.

BESTER, K. (2005): Polycyclic musks in the Ruhr catchment area – transports, discharges of wastewater, and transformations of HHCB, AHTN, and HHCB-lactone. – Journal of Environmental Monitoring 7, 43–51

BESTER, K. (2007): Personal Care Compounds in the Environment. – VCH-Wiley, Weinheim, 263pp.

BESTER, K., C.S. MCARDELL, C. WAHLBERG & T.D. BUCHELI (2009): Quantitative Mass Flows of Selected Xenobiotics in Urban Waters and Waste Water Treatment Plants. - In: KASSINOS, D., BESTER, K. & KÜMMERER, K. (eds.): Xenobiotics in the Urban Water Cycle. – Springer, New York, 3–26

BITSCH, N., C. DUDAS, W. KÖRNER, K. FAILING, S. BISELLI, G. RIMKUS & H. BRUNN (2001): Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human mcf-7 cells. – Archives of Environmental Contamination & Toxicology 43, 257–264

BOLEDA, M.R., M.T. GALCERAN & F. VENTURA (2009): Monitoring of opiates, cannabinoids and their metabolites in wastewater, surface water and finished water in Catalonia, Spain. – Water Research 43, 1126–1136

BOXALL, A.B. A.,C.J. SINCLAIR, K. FENNER, D. KOLPIN & S.J. MAUD (2004): When synthetic chemicals degrade in the environment. – Environmental Science & Technology 38, 368A–375A

BUSZKA, P.M., D.J. YESKIS, D.W. KOLPIN, E.T. FURLONG, S.D. ZAUGG & M.T. MEYER (2009): Waste-indicator and pharmaceutical compounds in landfill-leachate-affected ground water near Elkhart, Indiana, 2000-2002. – Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 82, 653–659

CUNNINGHAM, V. (2008): Special Characteristics of Pharmaceuticals Related to Environmental Fate. – In: KÜMMERER, K. (Ed.): Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risk. 3rd edition. – Springer, Berlin – Heidelberg, 23–34

DELLA GRECA, M., A. FIORENTINO, M. ISIDORI, M. LAVORGNA, L. PREVITERA, M. RUBINO & F. TEMUSSI (2004): Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms. – Chemosphere 54, 629–637

DELLA GRECA, M., M.R. LESCE, M. ISIDORI, S. MONTANARO, L. PREVITERA & M. RUBINO (2007): Phototransformation of amlodipine in aqueous solution: Toxicity of the drug and its photoproduct on aquatic organisms. – International Journal of Photoenergy, Article ID 63459, 6 pages, doi:10.1155/2007/63459

DFG (German Research Council, Commission for Water Research) (2003): Wasserforschung im Spannungsfeld zwischen Gegenwartsbewältigung und Zukunftssicherung (Denkschrift). – Wiley-VCH, Weinheim, 232 S.

DICKE, M. & M. W. SABELIS (1988): Infochemical terminology: based on cost-benefit analysis rather than origin of compounds? - Functional Ecology 2, 131–139

DREWES, J.E., T. HEBERER & K. REDDERSEN (2002): Fate of pharmaceuticals during indirect potable use. – Water Science and Technology 46, 73–80

FATTA-KASSINOS, D., E. HAPESHI, S. MALATO, D. MANTZAVINOS, L. RIZZO & N.P. XEKOUKOULOTAKIS (2010): Removal of Xenobiotic Compounds from Water and Wastewater by Advanced Oxidation Processes. – In: KASSINOS, D., BESTER, K., KÜMMERER, K. (eds.): Xenobiotics in the Urban Water Cycle. – Springer, New York, 387–412

GIOKAS, D.L., V.A. SAKKAS & T.A. ALBANIS (2004): Determination of residues of UV filters in natural waters by solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-photodiode array detection and gas chromatography-mass spectrometry. – Journal of Chromatography A 1026, 289–293

GIOKAS, D.L., V.A. SAKKAS & T.A. ALBANIS (2005): Erratum. – Journal of Chromatography A 1068, p. 339

GUPTA, P., R. GMINSKI, T. HADDAD, N. MATHUR, V. MERSCH-SUNDERMANN & K. KÜMMERER (2010): Increased genotoxicity of ciprofloxacin during photo oxidation: A study monitored by the in vitro micronucleus test (MNvit). – Chemosphere, submitted

HANKE, I., H. SINGER, C.S. MCARDELL, M. BRENNWALD, D. TRABER, R. MURALT, T. HEROLD, R. OECHSLIN & R. KIPFER (2007): Arzneimittel und Pestizide im Grundwasser. – Gas Wasser Abwasser 3, 187–196

HEBERER, T. (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. – Toxicology Letters 131, 5–17

HEBERER, T. & D. FELDMANN (2008): Removal of Pharmaceutical Residues from Contaminated Raw Water Sources by Membrane Filtration. – In: KÜMMERER, K. (Ed.): Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks. - 3rd edition. – Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 427–453

HEM, L. J., T. HARTNIK, R. ROSETH & G.D. BREEDVELD (2003): Photochemical degradation of benzotriazole. – Journal of Environmental Science and Health Part A 38, 471–481

HOELZER, J., O. MIDASCH, K. RAUCHFUSS, M. KRAFT, P. KLEE-SCHULTE, J. ANGERER & M. WILHELM (2008): Exposure to perfluorooctanoate (PFOA)-contaminated drinking water resulted in increased PFOA plasma concentrations – a biomonitoring study from Arnsberg, Germany. – Epidemiology 19, 112

HUERTA-FONTELA, M., M.T. GALCERAN, J. MARTIN & F. VENTURA (2008): Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. – Science of the Total Environment 397, 31–40

HUMMEL, D., D. LOEFFLER, G. FINK & T.A. TERNES (2006): Simultaneous determination of psychoactive drugs and their metabolites in aqueous matrices by liquid chromatography mass spectrometry. – Environmental Science & Technology 40, 7321–7328

IARC (1987): Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. – Geneva: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, 1972–PRESENT. S7 57

ISIDORI, M., M. LAVORGNA, A. NARDELLI, A. PARRELLA, L. PREVITERA & M. RUBINO (2005): Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. – Science of the Total Environment 348, 93–101

ISIDORI, M., A. NARDELLI, M. PASCARELLA, M. RUBINO & A. PASCARELLA (2007): Toxic and genotoxic impact of fibrates and their photoproducts on non-target organisms. – Environment International 33, 635–641

JONES, O.H.A., P.G. GREEN, N. VOULVOULIS & J.N. LESTER (2007): Questioning the excessive use of advanced treatment to remove organic micro-pollutants from waste water. – Environmental Science & Technology 41, 5085–5089

KASPRZYK-HORDERN, B., R.M. DINSDALE & A.J. GUWY (2007): Multi-residue method for the determination of basic/neutral pharmaceuticals and illicit drugs in surface water by solid-phase extraction and ultra performance liquid chromatography-positive electrospray ionisation tandem mass spectrometry. – Journal of Chromatography A 1161, 132–145

KNEPPER, T.P., F. SACHER, F.T. LANGE, H.J. BRAUCH, F. KARRENBROCK, O. ROERDEN & K. LINDNER (1999): Detection of polar organic substances relevant for drinking water. – Waste Management 19, 77–99

KOLPIN, D.W., S.J. KALKHOFF, D.A. GOOLSBY, D.A. SNECK-FAHRER & E. M. THURMAN (1997): Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa's ground water, 1995. - Ground Water 35, 679–688

KOLPIN, D.W., D.J. SCHNOEBELEN & E.M. THURMAN (2004): Degradates provide insight to spatial and temporal trends of herbicides in ground water. – Ground Water 42, 601–608

KÜMMERER, K. (Ed.) (2008): Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks. – 3rd edition. – Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 522 pp.

KÜMMERER, K. (2009): The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. – Journal of Environmental Management 90, 2354–2366

LÄNGIN, A., A. SCHUSTER & K. KÜMMERER (2008): Chemicals in the environment – the need for a clear nomenclature: parent compounds, metabolites, transformation products and their elimination. – Clean 36, 349–350

LARSSON, D.G.J., C. DE PEDRO & N. PAXEUS (2007): Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. – Journal of Hazardous Materials 148, 751–755

LEE, C., Y. LEE, C. SCHMIDT, J. YOON & U. VON GUNTEN (2007): Oxidation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) with ozone and chlorine dioxide: kinetics and effect on NDMA formation potential. – Environmental Science & Technology 41, 2056–2063

LOOS, R., B.M. GAWLIK, G. LOCORO, E. RIMAVICIUTE, S. CONTINI & G. BIDOGLIO (2009): EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. – Environmental Pollution 157, 561–568

MARKLUND, A., B. ANDERSSON & P. HAGLUND (2005): Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. – Environmental Science & Technology 39, 7423–7429

MATAMOROS, V. & J.M. BAYONA (2006): Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. – Environmental Science & Technology 40, 5811–5816

METZGER, S., H. KAPP, W. SEITZ, W.H. WEBER, G. HILLER & W. SÜSSMUTH (2005): Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle. – GWF Wasser Abwasser 9, 638-645

NAKAYAMA, S., K. HARADA, K. INOUE, K. SASAKI, B. SEERY, N. SAITO & A. KOIZUMI (2005): Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities. – Environmental Sciences 12, 293–313

NYLUND, K., M. HAGLUND, D. BERGGREN, A. KIERKEGAARD, A. ALLAN, L. APLUND & C. DEWITT (2002): Brominated flame retardants in sludge (in Swedish). – Report no 5188, Swedish EPA

ORT, C., C. SCHAFFNER, W. GUJER & W. GIGER (2005): Modeling stochastic load variations in sewer systems. – Water Science & Technology 52, 113–122

PELAEZ, M., M.G. ANTONIOU, D.D. DIONYSIOU, A.A. DE LA CRUZ, K. TSIMELI, T. TRIANTIS, A HISKIA, T. KALOUDIS, C. WILLIAMS, M. AUBEL, A. CHAPMAN, A. FOSS, U. KHAN, K.E. O'SHEA & J. WESTRICK (2009): Sources and Occurrence of Cyanotoxins Worldwide. - In: KASSINOS, D., BESTER, K., KÜMMERER, K. (eds.): Xenobiotics in the Urban Water Cycle. – Springer, New York, 101–127

PURDOM, C.E., P.A. HARDIMAN, V.J. BYE, N.C. ENO, C.R. TYLER & J.P. SUMPTER (1994): Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. – Chemistry and Ecology 8, 275–285

PUTSCHEW, A., U. MIEHE, A.S. TELLEZ & M. JEKEL (2007): Ozonation and reductive deiodination of iopromide to reduce the environmental burden of iodinated x-ray contrast media. – Water Science & Technology 56, 159–165

RAVINA, M., L. CAMPANELLA & J. KIWI (2002): Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. – Water Research 36, 3553–3560

REEMTSMA, T. (1999): Methods of analysis of polar aromatic sulfonates from aquatic environments. – Journal of Chromatography 733, 473–489

REEMTSMA, T.& M. JEKEL (eds.) (2006): Organic Pollutants in the Water Cycle: Properties, Occurrence, Analysis and Environmental Relevance of Polar Compounds. – 1st edition. – Viley VCH, Weinheim, 368 pp.

REINER, J.L. & K. KANNAN (2006): A survey of polycyclic musks in selected household commodities from the United States. – Chemosphere 62, 867–873

RIEGER, P.G., H.M. MEIER, U. GERLE, T. GROTH & H.J. KNACKMUSS (2002): Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. – Journal of Biotechnology 94, 101–123

RODIL, R., J.B. QUINTANA, P. LOPEZ-MAHIA, S. MUNIATEGUILORENZO & D. PRADA-RODRIGUEZ (2009): Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. – Journal of Chromatography A 1216, 2958–2969

SCHLUMPF, M., S. DURRER, O. FAASS, C. EHNES, M. FUETSCH, C. GAILLE, M. HENSELER, L. HOFKAMP, K. MAERKEL, S. REOLON, B. TIMMS, J.A.F. TRESGUERRES & W. LICHTENSTEIGER (2008): Developmental toxicity of UV filters and environmental exposure: a review. – International Journal of Andrology 31, 144–151

SCHMIDT, C.K. & H.J. BRAUCH (2008): N,N-dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. – Environmental Science & Technology 42, 6340–6346

SCHMITT-JANSEN, M., P. BARTELS, N. ADLER & R. ALTENBURGER (2007): Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products. – Analytical and Bioanalytical Chemistry 387, 1389–1396

SCHRÖDER, H. F. (2002): Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable polar compounds by membrane bioreactors. – Water Science & Technology 46, 57–64

SCHULTE-OEHLMANN, U., J. OEHLMANN & W. PÜTTMAN (2007): Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt – Einträge, Vorkommen und der Versuch einer Bestandsaufnahme. – Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung 19, 168–179

SCHUSTER, A., C. HÄDRICH & K. KÜMMERER (2008): Flows of active pharmaceutical ingredients originating from health care practices on a local, regional, and nationwide level in Germany – is hospital effluent treatment an effective approach for risk reduction? – Water Air and Soil Pollution 8, 457–471

SCHWARZENBACH, R., B.I. ESCHER, K. FENNER, T.B. HOFSTETTER, A.C. JOHNSON, U. VON GUNTEN & B. WEHRLI (2006): The challenge of micropollutants in aquatic systems. – Science 313, 1072–1077

SEINEN, W., J.G. LEMMEN, R.H.H. PIETERS, E.M.J. VERBRUGGEN & B. VAN DER BURG (1999): AHTN and HHCB show weak estrogenic – but no uterotrophic activity. – Toxicology Letters 111, 161–168

SÜTTERLIN, H., R. ALEXY, A. COKER & K. KÜMMERER (2008): Mixtures of quaternary ammonium compounds and anionic organic compounds in the aquatic environment: Elimination and biodegradability in the closed bottle test monitored by LC-MS/MS. – Chemosphere 72, 479–484

SUMPTER, J.P. & S. JOBLING (1995): Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. – Environmental Health Perspectives 103, 173–178

TERNES, T.A. & A. JOSS (eds.) (2006): Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The challenge of micro-pollutants in urban water management. – IWA Publishing, London, 468 pp.

VETHAAK, D., M. SCHRAP & P. DE VOOGT (eds.) (2006): Estrogens and Xenoestrogens in the Aquatic Environment: an Integrated Approach for Field Monitoring and Effect Assessment. – Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola

WATKINSON, A.J., E.J. MURBY & S.D. COSTANZO (2007): Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. – Water Research 41, 4164–4176

WATSON, S.B., J. RIDAL & G.L. BOYER (2008): Taste and odour and cyanobacterial toxins: impairment, prediction, and management in the Great Lakes. – Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 65, 1779–1796

WEBER, W.H., W. SEITZ, W. SCHULZ & H.A. WAGENER (2007): Detection of the metabolites desphenyl-chloridazon and methyldesphenyl-chloridazon in surface water, groundwater and drinking water. – Vom Wasser 105, 7–14

WEI-HSIANG, C. & T.M. YOUNG (2008): NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. – Environmental Science & Technology 42, 1072–1077

WEISS, S., J. JAKOBS & T. REEMTSMA (2006): Discharge of three benzotriazole corrosion inhibitors with municipal wastewater and improvements by membrane bioreactor treatment and ozonation. – Environmental Science & Technology 40, 7193–7199

WENZEL, H., H.F. LARSEN, J. CLAUSON-KAAS, L. HØIBYE & B.N. JACOBSEN (2008): Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micropollutants using environmental life cycle assessment. – Water Science & Technology 57, 27–32

ZUCCATO, E., S. CASTIGLIONI, R. BAGNATI, C. CHIABRANDO, P. GRASSI & R. FANELLI (2008a): Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. – Water Research 42, 961–968

ZUCCATO, E., C. CHIABRANDO, S. CASTIGLIONI, R. BAGNATI & R. FANELLI (2008b): Estimating community drug abuse by wastewater analysis. – Environmental Health Perspectives 116, 1027–1032

ZWIENER, C. & F.H. FRIMMEL (2004): Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment and their Significance for Drinking Water Production. – In: KÜMMERER, K. (Ed.): Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks. – 2nd edition. – Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 121–132