



## Systematische Aufnahme der Spurenstoffbelastung eines Flusswassers im Zustrom zur Trinkwassergewinnung

Wolfram Seitz ([seitz.w@lw-online.de](mailto:seitz.w@lw-online.de)), Wolfgang Schulz ([schulz.w@lw-online.de](mailto:schulz.w@lw-online.de)), Rudi Winzenbacher<sup>1</sup> ([winzenbacher.r@lw-online.de](mailto:winzenbacher.r@lw-online.de))  
Zweckverband Landeswasserversorgung, Am Spitzigen Berg 1, 89129 Langenau

### Zusammenfassung

Die vorgestellte Studie beschreibt ein Belastungsprofil von Spurenstoffen im Zustrom zur Trinkwassergewinnung an der Donau im Raum Ulm/Neu-Ulm. Berücksichtigt wurden 82 zum Teil äußerst polare Spurenstoffe, zu deren Bestimmung mehrere spezielle Analysemethoden eingesetzt werden mussten. Der größte Anteil der Stofffracht bis Leipheim mit ca. 15,6 t/a war stromaufwärts von Ulm gelegenen Einleitungen (zu ca. 40%) sowie der aus den Alpen zufließenden Iller (zu ca. 26 %) zuzuschreiben. Das ermittelte Spurenstoffvorkommen ist als zivilisatorische Grundlast anzusehen. Hochpolare und persistente Spurenstoffe haben vereinzelt das Potenzial, ins Trinkwasser zu gelangen, so bspw. der Entkalker Sulfamidssäure und das photochemische Abbauprodukt Trifluoressigsäure.

### Einleitung

Anthropogene Spurenstoffe, insbesondere organische Verbindungen, stehen seit vielen Jahren im Fokus der Wasserforschung. <sup>[1]</sup> Neben diffusen Eintragsquellen gelangen die anthropogenen Stoffe besonders über kommunale Kläranlagen in den Wasserkreislauf. <sup>[2]</sup> Rückstände aus Haushalt und Industrie sowie der Landwirtschaft werden in Fließgewässern nachgewiesen, welche neben Grund- und Quellwässern auch zur Trinkwassergewinnung genutzt werden. <sup>[3]</sup>

Die Qualität des Donauwassers, das bei Leipheim direkt aus der fließenden Welle zur Trinkwassergewinnung entnommen wird, hat für die Landeswasserversorgung (LW) eine zentrale Bedeutung. Ergänzend zur routinemäßig durchgeführten Überwachung von anthropogenen Spurenstoffen sollte im Rahmen einer Sonderstudie ein umfangreiches Belastungsprofil entlang der Donau aufgenommen werden. Dieser Beitrag soll exemplarisch einen Überblick über die dabei gewonnenen Erkenntnisse geben.

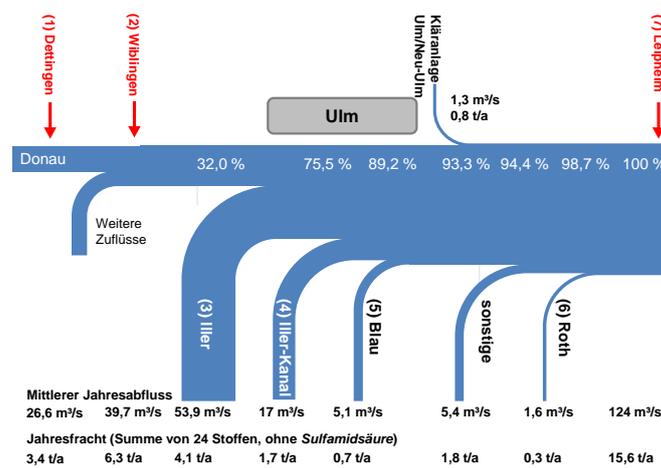
### Untersuchungsprogramm

Die Messstellen wurden so ausgewählt, dass die wesentlichen Zuflüsse der Donau oberhalb der Entnahmestelle in Leipheim berücksichtigt sind (Abbildung 1). Der Leipheimer Donauabfluss ist nahezu vollständig erfasst. Nicht separat beziffert sind kleine Zuflüsse zwischen Ulm und Leipheim (mit einem Anteil von in der Summe 4 %). Die Einleitung des gereinigten Abwassers der zentralen Großkläranlage von Ulm und Neu-Ulm (Klärwerk Steinhäule) beträgt durchschnittlich 1,3 m<sup>3</sup>/s.

Die Auswahl der Spurenstoffe im Messprogramm enthielt hochpolare und dadurch besonders mobile Stoffe, anhand derer die Beeinflussung der Donau durch verschiedene

anthropogene Ursachen erkannt werden kann. Dazu gehören vor allem die Einflüsse der Kläranlagen (Haushalte, Gewerbe und Industrie) und der Landwirtschaft. Als zu beobachtende Target-Substanzen wurden 82 Einzelparameter ausgewählt: 14 Arzneimittelwirkstoffe, 5 Metaboliten davon, 31 Haushalts- und Industriechemikalien sowie 13 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe bzw. Biozide respektive 19 Metaboliten davon.

Die ausgewählten sieben Messstellen wurden über ein Jahr alle zwei Monate beprobt (systematische Zeitstichproben <sup>[5]</sup>), konkret im Jahr 2017 im Juni, August, Oktober und Dezember sowie im Jahr 2018 im Februar und April.



**Abb. 1** Schematische Darstellung der Messstellen (1 – 7) mit Abfluss und Fracht

Die analytische Bestimmung der Target-Substanzen wurde unter Verwendung verschiedener Methoden der Flüssigkeitschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (LC-MS/MS) ohne Anreicherung gemäß DIN 38407-47:2015-07 (Arzneimittelwirkstoffe) und DIN 38407-36:2014-09 (Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, Haushalts- und Industriechemikalien) durchgeführt. <sup>[6]</sup> Zur Bestimmung der hochpolaren Verbindungen *Trifluoressigsäure* (Spezialtrennsäule) und *Sulfamidssäure* (Hydrophile Interaktionschromatographie, HILIC) kamen separate LC-MS/MS-Methoden zum Einsatz. <sup>[7]</sup> Die Bestimmung von Komplexbildnern richtete sich nach DIN EN ISO 16588:2004-02 und erfolgte mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Derivatisierung und Anreicherung.

Neben der Target-Untersuchung wurde bei ausgewählten Proben auch eine Wirkungsbezogene Analytik (WBA) durchgeführt. <sup>[4]</sup> Je nach verwendetem Biotestsystem erhält man

Informationen zur Basistoxizität (Leuchtbakterien-Test mit *Aliivibrio fischeri*), antibakteriellen Wirkung (*Bacillus subtilis*) oder Neurotoxizität (Acetylcholinesterase-Hemmung). Dadurch sollte eine weitergehende Risikobetrachtung ermöglicht werden.

## Ergebnisse

Oberhalb der Bestimmungsgrenze (von i.d.R. 0,010 µg/L bzw. 0,025 µg/L) konnten 46 der 82 Target-Substanzen nachgewiesen werden. Bei 34 Stoffen lagen nicht nur einzelne Maximal-, sondern auch die Mediankonzentrationen an mindestens einer Messstelle oberhalb der Bestimmungsgrenze. D.h. von den 6 zeitlich versetzten Einzelmessungen einer Messstelle waren dann mindestens 3 Werte größer als die Bestimmungsgrenze. Speziell in der Donau bei Leipheim lagen die Mediankonzentrationen von 25 Spurenstoffen oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tabelle 1). Die Top-5-Kandidaten (Median-Konzentrationen) waren: der Entkalker *Sulfamidsäure* (33 µg/L), der Arzneimittel-Metabolit *Guanylarnstoff* (0,91 µg/L), die Industriechemikalie bzw. das photochemische Abbauprodukt *Trifluoressigsäure* (0,55 µg/L), die Industriechemikalie *Melamin* (0,52 µg/L) und der Arzneimittel-Metabolit *Oxipurinol* (0,27 µg/L). Stoßbelastungen, vermutlich durch den Eintrag von ungereinigtem Abwasser, konnten für den Arzneimittelwirkstoff *Ibuprofen*, den Metaboliten *Oxipurinol* und die Industriechemikalie (Kunstharz) *Melamin* in der Blau beobachtet werden. Die höchste Konzentration eines Stoffes ergab sich für den Entkalker Sulfamidsäure [8] mit maximal 190 µg/L in der Roth. Ein zeitlicher Trend innerhalb des Untersuchungsprogramms konnte nicht erkannt werden.

Zur weiterführenden Auswertung wurden für jede Messstelle die Mediankonzentrationen aller Spurenstoffe außer *Sulfamidsäure* aufsummiert (Summenkonzentrationen) und der darin enthaltene Anteil an Abwasser- bzw. Landwirtschaftsindikatoren betrachtet. Stets dominierte der Abwasserindikatoranteil. Die Unterschiede zwischen den Messstellen sind dabei als eher gering einzuschätzen. Dennoch fällt beispielsweise in der Roth mit 4,4 µg/L ein besonders hoher Anteil an Abwasserindikatoren (Röntgenkontrastmittel wie *Iomeprol* oder *Amidotrizoesäure*, *Diclofenac*, *Benzotriazol*) auf. In der Blau dominiert *Melamin* und *Oxipurinol*. Die Iller hatte mit 2,0 µg/L den geringsten abwasserbürtigen Anteil. Die relativ stärksten Beeinflussungen durch der Landwirtschaft zugeordnete Spurenstoffe wiesen die Messstellen Donau/Wiblingen (0,63 µg/L), Roth (0,58 µg/L) und Blau (0,51 µg/L) auf. Den geringsten Einfluss durch die Landwirtschaft hatten die Messstellen Iller und Illerkanal mit 0,07 µg/L bzw. 0,04 µg/L.

Zur Bewertung der ermittelten Einzelstoff-Konzentrationen im Donaurohwasser wurden die Zielwerte des Europäischen Fließgewässermemorandums (meist 0,1 µg/L) [9] sowie die tolerierbaren Schwellenwerte für Trinkwasser (0,1 µg/L bis 10 µg/L) herangezogen. Aus dem Gedanken der Vorsorge sollten die Anforderungen an die Qualität des Trinkwassers hinsichtlich organischer Spurenstoffe bereits für das Rohwasser erfüllt

sein. Die Schwellenwerte für die zulässigen Konzentrationen im Trinkwasser werden in den Fällen von *Sulfamidsäure*, *Guanylarnstoff* und *Oxipurinol* im Donaurohwasser nicht jederzeit eingehalten. Die Anforderungswerte des Europäischen Fließgewässermemorandums werden von 14 Stoffen nicht zu jeder Zeit erfüllt.

Ein überregionaler Vergleich der Daten (nicht dargestellt) zum Vorkommen der Stoffe macht deutlich, dass alle an der Messstelle Donau bei Leipheim gefundenen Spurenstoffe auch in anderen Fließgewässern wie Rhein, Main oder Neckar nachgewiesen wurden. Dabei liegen die für die Donau ermittelten Median-Konzentrationen der Spurenstoffe grundsätzlich auf vergleichbarem Niveau zu den anderen Flüssen.

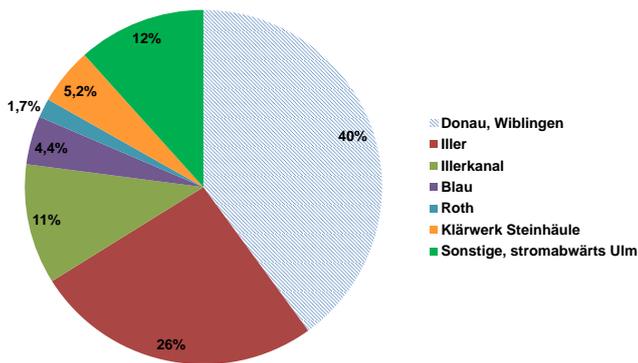
Zur Herausarbeitung des effektiven Beitrags der einzelnen Zuflüsse an der Belastung des bei Leipheim entnommenen Donaurohwassers wurden die mittleren Jahresabflüsse mit berücksichtigt (Daten: Hochwasser-Vorhersage-Zentrale Baden-Württemberg bzw. Hochwassernachrichtendienst Bayern) und Stofffrachten geschätzt (Abbildung 1). Der relativ größte Anteil der Stofffracht von ca. 40 % (ohne *Sulfamidsäure*) war den stromaufwärts von Ulm (Messstelle Ulm, Wiblingen) gelegenen Einleitungen zuzuschreiben (Abbildung 2). Ein wesentlicher Anteil von ca. 26 % kommt über die Iller. Die sonstigen Einleitungen stromabwärts von Ulm haben einen Anteil von ca. 12 %. Weitere Anteile sind: Illerkanal 11 %, Blau 4,4 % und Roth kleiner als 2 %.

Trotz des relativ geringen Abflussanteils hat das eingeleitete gereinigte Abwasser des Klärwerks Steinhäule (mit Aktivkohle als 4. Reinigungsstufe) rechnerisch immerhin noch einen Frachtanteil von etwa 5 %. Der auf Basis früherer Untersuchungen geschätzte Anteil des Klärwerks Steinhäule an der Fracht der 24 Stoffe im Donaurohwasser lag bei 19 % (ohne 4. Reinigungsstufe) und damit rund 14 % über dem aktuellen Frachtanteil (mit 4. Reinigungsstufe).

Tabelle 1 Mediankonzentrationen für Positivbefunde\*

Parameter	Bestimmungsgrenze	Donau, Dettingen	Donau, Wiblingen	Iller, Wiblingen, Illerbrücke	Illerkanal, Neu-Ulm	Blau, Ulm (Bauhaus)	Roth, Nersingen-Oberfahlheim	Donau, Leipheim	jeweils / (µg/L)
Sulfamidsäure	0,5	28	35	14	31	19	77	33	
Guanylarnstoff	0,025	1,10	1,40	0,54	0,84	0,17	1,10	0,91	
Trifluoressigsäure	0,05	0,70	0,80	0,34	0,31	0,61	0,86	0,55	
Melamin	0,025	0,18	0,16	0,52	0,57	1,19	0,74	0,52	
Oxipurinol	0,025	0,43	0,44	0,07	0,13	1,03	0,39	0,27	
Metformin	0,025	0,25	0,26	0,18	0,24	0,17	0,20	0,27	
Benzotriazol	0,01	0,32	0,30	0,21	0,24	0,10	0,40	0,23	
AMPA	0,025	0,08	0,37	0,04	0,04	0,03	0,09	0,20	
Acesulfam	0,01	0,17	0,19	0,11	0,15	0,12	0,08	0,15	
lomeprol	0,025	0,15	0,11	0,10	0,14	0,05	0,38	0,15	
4-Formylaminoantipyrin	0,025	0,10	0,11	0,05	0,08	0,06	0,05	0,11	
Gabapentin	0,025	0,15	0,12	0,05	0,07	0,08	0,12	0,11	
4-Acetamidoantipyrin	0,025	0,08	0,09	0,06	0,11	0,04	0,08	0,08	
Iopamidol	0,025	0,10	0,22	< BG	< BG	0,16	< BG	0,07	
Desphenyl-Chloridazon	0,025	0,10	0,11	0,04	< BG	0,28	0,21	0,06	
Amidotrizoesäure	0,025	0,04	0,06	0,03	0,03	0,04	0,20	0,06	
Carboxy-Aciclovir	0,025	0,04	0,04	< BG	0,04	0,03	0,04	0,05	
Coffein	0,025	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05	
Cyclamat	0,01	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	0,06	0,05	
4-Methyl-1H-benzotriazol	0,01	0,05	0,06	0,03	0,05	0,03	0,06	0,04	
Diclofenac	0,025	0,04	0,04	< BG	0,04	0,03	0,08	0,04	
Iohexol	0,025	< BG	< BG	0,07	0,08	< BG	< BG	0,04	
Hexamethoxymethylmelamin	0,025	0,05	0,05	< BG	< BG	0,04	0,07	0,03	
Iopromid	0,025	< BG	< BG	< BG	0,04	< BG	0,17	0,03	
Glyphosat	0,025	< BG	0,05	< BG	< BG	< BG	< BG	0,03	
Summe (ohne Sulfamidsäure)		4,1	5,0	2,4	3,2	4,3	5,4	4,0	

\* im Donauhwasser (Leipheim), N = 6, absteigend sortiert; AMPA = Aminomethylphosphonsäure



**Abb. 2** Relative Stofffrachten für 24 Stoffe im Donaurohwasser (Leipzig)

Die Untersuchungen mittels WBA zeigten bei allen untersuchten Proben für die Basistoxizität und Neurotoxizität einen nichtaufgelösten Untergrund. Dieser stammt wahrscheinlich von natürlichen Substanzen bzw. Zersetzungsprodukten organischen Materials und zeigt eine Abnahme von Juni 2017 bis Februar 2018. Bei den Proben Illerkanal und Blau traten im Oktober 2017 deutliche Wirkungen auf. Eine dieser Wirkungen konnte *Ibuprofen* zugeordnet und durch die Target-Analytik bestätigt werden. Die detektierten Wirkungen traten im Donaurohwasser nicht mehr auf. Die Untersuchung auf antibakterielle Wirkungen war bei allen untersuchten Proben negativ. Die durchgeführte WBA mit den Endpunkten Basistoxizität, Neurotoxizität und antibakterielle Wirkung zeigt, dass – zumindest bezüglich dieser Tests – durch die vollzogene Spurenstoffanalytik keine erhebliche Kontamination in der Donau unbeachtet geblieben ist.

Bei den abwasserbürtigen Spurenstoffen ist deren Auftreten zwar auf punktuelle Einleitungen von Kläranlagen zurückzuführen. Dies heißt aber nicht, dass es sich um eine lokal besonders auffällige Kontamination handelt. Vielmehr kann ein solches Vorkommen als zivilisatorische Grundlast angesehen werden.

## Literatur

- [1] T. Reemtsma, M. Jekel, *Organic Pollutants in the Water Cycle*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [2] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R.J. Lindberg, D. Schwesig, B.M. Gawlik, *Water Res.* **2013**, 47, 6475-6487.
- [3] R. Loos, B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, G. Bidoglio, *Environ. Poll.* **2009**, 157, 561-568.
- [4] S.C. Weiss, N. Egetenmeyer, W. Schulz, Coupling of in vitro bioassays with planar chromatography in effect-directed analysis (Hrsg.: G. Reifferscheid, S. Buchinger), Springer Berlin Heidelberg, **2016**, S. 187-224.
- [5] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Die Berechnung von Frachten in fließenden Wässern, A 90, **2008**, Beuth Verlag GmbH, Berlin.
- [6] W. Seitz, R. Winzenbacher, *Environ. Monit. Assess.* **2017**, 189, 244.
- [7] W. Seitz, W. Schulz, R. Winzenbacher, *J. Sep. Sci.* **2018**, DOI: 10.1002/jssc.201800723.
- [8] S. Castronovo, A. Wick, M. Scheurer, K. Nödler, M. Schulz, T.A. Ternes, *Water Res.* **2017**, 110, 342-353.
- [9] Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung, **2013**, IAWR, Düsseldorf, RIWA Maas, Maastricht, IAWD, Wien, AWE, Torgau, AWWR, Schwerte.

## Korrespondenzadresse:

Dr. Wolfram Seitz  
 Zweckverband Landeswasserversorgung  
 Betriebs- und Forschungslabor  
 Am Spitzigen Berg 1  
 89129 Langenau  
 E-Mail: [seitz.w@lw-online.de](mailto:seitz.w@lw-online.de)  
 Tel. +49 (0) 7345 9638 2266