

Zukunftsforum Naturschutz: Vom Wasser und seinem Lauf
13.11.2010 in Stuttgart

Hormone, Pharmaka und andere Spurenstoffe in den Gewässern – Gefahren, Auswirkungen und Möglichkeiten ihrer Eliminierung

Prof. Dr. Jörg W. Metzger
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft
Universität Stuttgart, Bandtäle 2
70569 Stuttgart
email: joerg.metzger@iswa.uni-stuttgart.de
<http://www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/>

Einleitung

Die Zahl der weltweit produzierten Chemikalien steigt stetig an. EU-weit sind deutlich über 100.000 Stoffe im Umlauf. Ihr Einsatzbereich ist vielfältig. Sie finden sich in vielen Produkten, die auf der einen Seite in den letzten Jahrzehnten zur deutlichen Verbesserung der Lebensqualität beigetragen haben, wie z.B. in Wasch- und Reinigungsmitteln, Kunststoffen, Farben, Kleidung, etc. Wir sind dadurch aber auf der anderen Seite ständig von einer Vielzahl von Chemikalien umgeben, und es gibt nahezu keinen Ort mehr der "chemikalienfrei" wäre. Ob von diesen Chemikalien ein Risiko für Gesundheit und Umwelt ausgeht oder nicht, hängt von den individuellen Eigenschaften der Stoffe ab. Als besonders problematisch gelten Stoffe mit sogenannten PBT-Eigenschaften. Dabei steht "P" für persistent, also schlecht bzw. nicht abbaubar, "B" für bioakkumulierbar, d.h. sie werden in Organismen (z.B. im Fettgewebe) angereichert, und "T" für toxisch, also schädigend für Pflanzen und Tiere bzw. die gesamte Umwelt (ökotoxisch). Bei den humantoxischen Wirkungen müssen akute Wirkungen (z.B. Lethalität, leber- oder nierenschädigende Wirkung, Immun- und Nerventoxizität) und chronische Toxizität (z.B. krebserregende, hormonartige, erbgut- oder embryoschädigende Wirkung) unterschieden werden. Über die Wirkung von Verbindungen, die zwar in geringsten Konzentrationen, aber permanent über lange Zeit aufgenommen werden, kann meist nur spekuliert werden. Solche chronischen Wirkungen sind bisher wenig untersucht und auch die Bestimmung chronischer Wirkungen ist im Allgemeinen deutlich (zeit)aufwändiger, und damit auch teurer als die akuter Wirkungen. Auch der Nachweis eines eindeutigen Zusammenhangs zwischen Exposition und Wirkung ist aufgrund der langen Zeitspanne bis zum Auftreten der Wirkung häufig schwierig. Chronische Effekte können bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen auftreten, die deutlich unter denen liegen, die für akute Wirkungen notwendig sind. Es ist deshalb schwer vorhersagbar, ob bei solchen „Mikroverunreinigungen“ mit einer Gefährdung von Mensch und Umwelt gerechnet werden muss. Meistens liegen in der Umwelt auch komplexe Stoffgemische vor, deren Wirkung noch schwieriger zu bewerten ist, da sich additive, überadditive, synergistische und inhibitorische Effekte überlagern können.

Für viele Umweltchemikalien stellen weniger die humantoxischen, als die ökotoxischen Wirkungen ein Problem dar, beispielsweise durch negative Beeinflussung einzelner Glieder der Nahrungskette. Im Wasser lebende Organismen stehen über das gereinigte Abwasser unmittelbar mit den darin enthaltenen Spurenstoffen in Kontakt.

Bedeutsam für die Abschätzung einer potenzielle Gesundheitsgefährdung ist daneben auch die Frage, ob, wie und in welcher Konzentration der Stoff aus den Produkten freigesetzt und vom Organismus aufgenommen wird (z.B. über die Haut, die Lunge, den Verdauungstrakt),

ob und wie er verstoffwechselt (metabolisiert und transformiert) wird, und ob und wie schnell er wieder ausgeschieden wird.

Ein Stoff kann nur dann in der Umwelt gefunden werden, wenn seine Konzentration oberhalb der sogenannten *Bestimmungsgrenze* des eingesetzten analytischen Verfahrens liegt. Eine Verbesserung der Bestimmungsgrenzen erreicht man durch Anreicherungs-schritte (z.B. Extraktionsverfahren), die im Allgemeinen Teil der analytischen Methode sind. Auch ein relativ gut abbaubarer - also nicht persistenter - Stoff kann zum Problem werden, wenn er andere negative Umwelteigenschaften hat, permanent nachgeliefert wird (z.B. über das Abwasser aus Kläranlagen) und die Menge, die eingetragen wird, größer ist als die Menge, die abgebaut bzw. eliminiert wird. Aufgrund der rasanten Weiterentwicklung und Optimierung von analytischen Techniken und Methoden ist heute für viele Wasserinhaltsstoffe eine verlässliche Bestimmung von Konzentrationen im Bereich Mikrogramm (10^{-6} g = 1 Millionstel Gramm) pro Liter bis hin zu weniger als einem Nanogramm (10^{-9} g = 1 Milliardstel Gramm) pro Liter möglich. Stoffe, die in so niedrigen Konzentrationen in der Umwelt vorkommen, werden *Spurenstoffe* genannt, bzw. *organische Spurenstoffe* - wenn es sich um Kohlenstoffverbindungen handelt. Man spricht auch von »persistenten organischen Schadstoffen«, im englischen *persistent organic pollutants*, abgekürzt »POPs«. Konzentrationen von 10^{-6} bzw. 10^{-9} g/L entsprechen den Konzentrationen, die sich ergeben, wenn ein Stück Würfelzucker (2,7 g) in 2,7 Millionen Liter (Tankerinhalt) bzw. 2,7 Milliarden Liter (Inhalt eines Stausees) gelöst wird.

Durch Phänomene, die als *Globale Destillation* und *Grashüpfer-effekt* bezeichnet werden, gelangen POPs, aus den Regionen, wo sie eingesetzt werden, bis in die arktischen Bereiche, wo sie dann verbleiben und bioakkumuliert werden können. So wurden in der Muttermilch von Inuit-Frauen hohe Belastungen an organischen Spurenstoffen gefunden.

Mit organischen Spurenstoffen beschäftigt sich die Wissenschaft schon einige Jahrzehnte, beispielsweise bereits seit den 60er Jahren mit den hochtoxischen polychlorierten Dibenzodioxinen (»Dioxine«), die bei Verbrennungsprozessen entstehen können, oder dem persistenten, bioakkumulierbaren und ubiquitär (= in der Umwelt weltweit auffindbaren) Insektizid DDT. Für solche "klassischen" Schadstoffe existieren für die verschiedenen Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft schon seit langem gesetzliche Regelungen und Grenzwerte. Daneben werden laufend weitere chemische Stoffe aus unterschiedlichsten Substanzgruppen in der Umwelt entdeckt, über deren potenzielle toxische und ökotoxische Wirkungen bisher wenig oder nichts bekannt ist. Sie werden nicht regelmäßig und systematisch untersucht und unterliegen bislang auch keiner gesetzlichen Regulierung. Für diese wurde der Begriff "*emerging pollutants*" geprägt. Sie finden z.B. Verwendung als Arzneimittel, Körperpflegemittel, Flammschutzmittel oder Biozid oder sind als Bestandteil darin enthalten.

Analytik und Bewertung von Spurenstoffen

Um einen Stoff bewerten zu können, müssen neben den auftretenden Umweltkonzentrationen die möglichen Wirkungen, die von dem Stoff in dieser Konzentration ausgehen können, bekannt sein. Die Risikobewertung von Umweltschadstoffen erfordert generell die Unterscheidung zwischen potenziellen Auswirkungen auf den Menschen und Auswirkungen auf andere Organismen bzw. das Ökosystem.

Zur Bestimmung der Umweltkonzentrationen werden hochempfindliche analytische Methoden eingesetzt, hauptsächlich Gas- oder Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS bzw. LC-MS). Sie liefern Informationen über die Konzentrationen von Einzelstoffen. Die Wahl des Verfahrens richtet sich vor allem danach,

1) Stoff wird deponiert, verdunstet ... → an der kältesten Stelle abgelagert
↳ liegen (deshalb Belastung der Pole)

welche *Polarität* der Stoff besitzt, und damit auch, ob der Stoff gut oder schlecht wasserlöslich ist. Da für die Quantifizierung eine Stoffauswahl getroffen werden muss, können mit instrumenteller Analytik nur die Stoffe, die man bereits vorher kennt und definiert hat, bestimmt werden.

Während man die Umweltkonzentrationen durch Messung mittels instrumenteller Analytik oder Berechnung (z.B. aus Verbrauchs- oder Produktionsmengen) erhält, werden zur Bestimmung der Wirkungen Biotestsysteme (Bioassays) herangezogen. Da ein einzelner Test meist nur einen einzelnen Aspekt (z.B. akute Toxizität) aus dem gesamten möglichen Wirkungsspektrum wiedergibt und auch nur ein bestimmter Testorganismus (z.B. Fisch) zugrunde liegt, ist dessen Aussagekraft eingeschränkt. Ergebnisse, die mit einer bestimmten Spezies (z.B. Bakterien) durchgeführt werden, sind nicht unmittelbar auch auf die einer anderen Spezies (z.B. den Menschen) oder gar eines ganzen Ökosystems übertragbar. Sinnvoll, aber auch teurer ist es deshalb, nicht nur einen, sondern mehrere Biotests parallel einzusetzen. Der Bioassay liefert Informationen über die Wirkung der Gesamtheit aller Komponenten einer Umweltprobe. Eine vorherige Kenntnis der Bestandteile der Probe bzw. eine vorherige Stoffauswahl ist hier nicht erforderlich.

Aus der instrumentellen Analytik erhält man die Umweltkonzentration, im Englischen „*predicted environmental concentration*“ (PEC) genannt, und aus dem Bioassay die Wirkschwelle, „*predicted no effect concentration*“ (PNEC), die die höchste Konzentration angibt, bei der noch keine Wirkung auftritt. Beide Werte bilden die Basis für eine Risikobewertung. Ist das Verhältnis $PEC/PNEC > 1$, so ist der Stoff als umweltkritisch einzustufen und es sind entsprechende Maßnahmen zur Verminderung der Umweltkonzentrationen zu ergreifen.

Grenzwerte und neue Spurenstoffe

Vom *Vorsorgeprinzip* her sollten die Konzentrationen von Stoffen, die in der Umwelt auftreten, entweder unterhalb der biologischen Wirkschwelle liegen, oder (ggf. unter Berücksichtigung eines gewissen Sicherheitsabstandes) kleiner als die Bestimmungsgrenze sein. Ob die Wirkung für einen Organismus - z.B. die männliche Regenbogenforelle, die in Gegenwart von estrogen-wirksamen Substanzen das normalerweise nur in weiblichen Fischen auftretende Eidotterprotein Vitellogenin produziert - tatsächlich bedrohlich bzw. gesundheitsschädlich ist oder nicht, spielt dabei zunächst keine Rolle.

Die steigenden Empfindlichkeiten bzw. sinkenden Bestimmungsgrenzen der analytischen Methoden führen dazu, dass immer mehr Verbindungen in Abwässern, Oberflächenwässern und Grundwässern gefunden werden. Selbst in Trinkwässern, die aufwändigen Aufbereitungsverfahren unterzogen werden, werden in letzter Zeit öfters Spurenstoffen gefunden. Analytisch gesehen ist es unmöglich, die gänzliche Abwesenheit eines Stoffes zu beweisen, da der Wert "Null" analytisch nicht definiert ist. Die Forderung, dass Trinkwasser frei von Spurenstoffen sein soll, ist ohne gleichzeitige Angabe einer Grenzkonzentration wenig sinnvoll. Wird mit einer analytischen Methode "nichts" gefunden, dann liegt die Konzentration für den entsprechenden Stoff unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode - er ist qualitativ nicht nachweisbar; er kann aber durchaus in geringeren Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden sein.

Im Rahmen der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) wurden bereits für über 100 Stoffe Grenzwerte („Qualitätsnormen“) festgelegt. Auf Basis des Konzeptes der „Summation gleichzeitig - ähnlicher Stoffgruppen“ empfahl das Umweltbundesamt (März 2003) für genotoxische Stoffe, die potenziell ins Trinkwasser gelangen können, einen allgemeinen „gesundheitlich sicheren Orientierungswert“ von 10 ng/L pro Stoffgruppe, für schwach bis

nicht genotoxische 100 ng/L. Häufig jedoch sind Grenzwerte nicht toxikologisch bzw. ökotoxikologisch begründet, sondern orientieren sich an dem analytisch Machbaren. Es wird dann ein Grenzwert in der Nähe der Bestimmungsgrenze festgesetzt (ein Beispiel ist der Grenzwert von 100 ng/L für Einzelpestizide im Trinkwasser).

Um bestehende und zukünftige Umweltbelastungen mit Spurenstoffen zu verhindern oder zu verringern, gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten. *Vorsorglichen Maßnahmen* zielen darauf ab, von vorne herein die Herstellung von problematischen Chemikalien zu unterbinden. Sind solche Chemikalien bereits auf dem Markt, lassen sich darüber hinaus Anwendungsverbote aussprechen, und bei der Neuzulassung von Chemikalien können Auflagen mit entsprechenden Umweltkriterien erlassen werden. Bei *nachsorgenden Maßnahmen* versucht man, den Stoff nachträglich aus der Umwelt zu entfernen, beispielsweise durch Abwasserreinigung in Kläranlagen. Grundsätzlich ist die Vorsorge der Nachsorge vorzuziehen. Da sich das Wissen um die Gefährlichkeit von Chemikalien durch neue Erkenntnisse verändern kann, und man bestehenden Umweltbelastungen (z.B. verursacht durch alte Deponien) nur durch nachsorgende Maßnahmen begegnen kann, sollten beide Ansätze parallel verfolgt werden.

Um Umweltbelastungen mit POPs zu bekämpfen, wurde verschiedene internationale Umweltabkommen abgeschlossen. Dazu gehört z.B. das Stockholmer Übereinkommen zu POPs, ein globales Abkommen der Stockholm Konvention, der bisher 124 Vertragsstaaten angehören. Ziel ist die Beendigung oder Einschränkung der Produktion, der Verwendung und der Freisetzung ausgewählter, besonders problematischer Schadstoffe (darunter das sogenannte "Dreckige Dutzend") sowie die Identifizierung neuer POPs. Die POPs-Liste wurde erst kürzlich (Ende August 2010) um neue Stoffe erweitert. Neben Industriechemikalien (einige chlorierte Pestizide, polychlorierte Biphenyle (PCB), polybromierte Flammschutzmittel) enthält die Liste auch unabsichtlich (z.B. durch Verbrennung) in die Umwelt entlassene Stoffe (z.B. polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD und PCDF)), deren Bildung nur über eine Änderung von Produktionsverfahren und Verbrennungsprozessen verhindert werden kann. Aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit haben diese (lipophilen, also "fettliebenden") Verbindungen eine starke Tendenz zur Bioakkumulation und sind im Wasser zum größten Teil an Feststoffe (Schwebstoffe, Sedimentpartikel) gebunden.

Wasserversorgungsunternehmen bereiten in letzter Zeit jedoch weniger die lipophilen Stoffe Sorgen, als vielmehr die gut wasserlöslichen (hydrophilen bzw. polaren) Stoffe, da sie im Allgemeinen schlechter mit üblichen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung (z.B. Adsorption) entfernbar sind. Nach wie vor verursachen Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) sowie deren stabile Abbauprodukte (Metaboliten) Probleme. Im Zuge der Trinkwassergewinnung kann die chemische Behandlung von Rohwasser, das solche Stoffe enthält, zur Bildung weiterer unerwünschter und toxischer Nebenprodukte führen. Aktuell sind daneben insbesondere Arzneimittelwirkstoffe und hormonartig wirkende Stoffe als Ursache der Kontamination von Rohwässern (Grund- und Oberflächenwasser) ins Blickfeld gerückt.

Arzneimittelwirkstoffe

In Deutschland sind über 1200 Wirkstoffe unterschiedlichster Struktur bekannt, die allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen pharmazeutisch aktiver Bestandteil von Human- und Tierarzneimitteln sind. Dazu kommen Kontrastmittel aus der medizinischen Diagnostik, z.B. für die Radiologie (iodierte Verbindungen) und die Kernspintomographie

(gadoliniumhaltige Komplexbildner). Die Wirkstoffe werden nach Applikation in unveränderter oder metabolisierter Form ausgeschieden und gelangen ins Abwasser. In der Kläranlage werden einige davon nicht oder nur teilweise eliminiert. Gereinigtes Abwasser ist deshalb eine der Haupteintragspfade für diese Stoffe. Aufgrund der demographischen Entwicklung der Bevölkerung („Überalterung“) ist mit einem Anstieg der Verschreibungszahlen und damit auch der Umweltbelastung zu rechnen.

Arzneimittel gehören zu den am besten humantoxikologisch untersuchten chemischen Verbindungen. Die Prüfung der Toxizität der Wirkstoffe und möglicher im Körper entstehender Metaboliten sind Bestandteil des aufwändigen und sehr teuren Zulassungsverfahrens für Medikamente. Akute Wirkungen sind aufgrund der niedrigen Umweltkonzentrationen für die meisten Arzneimittelwirkstoffe nicht zu erwarten. Allerdings wurde festgestellt, dass beispielsweise der Wirkstoff Diclofenac, ein entzündungshemmendes Schmerzmittel, bereits in Konzentrationen von 5 µg/L eine Nierenschädigung bei Regenbogenforellen verursachen kann. Beeinträchtigung von im Wasser lebenden (aquatischen) Organismen durch chronische Effekte können grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden. Wie im Leitfaden der EMEA (European Medicines Agency) aufgeführt ist, gehen auch von α -Ethinylestradiol, dem Hauptbestandteil der Antibaby-Pille, und dem Antiepileptikum und stimmungsaufhellenden Mittel Carbamazepin ökotoxikologische Risiken aus.

Zu den Arzneimittelwirkstoffen, die bislang im Roh- bzw. Trinkwasser in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen worden, gehören Stoffe: Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol (ein Sulfonamid-Antibiotikum) und einige iodierte Röntgenkontrastmittel. Diese Stoffe werden derzeit auch als Leitparameter für Arzneimittelwirkstoffe im Wasser diskutiert.

Verbindungen mit hormonartiger Wirkung

Im Jahr 1996 erschien das Buch „Die bedrohte Zukunft“ (engl.: „Our stolen future“) der drei Autoren Colborn, Dumanowski und Myers, das Verbindungen mit hormonartigen Wirkung als neues Umweltproblem thematisierte. Damit wurden Öffentlichkeit und Wissenschaft sensibilisiert und der Anstoß für weitergehende Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet gegeben. Gemäß diesen Autoren sind „eine große Zahl vom Menschen geschaffener, in die Umwelt freigesetzter Substanzen sowie einige wenige natürliche Substanzen...in der Lage, in das endokrine System von Mensch und Tier störend einzugreifen.“ Unter *endokrinem System* versteht man dabei das tierische System von Drüsen und davon gebildeten Hormonen. Die entsprechenden Störungen verursachenden Chemikalien werden als *endokrine Disruptoren* (endocrine disrupting chemicals, EDC) bezeichnet.

Im menschlichen und tierischen Körper sind zahlreiche Hormone und Hormongruppen bekannt. Die Umweltforschung hat sich jedoch bisher im Wesentlichen auf zwei Gruppen, die der Sexualhormone und die der Schilddrüsenhormone, beschränkt. Einen Schwerpunkt bildet nach wie vor die estrogene Wirkung von Chemikalien.

EDC können in vier Gruppen eingeteilt werden:

1. natürliche Hormone, die von Mensch und Tier gebildet und unverändert oder in metabolisierter Form ausgeschieden werden,
2. synthetische Hormone, die in Hormonpräparaten und Kontrazeptiva enthalten sind und nach bestimmungsgemäßem Gebrauch ebenfalls ausgeschieden werden,
3. Pflanzeninhaltsstoffe mit hormonartiger Wirkung (Phytohormone), wie der Holzbestandteil β -Sitosterol oder verschiedene Isoflavone,

4. Industriechemikalien (Umwelt-, Xeno- oder Pseudohormone), die in verschiedenen Anwendungen zum Einsatz kommen und die teilweise in tausenden von Jahrestonnen produziert werden.

Die gefundenen Umweltkonzentrationen der ersten beiden Gruppen liegen im ng/L-Bereich, die der beiden anderen im µg/L-mg/L -Bereich. Die Wirksamkeit in verschiedenen Biotestsystemen ist allerdings für Vertreter der beiden letzten Gruppen um den Faktor 10^4 - 10^5 niedriger als die Vertreter der natürlichen und synthetischen Hormone.

Xenohormone

Die derzeit hauptsächlich diskutierten Industriechemikalien mit hormonartiger Wirkung sind

- Alkylphenole (Nonyl- und Octylphenol), die z.B. Abbauprodukte von anionischen Tensiden (Alkylphenoethoxylate) sind,
- Bisphenol A, ein Monomer für die Synthese von Polycarbonaten (daraus besteht beispielsweise ein CD-Rohling),
- Tributylzinn und andere Zinnorganika, in Antifouling-Farben (Schiffsanstrich zur Verhinderung des Muschelbesatzes),
- 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether, ein additives bromiertes Flammschutzmittel, das Wechselwirkung mit dem strukturähnlichen Schilddrüsenhormon Thyroxin zeigt
- verschiedene Pflanzenschutzmittel, wie DDT und Endosulfan.

Der Gesetzgeber hat bereits reagiert. So finden sich unter den 33 aufgeführten Stoffen der Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG folgende, die hormonartig wirken: 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether, Diethylhexylphthalat (DEHP), Endosulfan, Nonylphenol/ *p*-Nonylphenol, Octylphenol/ *p-tert.*-Octylphenol, Tributylzinnverbindungen.

Bisher gibt es nur wenige Beispiele, bei denen der Zusammenhang zwischen Exposition und Wirkung von EDC beim Menschen eindeutig nachgewiesen ist. In den meisten Fällen erfolgte die Exposition dabei in relativ hohen Konzentrationen (deutlich höher als potenzielle Umweltkonzentrationen). Beispiele für endokrine Disruptoren, die *beim Menschen* eindeutige, negative Wirkungen verursachten, sind Diethylstilbestrol und 1,2-Dibrom-3-chlorpropan:

- *Diethylstilbestrol* (DES), ein synthetisches nicht-steroidales Estrogen, wurde zwischen 1938 und 1971 mehreren Millionen Schwangeren in den USA als Medikament zur Vermeidung von Schwangerschaftskomplikationen (Fehlgeburten) verordnet. Es stellte sich später heraus, dass es für diesen Zweck unwirksam ist. Die Einnahme des Medikaments führte zu einem erhöhten Brustkrebsrisiko bei der Mutter sowie Entwicklungsstörungen (Missbildung/ Anomalien) des Genitaltrakts sowie Unfruchtbarkeit und Schwangerschaftsproblemen beim Nachwuchs. DES ist daneben ein (verbotener) Wachstumsförderer bei der Tierzucht.
- *1,2-Dibrom-3-chlorpropan* (DBCP), ein Nematizid, das in den 50er Jahren entwickelt wurde, führte in den 80er Jahren aufgrund des unsachgemäßen Umgangs (mangelnder Schutz beim Versprühen) zur Sterilisation von ca. 1000 Bananenplantagen-Arbeitern (DBCP hemmt die Spermio-genese beim Menschen). Das gleiche Problem trat auch bei Arbeitern in einem Chemieunternehmen in den USA auf.

Die Diskussion, ob EDC auch für die beobachtete steigende Zahl von Brust- und Hodenkrebs-Fällen und Mißbildungen der Geschlechtsorgane sowie eine sinkende Spermienzahl und -qualität (Unfruchtbarkeit) verantwortlich sein könnte, wird nach wie vor kontrovers geführt.

Zu den diskutierten *negativen ökologischen Auswirkungen* von EDC gehören u.a. die potenzielle Geschlechterverschiebung (v.a. Verweiblichung) bei Populationen von Fischen und Amphibien, die Mißbildungen und Anomalitäten der Geschlechtsorgane (Imposex, Intersex; Hermaphrodie) bei Schnecken und Reptilien sowie die Induktion der Synthese des Eidotterproteins Vitellogenin bei männlichen Fischen. Der Nachweis von Vitellogenin wird aufgrund seiner Empfindlichkeit – der Effekt tritt bereits ab 0,5 ng/L Estradiol bei Regenbogenforellen auf – als Testsystem für endokrine Wirkung eingesetzt (Vitellogenin-Assay). Beispiele für EDC, die *im Ökosystem* eindeutige und negative Wirkungen verursachten, sind das Insektizid DDT, das zur Feminisierung von Fischen und Seemöwen und zum Populationsrückgang von Florida-Alligatoren im Lake Apopka führte, und das Antifouling-Mittel TBT, das Imposex (gleichzeitiges Auftreten weiblicher und männlicher Geschlechtsorgane) bei bestimmten aquatischer Schnecken bewirkt und damit die Population schädigt.

Phytohormone

In den 40er Jahren ließ man Schafe in Australien länger als gewöhnlich auf Weiden grasen, die mit Rotklee (Erdfrüchtiger Klee; *Trifolium subterraneum*) bestanden waren. Daraufhin ging der Anteil der gebärenden Schafe auf weniger als 30% zurück. Dieses Phänomen wird als *Kleekrankheit* bezeichnet. Es konnte gezeigt werden, dass bestimmte Isoflavonoide im Klee für diesen Effekt verantwortlich sind. Solche Verbindungen pflanzlicher Herkunft nennt man Phytohormone.

Im Körper erfüllen Hormone lebenswichtige Funktionen. Sojaprodukte gelten als krebsschutz, was auf die darin enthaltenen Phytoestrogene zurückgeführt wird. Dies zeigt, dass endokrin-wirkende Stoffe nicht *per se* negativ sind. Ob der Effekt einer endokrin wirkenden Verbindung positiv oder negativ ist, hängt von verschiedenen Faktoren ab, u.a. von:

- der Art der hormonell wirksamen Verbindung,
- ihrer Wirkstärke und dem Wirkort,
- der Bioverfügbarkeit und der Konzentration am Wirkort,
- der Art und Dauer der Exposition,
- dem Zeitpunkt der Exposition (Entwicklungsstadium),
- den artspezifischen Aufnahme- und Eliminationsmechanismen.

Für den Nachweis hormoneller estrogener Aktivität eignet sich der „*E-Screen-Assay*“ als Labortest besonders gut. Es handelt sich dabei um einen *in vitro* - Proliferationstest unter Verwendung einer humanen Brustkrebszelllinie (MCF-7). Die Zellen, die ursprünglich menschlichem Tumorgewebe entnommen wurden, teilen sich vermehrt bei Anwesenheit von estrogenartig wirkenden Verbindungen. Das Ausmaß der Zellteilung lässt sich über eine in biochemischen Laboratorien übliche kolorimetrische Proteinbestimmung quantifizieren. Nachgewiesen werden alle Verbindungen, die an den Estrogenrezeptor binden und so die Proliferation der Zellen induzieren. Der E-Screen-Assay ist robust und damit einsetzbar für Umweltproben und Mischungen. Er hat eine hohe Empfindlichkeit (0,5 ng/L Estradiol) und eignet sich als Pre-Screening-Methode. Er liefert als Ergebnis einen biologischen Summenparameter für die Gesamtöstrogenität; die Messgröße ist die Estradioläquivalentkonzentration EEQ, d.h. die Aktivität der Probe relativ zu einer bestimmten Konzentration Estradiol.

Die bisherigen Untersuchungen von Abwasser, Oberflächenwasser und Grundwasser zeigen, dass EDC hauptsächlich *über das Abwasser* in die aquatische Umwelt eingetragen werden.

Abwasser kann Oberflächengewässer und Grundwässer potenziell über defekte Kanäle oder über die Kläranlage mit EDC kontaminieren. Die Verwendung entsprechend kontaminierter Rohwasser stellt prinzipiell eine Gefahr für die Trinkwasserqualität dar. Eine verbesserte Abwasserreinigung mindert die direkte Kontamination des Vorfluters.

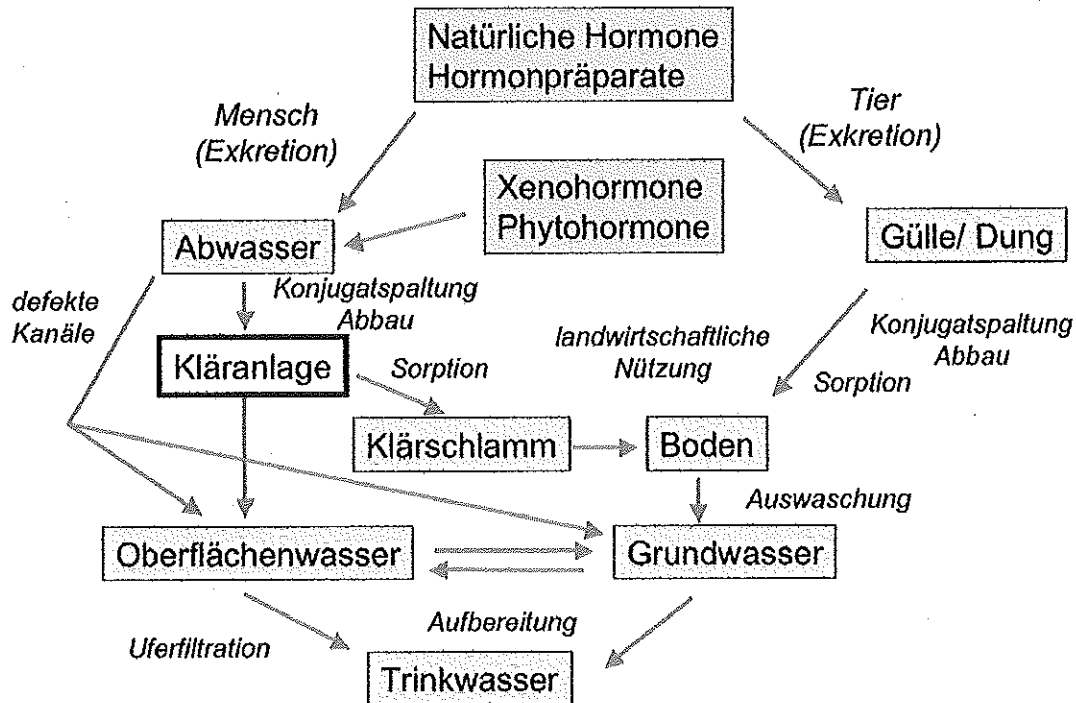


Bild 1: Eintragspfade von hormonell wirksamen Stoffen in die aquatische Umwelt

Im Abwasser von Zu- und Ablauf von Kläranlagen wurden natürliche und synthetische Hormone im ng/L-Bereich und Phyto- und Xenohormone im µg/L-Bereich nachgewiesen. Die estrogenen Gesamtaktivität der Abwasserproben (bestimmt mit E-Screen-Assay) wurde verglichen mit der Gesamtaktivität, die sich aus der Summe der Konzentrationen (bestimmt mit GC-MS) multipliziert mit der relativen Wirkstärke ausgewählter estrogenen Verbindungen ergab. Es zeigte sich, dass die natürlichen und synthetischen Estrogene den Hauptanteil der estrogenen Gesamtwirkung ausmachten. Die Eliminationsleistung für estrogen wirksame Verbindungen ermittelt aus der Differenz von Zulauf- und Ablaufkonzentrationen ist bei den meisten Kläranlagen in Baden-Württemberg größer als 90%. Allerdings weist das gereinigte Abwasser immer noch eine Restaktivität auf, die zu biologischen Effekten führen kann. Trockenwetterlagen mit Niedrigwasser, wie für die Zukunft verstärkt prognostiziert, werden die Konzentrationen von Spurenstoffen im Oberflächengewässer erhöhen und möglicherweise biologische und ökologische Effekte verstärken.

Besonders hohe Konzentrationen an Spurenstoffen treten in kleinen Fließgewässern mit hohem Abwasseranteil auf. Bei Trockenwetter können sich die Konzentrationen deutlich erhöhen. Im Falle der Hormone und Arzneimittel lässt sich ein Eintrag ins Abwasser schlecht vermeiden, so dass hier geeignete nachsorgende Maßnahmen ergriffen werden müssen, um das Oberflächen- und Grundwasser zu schützen. So lässt sich die Elimination von

Spurenstoffen durch die Optimierung der bestehenden Reinigungsstufen auf kommunalen Kläranlagen (z.B. eine Erhöhung des Schlammalters in der biologischen Stufe) oder den Ausbau mit weiteren Reinigungsstufe verbessern. Beispielsweise wird die Konzentration von Estrogenen im Abwasser durch die nachgeschaltete bzw. zusätzliche Behandlung mit Aktivkohle deutlich reduziert. Gleichzeitig werden dadurch auch andere Stoffe mit ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften entfernt. Da Aktivkohle auch in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird, und dort darüber hinaus auch weitere kombinierte Reinigungs- und Aufbereitungsverfahren eingesetzt werden, ist der Übergang von EDC vom Roh- ins Trinkwasser recht unwahrscheinlich, und Berichte über vermeintliche Befunde sind kritisch zu hinterfragen.

Durch eine weitere Behandlungsstufe, wie die der Aktivkohlebehandlung, steigt im Allgemeinen die Qualität des gereinigten Abwassers. Dies ist vor dem Hintergrund laufend neu im Wasser gefundener, bislang noch nicht im Fokus der Wissenschaft stehenden Industriechemikalien bedeutsam. Bei Oxidationsverfahren, wie der Chlorung oder Ozonung, als weiterer Reinigungsstufe muss berücksichtigt werden, dass - wie aus der Trinkwasseraufbereitung bekannt ist - Nebenprodukte gebildet werden können. Zu beachten ist, dass aufgrund der strukturellen Vielfalt und Verschiedenartigkeit der Eigenschaften mit einem einzigen Verfahren grundsätzlich nur ein Teil der Spurenstoffen entfernbar sind. Um die Arzneimittelkonzentrationen im Abwasser von vornherein zu verringern (Elimination an der Quelle), kann die Behandlung von hochbelasteten Abwasserteilströmen, z.B. von Krankenhausabwässern, vorteilhaft sein.

Zusammenfassung

Es muss im Sinne der Vorsorge Ziel der Umweltpolitik bleiben, dass Chemikalien, die negative Auswirkungen auf die Umwelt haben, scharfen Regularien unterworfen werden. In der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) ist festgesetzt, dass bis 2015 europaweit für eine gute ökologische und chemische Gewässerqualität gesorgt werden muss.

Persistente, bioakkumulierende, und/oder auf irgendeine Art toxische bzw. ökotoxische Industriechemikalien - insbesondere solche, die im großen Maßstab hergestellt werden - müssen verboten und durch umweltfreundliche Verbindungen ersetzt werden. Bei der Entwicklung von Medikamenten muss auf Umweltverträglichkeit geachtet werden. Es müssen geeignete Entsorgungswege zur Verfügung stehen. Bei der Zulassung und Registrierung von Chemikalien (gemäß europäischer Chemikalienpolitik REACH) müssen grundsätzlich auch potenzielle Wirkungen auf das Ökosystem berücksichtigt werden.

Da die Strukturen und Eigenschaften organischer Spurenstoffe sehr unterschiedlich sein können, gibt es kein einheitliches Eliminierungsverfahren, das für alle Verbindungen gleichermaßen geeignet wäre. Vielmehr muss für jede Einzelverbindung oder Substanzgruppe individuell auf Basis ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften das optimale Verfahren gewählt werden. Bei der Trinkwassergewinnung stellen die gängigen Aufbereitungsverfahren oft, aber nicht grundsätzlich, effektive Barrieren für Spurenstoffe dar: Bodenpassage/ Uferfiltration, Flockungsfiltration, Aktivkohle-, Sandfiltration, Oxidation (Ozonung, UV- Bestrahlung, Wasserstoffperoxid sowie Kombinationen davon), Membranverfahren, Umkehrosmose. Es ist zu beachten, dass Transformationsprodukte bzw. Metaboliten entstehen können, die ebenfalls biologische Wirkungen aufweisen können. Günstig erweist sich der Wechsel von aeroben und anaeroben/anoxischen Bedingungen, z.B. während der Uferfiltration.

Es gilt zu verhindern, dass immer wieder neue umweltgefährdende Chemikalien in den Wasserkreislauf gelangen. Bis dies durch geeignete Vorsorgemaßnahmen erreicht ist (Verbote, Einführung umweltfreundlicher Ersatzstoffe), müssen die Umweltbelastungen durch nachsorgende Maßnahmen entfernt werden. Entweder werden dazu bestehende, bekannte Verfahren optimiert und ggf. miteinander kombiniert oder es müssen Verfahren neu entwickelt werden. Daneben müssen auch andere relevante Expositionspfade (neben dem Trinkwasser) mitbetrachtet werden. Spurenstoffe werden beispielsweise auch über Obst, Gemüse, Fleisch etc. aufgenommen (Stichwort: Pestizide, Kontamination von Lebensmitteln durch Lebensmittelverpackungen etc.) oder – wie für hormonartig wirkende Phthalat-Weichmacher bekannt – auch über den Luftpfad.