

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abläufen von Kläranlagen

B. Kuch, C. Schneider, J.W. Metzger
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart

Förderkennzeichen BWB 21009

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg gefördert

März 2003

Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abläufen von Kläranlagen

BWB 21009

B. Kuch, C. Schneider, J.W. Metzger
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart

Zusammenfassung

Der weitgefächerte Einsatzbereich der Desinfektionsmittel wird durch die Untersuchungsergebnisse aus diesem Projekt verdeutlicht. Hexachlorophen und insbesondere Triclosan konnten in nahezu allen untersuchten Proben nachgewiesen werden. Die Konzentrationen von Triclosan in Klärschlämmen erreichten teilweise den mg/kg-Bereich. Die Verbindung liegt damit annähernd in der Größenordnung der als bedenklich eingestuften „endokrin wirksamen Substanzen“ Nonylphenol und Bisphenol A. Auch Wasserpflanzen aus dem Vorfluter einer Kläranlage zeigten sehr hohe Triclosan- und Hexachlorophengehalte von bis zu 1400 µg/(kg TS) bzw. 580 µg/(kg TS). Die Konzentrationen in einigen Zelluloseprodukten deuten darauf hin, dass bei Recyclingprozessen ebenfalls eine Akkumulation stattfindet. Der Nachweis der Substanzen ist ein Beleg für die weitgehende Präsenz und Mobilität der Desinfektionsmittel in der Umwelt.

Monitoring of the disinfectants triclosan, triclocarban and hexachlorophene in rivers, sediments, sewage sludge, in- and effluents of wastewater treatment plants

Summary

The results from this project show the widespread use of the disinfectants. Hexachlorophene and in particular triclosan could be determined in nearly all examined samples. The concentrations of triclosan in sewage sludge partly reached the mg/kg range. This concentrations are in the order of magnitude of the “endocrine disrupting chemicals” nonylphenol and bisphenol A. Plants collected downstream the receiving stream of a wastewater treatment plant showed very high concentrations of triclosan and hexachlorophene up to 1400 µg/(kg TS), 580 µg/(kg TS) respectively. The concentrations in some cellulose products point on the fact that during recycling processes an accumulation of the disinfectants takes place. The detection of these substances adduce the extensive presence and mobility of the disinfectants in the environment.

1. Einleitung und Problemstellung

Die Desinfektionsmittel Triclosan (5-Chlor-2,2,4-dichlorphenoxy)-phenol), Triclocarban (3-(4-chlorphenyl)-1-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff) und Hexachlorophen (2,2'-dihydroxy-3,3',5,5',6,6'-hexachlor-diphenylmethan) weisen ein breites antimikrobielles Wirkungsspektrum auf. Sie wirken antiseptisch und remanent desodorierend und werden deshalb in steigendem Umfang von der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Insbesondere Triclosan wird als desodorierender Zusatz in Seifen, in Deosprays und Deodorants, als Konservierungsmittel in kosmetischen Präparaten, als Zusatz in pharmazeutischen Präparaten, in Zahnpasten und in jüngerer Zeit auch vermehrt in Textilien, Haushaltsreinigern, Haushaltstüchern und als antiseptisches Additiv für Polymere verwendet. Die Substanzen sind bioakkumulierend und wirken auf aquatische Organismen toxisch. So ist z.B. bezogen auf die akute Toxizität Triclosan mit dem als bedenklich eingeschätzten Nonylphenol vergleichbar. Das Risiko zur Ausbildung von Resistenzen ist wegen der Anwendungsbreite dieser Verbindungen nicht zu unterschätzen; da insbesondere Triclosan einen sehr ähnlichen Wirkmechanismus wie einige Antibiotika aufweist, sind auch Antibiotikaresistenzen zu erwarten[McMurry 1998].

Die große Anwendungsbreite der Substanzen führt zu einem diffusen Eintrag in die aquatische Umwelt, der Nachweis dieser Verbindungen in Kläranlagenabläufen identifiziert die kommunale Kläranlage als Haupteintragspfad. Daher sollten nach abgeschlossener Methodenentwicklung Kläranlagen mit verschiedener technischer Ausstattung beprobt werden, um ihre Effizienz bezüglich der Eliminierung der Desinfektionsmittel zu überprüfen. Zusätzlich geplante Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen sollten zur Abschätzung ihres Umweltverhaltens beitragen.

2. Analytik

Es wurden 10 Kläranlagen mit unterschiedlicher technischer Ausstattung beprobt; bei 3 Kläranlagen wurden Wochenganglinien erstellt. Die Probennahmestellen der einzelnen Kläranlagen sowie ihre technische Ausstattung sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Bei 8 der 10 Kläranlagen wurde der Vorfluter vor und nach der Kläranlage beprobt, dabei wurden die Sedimente in einer Entfernung von etwa 500 m oberhalb und unterhalb der Kläranlagen gesammelt. Zusätzlich zu den Klärschlämmen dieser 10 Kläranlagen wurden Schlammproben aus über 30 baden-württembergischen Kläranlagen untersucht.

Zur Abschätzung des Umweltverhaltens der Desinfektionsmittel sollte der pH-abhängige Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient bestimmt werden, das Lösungsmittel Octanol war in diesem speziellen Fall aber nicht geeignet. Aus diesem Grund wurde stattdessen die Verteilung zwischen Partikel- und Wasserphase bei 24 Flüssigschlämmen bestimmt.

Bei einer Kläranlage wurden im Vorfluter unterhalb des Kläranlagenablaufs Stichproben von Wasserpflanzen entnommen und auf eine mögliche Akkumulation der Verbindungen untersucht. Zusätzlich durchgeführte Untersuchungen an verschiedenen Proben aus der direkten Umgebung des Menschen bzw. Nutzung wie Hygieneartikel, Katzenstreu und Lebensmittelverpackungen verdeutlichen den ubiquitären, z.T. hinterfragenswerten Einsatz von Desinfektionsmitteln.

Tab. 1: Beprobte Kläranlagen mit Einwohnergleichwerten (EWG), Verfahren und Reinigungsschritten (Quelle: DVWK 2002) und untersuchten Probenarten

Kläranlage	EWG	Verfahren	Weitergehende Reinigung	Schlammbehandlung	Probenart	Wochengang-linie
1	160 000	B	P	Fb, K, Z	VF, SE, ZU, A, RS, ÜS, KS	X
2	300 000	B	N, D, P	Fb, K, S	ZU, A, KS	X
3	98 000	B	P	S, Fb, K	ZU, A, KS	X
4	250 000	T	N, D, P	Fb, K, Z	VF, SE, ZU, VK, A, ÜS, KS	
5	160 000	T	-	Fb, K	VF, SE, ZU, VK, AT, A,	
6	160 000	B	N, D, P	Fb, K, S	VF, SE, ZU, VK, A, BS, KS	
7	9 660	B	N, D, P, Ms	S, Fb, Z	ZU, A	
8	9 000	B	N, D	S, L	VF, SE, ZU, A, M, BS	
9	150 000	B, B	N, D, P, E, Fi	Fb, K, S, Tr	VF, SE, ZU, AB, AA, A	
10	2 300	B	N, D, P	S, L	ZU, A, BS, FS	

Verfahren: B: Belebung, T: Tropfkörper

Weitergehende Reinigung: N: Nitrifikation, D: Denitrifikation, P: Phosphateliminiierung, Fi: Filtration, E: Entfärbung, Ms: Mikrosieb

Schlammbehandlung: K: Kammerfilterpresse, Z: Zentrifuge, Tr: Trocknung, S: Schlammstapelräume, -eindicker, Fb: Faulraum, beheizt, L: Landwirtschaftliche Verwertung

Probenart: A: Ablauf, VF: Vorfluter, SE: Sediment, ZU: Zulauf, VK: Ablauf Vorklärung, AT: Ablauf Tropfkörper, M: Ablauf Membran, AB: Ablauf Belebung, AA: Ablauf Nachklärung, BS: Belebtschlamm, FS: Faulschlamm, KS: Klärschlamm, RS: Rücklaufschlamm, ÜS: Überschussschlamm

2.1 Aufarbeitung wässrige Proben

1 Liter der wässrigen Probe wird mit konzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von etwa 2,5 eingestellt. Nach Zugabe der internen Standards $^{13}\text{C}_{12}$ -Tetrabrombisphenol A, $^{13}\text{C}_6$ -Pentachlorphenol und $^{13}\text{C}_{12}$ -Dekachlorbiphenyl wird die Probe zweimal mit je 50 ml n-Heptan ausgeschüttelt, die abgetrennten organische Phasen vereinigt und am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von etwa 20 ml eingeengt. Die n-Heptanphase wird zweimal mit jeweils 5 mL 2N wässriger Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrig alkalischen Phasen enthalten die internen phenolischen Standards und die Analyten Triclosan und Hexachlorophen. Triclocarban, Triclosanmethylether und ^{13}C -markiertes PCB befinden sich in der Heptanphase und können direkt der GC-MS-Analytik zugeführt werden.

Die Derivatisierung von Triclosan und Hexachlorophen wird direkt in der alkalischen Phase mit Dimethylsulfat durchgeführt: Dimethylsulfat wird in kleinen Portionen (insgesamt 1-2 mL) und unter Schütteln zugegeben, wobei darauf zu achten ist, einen pH-Wert von 10 nicht zu unterschreiten. Das Ende der Derivatisierung ist am Verschwinden der wasserunlöslichen Dimethylsulfatphase zu erkennen. Im nächsten Schritt werden die derivatisierten Analyten durch zweimaliges Ausschütteln mit Toluol (jeweils 2 mL) aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden über eine mit silanisierter Glaswolle unten verschlossenen und mit Natriumsulfat gefüllten 230 mm-Pasteurpipette im Durchfluss getrocknet, das Eluat in einem 5 ml-Probengläschen aufgefangen (Nachspülen der Natriumsulfatsäule mit ca. 1 mL Toluol). Die Toluolphase wird im 5 mL-Probengläschen bei 40 °C im Stickstoffstrom auf etwa 200 µl eingeengt.

2.2 Aufarbeitung feste Proben

Feste Proben werden bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet, Flüssigschlämme vorher zentrifugiert. Nach der Gefrierd Trocknung werden die Proben in einer Kaffeemühle gemahlen und 24 Stunden Soxhlet-extrahiert. Als Extraktionsmittel eignet sich eine Mischung von Methanol, Diethylether und konz. Salzsäure im Verhältnis 100:10:0,01. Zur weiteren Verarbeitung wird dem Soxhlet-Extrakt ein Aliquot entnommen, das etwa 3 – 5 g Probenmenge entspricht, mit den internen Standards versetzt und bis zur Trockene einrotiert. Nach Wiederaufnahme in 20 mL n-Heptan entspricht die weitere Aufarbeitung den Schritten bei der wässrigen Phase.

2.3 Säulenchromatographische Aufreinigung

Verwendet werden mit silanisierter Glaswolle verschlossene 230 mm-Pasteurpipetten, die bis zur Kröpfung mit Silicagel gepackt werden (entspricht ca. 0,7 g Silicagel). Die Säulen werden mit 5 ml n-Heptan voreluuiert; anschließend werden die 200 µl Toluolextrakt aus dem vorangegangenen Aufarbeitungsschritt unter mehrmaligen Nachspülen mit n-Heptan auf die Säule aufgetragen. Als erster Eluent werden 5 ml n-Heptan eingesetzt. Der 2. Eluent, bestehend aus 5 mL einer 1:1-Mischung von n-Heptan und Dichlormethan, enthält die Analyten. Die 1:1-Fraktion wird bis zur Trockene im Stickstoffstrom abgeblasen, die Analyten anschließend in 100 µl Toluol (mit 350 pg/µl PCB-209) aufgenommen und der GC/MS-Analyse zugeführt.

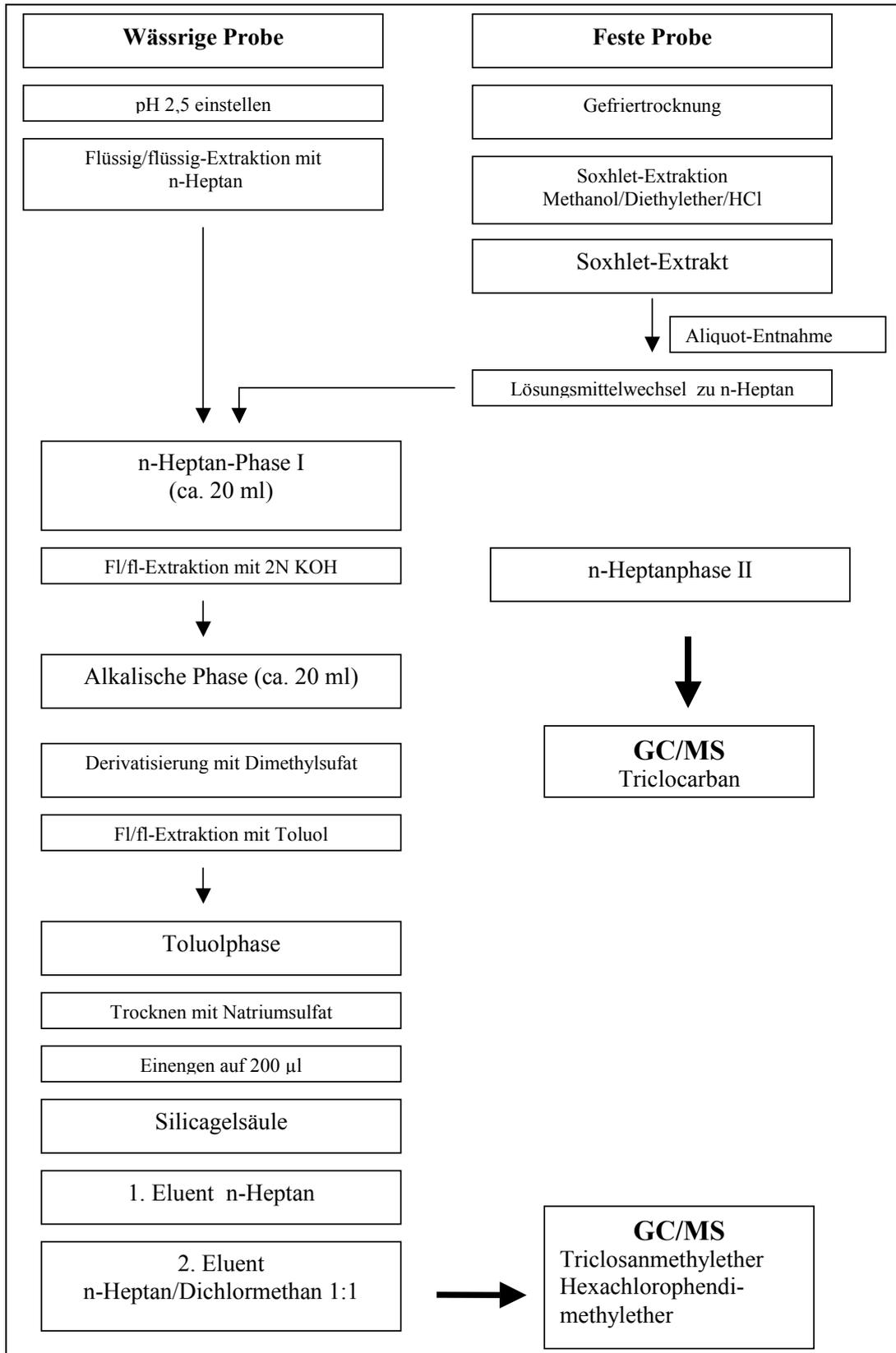


Abb. 1: Schematische Darstellung der Probenaufarbeitung und der säulenchromatographischen Aufreinigung

2.4 HRGC/LRMS-Analyse

Gaschromatograph: HP 5890
 Massenselektiver Detektor: HP 5970.
 Säule: DB-XLB 30 m, 0,25 mm ID, Belegung 0,25 µm
 Temperaturprogramm: Initialisierungstemperatur 130 °C, 20 °C/min – 210 °C, 2 min,
 10 °C/min – 270 °C, 5,95 min, 20 °C/min – 300 °C, 14 min
 Injektortemperatur: 270 °C
 Transferlinientemperatur: 280 °C
 Injektion: splitless
 Detektionsmodus: Single Ion Monitoring (SIM-Modus)

Quantifizierung: Externe 10-Punkt-Kalibrierung, Doppelbestimmung

Die Standardverbindungen Triclosanmethylether und Hexachlorophendimethylether wurden durch Methylierung der käuflich erwerblichen Ausgangsverbindungen hergestellt. Die Reinheitskontrolle erfolgte über GC/MS. In Abbildung 2 ist exemplarisch das Massenspektrum des Triclosanmethylethers dargestellt.

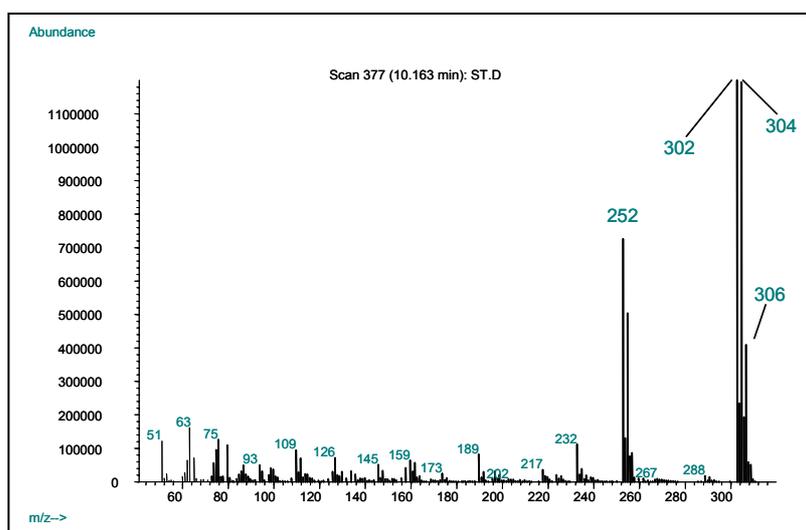


Abb. 2: Massenspektrum des Triclosanmethylether

2.5 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte über die Arbeitsfunktion der externen Kalibrierung nach DIN 32645. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Analyten sind in Tabelle 2 bzw. Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Desinfektionsmittel in wässrigen Proben

Substanz	Nachweisgrenze [ng/L]	Bestimmungsgrenze [ng/L]
Triclosan	0,2	0,5
Triclocarban	2	5
Hexachlorophen	0,3	0,8

Tabelle 3: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Desinfektionsmittel in festen Proben

Substanz	Nachweisgrenze [ng/g]	Bestimmungsgrenze [ng/g]
Triclosan	0,5	1,5
Triclocarban	5	15
Hexachlorophen	0,8	2,4

2.6 Wiederfindung

Zur Ermittlung der Wiederfindungsraten der Desinfektionsmittel aus wässrigen Probe wurden 2 L demineralisiertes Wasser mit Standardlösungen der Analyten in verschiedenen Konzentrationen versetzt (1,25 ng/L bis 12,5 ng/L) und unter vergleichbaren Bedingungen extrahiert. Die Zugabe von 25 mg bzw. 125 mg eines unbelasteten Sediments zum demineralisierten Wasser führte zu keinen starken Änderungen der Wiederfindungsraten (88 – 92 %). Für Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen betragen die Wiederfindungsraten im Mittel 92 %, 84 % und 87 %. Wegen den stark wechselnden Zusammensetzungen und Eigenschaften von Sedimenten und Klärschlämmen wurde hier auf die Bestimmung der Wiederfindungsraten in analoger Form verzichtet; stattdessen wurde das Verhältnis des ¹³C-markierten internen Standards PCB-209 zum nachträglich zugegebenen unmarkierten PCB-209 als Vergleichswert für die Wiederfindung ermittelt. Nach Durchlaufen aller Aufreinigungsschritte ergaben sich für die Analyten Wiederfindungsraten zwischen 72 % und 90 % (je nach Matrix).

3 Ergebnisse und Diskussion

In nahezu allen untersuchten Proben konnten Hexachlorophen und insbesondere Triclosan nachgewiesen werden, das instabile Harnstoffderivat Triclocarban konnte jedoch nur in einzelnen Schlammproben im Bereich der Nachweisgrenze detektiert werden. Im folgenden werden einige Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt, wobei im wesentlichen auf Triclosan eingegangen wird.

3.1 Untersuchung von Kläranlagenzu- und -abläufen

In den Kläranlagenzuläufen wurde Triclosan in Konzentrationen von ca. 30 ng/L bis zu 1480 ng/L bestimmt (Abbildung 3). Die Konzentration von Hexachlorophen war in allen Zuläufen erheblich niedriger und überschritt in einem Fall 100 ng/L. In neun Kläranlagenabläufen lag der Konzentrationsbereich von Triclosan zwischen 5 ng/L und 100 ng/L; der extrem hohe Ablaufwert von Kläranlage 8 (> 600 ng/L) wurde durch eine Störung des Klärprozesses während der Probennahme verursacht.

Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, dass die Triclosankonzentrationen in den wässrigen Phasen während des Klärprozesses reduziert werden; die Eliminierungsleistungen der Kläranlagen lagen zwischen 75 % und 97 %. Bei 3 Kläranlagen ist die Triclosankonzentration im Ablauf höher als im Zulauf. Bei Kläranlage 8 ist dafür die oben erwähnte Betriebsstörung verantwortlich. Kläranlage 3 befand sich vor und während des Probennahmezeitraums im Notbetrieb, hier ist ebenso wie bei Kläranlage 10 eine Remobilisierung, also eine Verschiebung der Phasenverteilung zugunsten der wässrigen Phase, zu vermuten.

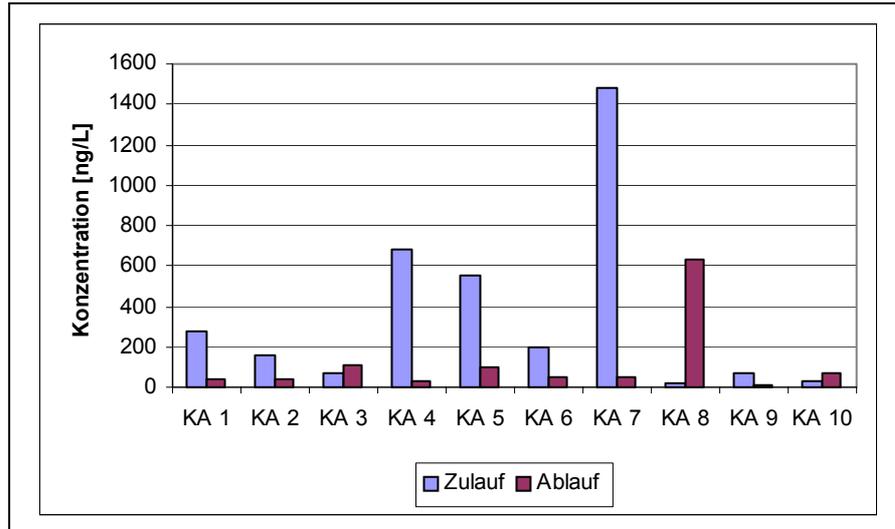


Abb. 3: Triclosan-Konzentrationen in Kläranlagenzu- und -abläufen

3.2 Untersuchung von Kläranlagen unterschiedlicher technischer Ausstattung

In Abbildung 4 sind die Konzentrationsprofile von Triclosan in 4 Kläranlagen unterschiedlicher technischer Ausstattung dargestellt. Bei den Kläranlagen 4 und 5 handelt es sich um große Tropfkörperanlagen, die beiden anderen Anlagen sind Belebungsanlagen, wobei bei Kläranlage 9 noch zusätzlich Aktivkohle eingesetzt wird. Prinzipiell ist es problematisch, Eliminierungsleistungen von Kläranlagen direkt miteinander zu vergleichen, da sich die Zulaufeigenschaften oftmals stark unterscheiden.

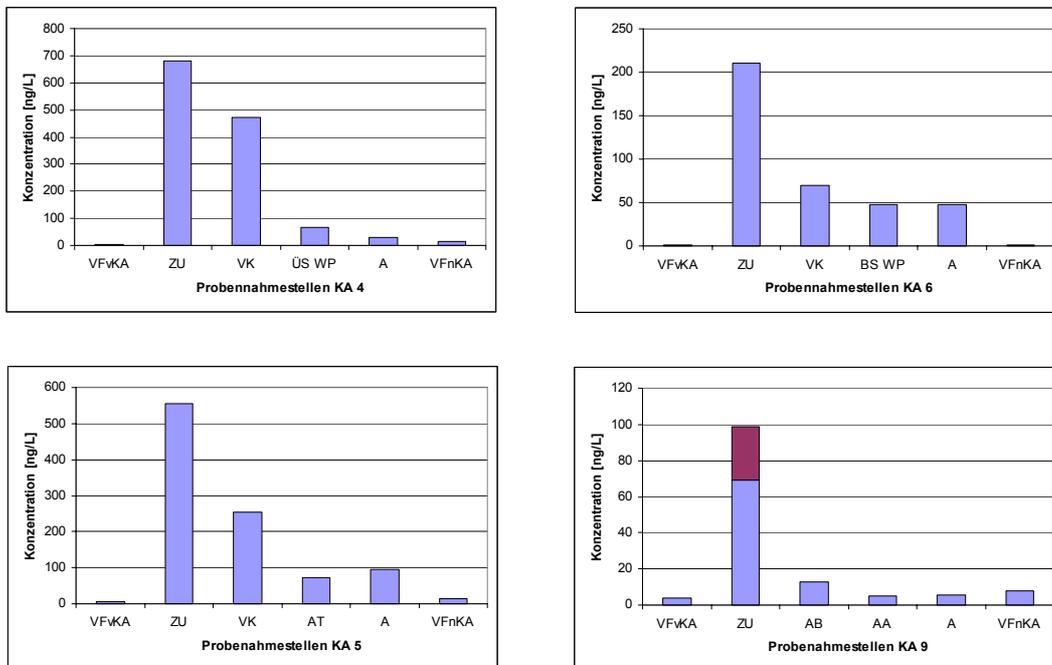


Abb. 4: Triclosan-Konzentrationen in Kläranlagen unterschiedlicher technischer Ausstattung (siehe Tab. 1)
(bei KA 9 ist beim Zulauf der Anteil der Partikelphase (rot) und der Wasserphase getrennt dargestellt.)

Genauso problematisch wird damit der Vergleich von Kläranlagen mit unterschiedlicher technischer Ausstattung.

In der Vorklärung, deren Reinigungsprinzip auf der Partikelabtrennung beruht, wird das an dort absetzbare Partikel sorbierte Triclosan aus dem Abwasser entfernt. Aus Abbildung 4 ist ersichtlich, dass die Vorklärung der einzelnen Kläranlagen bei der Entfernung von Triclosan unterschiedlich effektiv ist. Dies ist zum einen durch die unterschiedlichen Betriebsbedingungen der Anlagen bedingt, zum anderen spielen die individuellen Zulaufeigenschaften eine große Rolle. Bei KA 6 beträgt die Eliminierung von Triclosan in der Vorklärung über 60 %. Dies deutet darauf hin, dass allein schon durch eine optimierte Partikelabtrennung die Möglichkeit zur Steigerung der Spurenstoffeliminierung aus dem Abwasser gegeben ist.

Vergleicht man bei den 4 Kläranlagen die aus dem Verhältnis von Zulauf- zu Ablaufkonzentration ermittelte Eliminationsleistung, stellt man fest, dass die Tropfkörperanlage KA 4 mit 96 % Triclosan am effektivsten aus dem Abwasser entfernt (KA 5: 77 %, KA 6: 83 %, KA 9: 92 %). Für eine Abschätzung des Gefährdungspotentials auf aquatische Organismen sind neben der Verdünnungsleistung des Vorfluters letztendlich die absoluten Ablaufkonzentrationen entscheidend. KA 9 erzielt im Vergleich die niedrigste Ablaufkonzentration (5 ng/L), weist aber gleichzeitig die niedrigsten Zulaufwerte für Triclosan auf. Technisch unterscheidet sich KA 9 von den anderen Anlagen dadurch, dass ihre Ausbaustufe auf die Einleitung stark belasteter und gefärbter Abwässer aus der Textilindustrie zugeschnitten ist und für die Entfärbung eine zusätzliche Aktivkohlefallungsfiltration aufweist. Mit dem Rückgang der Textilindustrie wird diese Anlage mit Unterlast betrieben. Interessanterweise wird die niedrige Triclosankonzentration schon in der Nachklärung erzielt, die darauffolgende Aktivkohlefallungsfiltration führt zu keiner weiteren Reduktion.

Die in diesem Projekt ermittelte mittlere Ablaufkonzentration liegt bei ca. 40 ng/L und damit in einem Bereich, der auch in anderen Untersuchungen ermittelt wurde.[Webb 2001]. Dies lässt den Schluss zu, dass dieser Wert von der Phasenverteilung des Triclosans verursacht wird und letztendlich das im Klärprozess minimal zu erzielende „Löslichkeitsprodukt“ von Triclosan in der wässrigen Phase darstellt. Dies wird durch die in Abbildung 5 dargestellte Wochenganglinie der Triclosankonzentration im Ablauf der Kläranlage 1 bestätigt: trotz stark schwankender Zulaufkonzentrationen liegt die Ablaufkonzentration im Mittel bei 42 ng/L mit relativen geringen Abweichungen. Gemessen wurden hier filtrierte Zulaufproben, die Werte repräsentieren also den Anteil des in der wässrigen Phase gelösten Triclosans. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass keine Eliminierung des in der wässrigen Phase befindlichen Desinfektionsmittels stattfindet (siehe Probennahmetage 5 – 7), solange die Konzentration in der wässrigen Phase des Zulaufs den „Schwellenwert“ von 40 ng/L nicht wesentlich überschreitet.

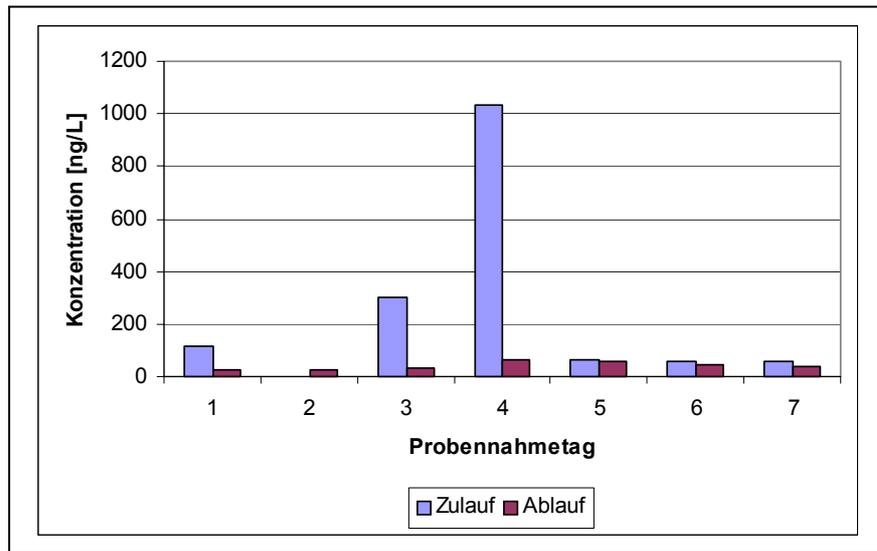


Abb. 5: Wochenganglinie der Triclosankonzentration im Zu- und Ablauf der KA 1 (am Probennahmetag 2 war kein Zulauf verfügbar)

3.3 Untersuchung von Klärschlämmen

Die untersuchten Desinfektionsmittel sind bedingt wasserlöslich, es ist deshalb davon auszugehen, dass sie während des Klärprozesses an Feststoffe bzw. Klärschlamm adsorbieren. Deshalb wurden Klärschlämme von über 30 Kläranlagen untersucht, die Ergebnisse bestätigen diese Aussage. Die Konzentrationen von Triclosan im Klärschlamm lagen zwischen $43 \mu\text{g}/(\text{kg Trockensubstanz})$ und maximal $5070 \mu\text{g}/(\text{kg Trockensubstanz})$. In Abbildung 6 ist die Triclosankonzentration im Klärschlamm der einzelnen Kläranlagen als Funktion der Einwohnergleichwerte dargestellt.

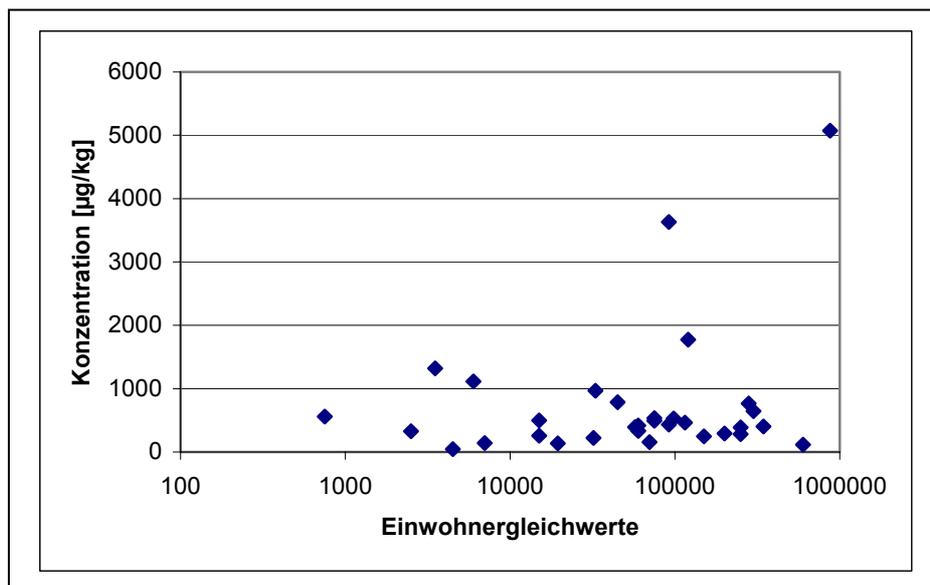


Abb. 6: Triclosan-Konzentration in Klärschlämmen als Funktion der Einwohnergleichwerte der Kläranlagen

Es ist keine Abhängigkeit zu erkennen. Da davon auszugehen ist, dass die anfallende Schlammmenge pro Einwohner annähernd konstant ist und aufgrund des weiten Einsatzbereichs von Triclosan jeder Einwohner ähnliche Mengen an triclosanhaltigen Produkten verwendet, ist dies auch zu erwarten. Es ergibt sich eine mittlere Schlammbelastung von 742 $\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$. Dieser Wert erreicht also schon die Größenordnungen der als bedenklich eingestuften „endokrin wirksamen Substanzen“ Nonylphenol (Mittelwert 9,4 $\text{mg}/(\text{kg Trockengewicht})$) und Bisphenol A (Mittelwert 1,6 $\text{mg}/(\text{kg Trockengewicht})$). In kanadischen Klärschlämmen wurde für Triclosan ein Mittelwert von 12,5 $\text{mg}/(\text{kg Trockengewicht})$, für Bisphenol A von 0,45 $\text{mg}/(\text{kg Trockengewicht})$ bestimmt (Lee 2002).

Einige der untersuchten Klärschlämme werden landwirtschaftlich genutzt. Geht man von einem Trockensubstanzanteil der Schlämme von 20 – 30 g/L aus, bedeutet dies, das pro Liter Schlamm über 20 μg Triclosan ausgebracht werden.

3.4 Bestimmung von Phasenverteilungskoeffizienten

Bei der getrennten Untersuchung der Partikel- und Wasserphasen von Flüssigschlämmen stellte sich heraus, dass unterschiedliche Phasenverteilungen der Desinfektionsmittel vorliegen. Bei den untersuchten Schlämmen handelt es sich um Prozessschlämme und endbehandelte Klärschlämme, die zum überwiegenden Teil landwirtschaftlich genutzt werden. Der pH-Wert der untersuchten Schlämme ist sehr unterschiedlich (pH <7 – 12). Dies beeinflusst die Verteilung der phenolischen Verbindungen entscheidend, je höher der pH-Wert, desto größer ist der Anteil des in der wässrigen Phase gelösten Triclosans. In Abbildung 7 sind die Phasenverteilungskoeffizienten der untersuchten Schlämme dargestellt.

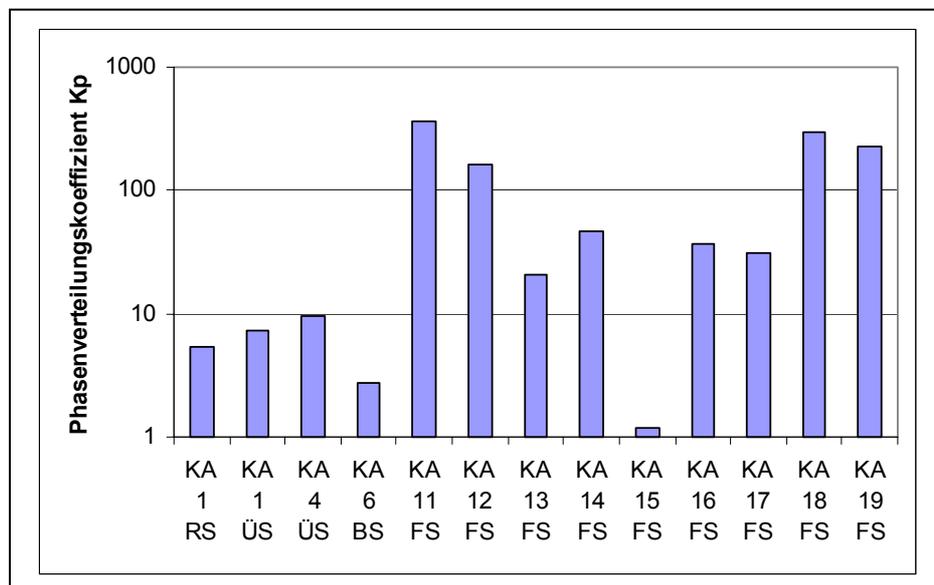


Abb. 7: Phasenverteilungskoeffizient K_p bei unterschiedlichen Flüssigschlämmen (RS: Rücklaufschlamm, ÜS: Überschussschlamm, BS: Belebtschlamm, FS: endbehandelter Flüssigschlamm; bei KA 1 handelt es sich um Mittelwerte aus einer Wochenganglinie)

Der Phasenverteilungskoeffizient wird wie folgt berechnet:

$$K_p = \frac{[(c_f - q) \times c_s]}{c_w}$$

K_p : Phasenverteilungskoeffizient [-]

c_f : Analytenkonzentration in der Trockensubstanz [$\mu\text{g/g}$]

c_s : Feststoffkonzentration in der Probe [g/L]

c_w : Analytenkonzentration in der wässrigen Phase [$\mu\text{g/L}$]

q : Korrekturgröße [$\mu\text{g/g}$]; Anteil des Analyten aus der Wasserphase, der nach Zentrifugation in der abgetrennten Festphase verbleibt (Analytenkonzentration im abzentrifugierten Schlamm = Konzentration des sorbierten Analyten + Konzentration im wässrigen Anteil)

Ein Phasenverteilungskoeffizient von 100 bedeutet, dass 100 Teile des Analyten feststoffgebunden vorliegen und 1 Teil wassergelöst ist. Bei Kläranlage 15 liegt der Phasenverteilungskoeffizient bei 1,17, d.h. der Analyt ist nahezu gleichmäßig zwischen den zwei Phasen verteilt. Bei dieser Kläranlage wird der Klärschlamm mit Kalk versetzt, daraus resultiert ein pH-Wert von 12, der zu einer stark erhöhten Wasserlöslichkeit von Triclosan führt.

3.5 Untersuchung von Wasserpflanzen, Hygieneartikeln, Lebensmittelverpackungen, Katzenstreu und Papier

Dem Vorfluter der Kläranlage 5, der eine Triclosankonzentration von 10 ng/l aufwies, wurden Proben von drei unterschiedlichen Wasserpflanzen entnommen. Die Triclosankonzentrationen in den Wasserpflanzen lagen zwischen 84 $\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$ und 1403 $\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$. Im Gegensatz zum Vorfluter, in dem Hexachlorophen nicht nachweisbar war, enthielten die Wasserpflanzen bis zu 577 $\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$ [Bereich: 116 $\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$ - 577 $\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$]. Dies zeigt deutlich das Potential dieser Substanzen zur Bioakkumulation, wobei die Akkumulationsfähigkeit der Pflanzen artspezifisch zu sein scheint. Bemerkenswert ist, dass die Konzentrationen der beiden Verbindungen in den Pflanzen in der gleichen Größenordnung wie bei den untersuchten Klärschlämmen liegen (siehe 3.3).

In Tabelle 4 sind die Triclosankonzentrationen in den unterschiedlichen Probenarten aufgeführt.

Probenart	Triclosankonzentration [$\mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$]
Wasserpflanze 1	84
Wasserpflanze 2	1403
Wasserpflanze 3	311
Gefrierbeutel	213
Camembertverpackung	12
Teures Katzenstreu	440

Billiges Katzenstreu	2,5
Nicht-recyclertes Toilettenpapier	29
Recyclertes Toilettenpapier	112
Tampon 1	36
Tampon 2	3,4
Druckerpapier weiss	7,1
Tageszeitung	41,2
Kartonage	87
Recyclertes Wischtuch	28

Triclosan war in allen Proben zumindest im unteren $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich nachweisbar. Die Auswahl der Proben konnte aus zeitlichen Gründen nur einen stichprobenartigen Charakter annehmen. Die Ergebnisse deuten aber daraufhin, dass die Konzentrationen bei Zelluloseprodukten in Zusammenhang mit Recyclingprozessen stehen, die zu einer Anreicherung der Verbindung führen. Bei anderen Produkten wie z.B. den Gefrierbeuteln oder dem „teuren“ Katzenstreu ist davon auszugehen, dass Triclosan bewusst aus hygienischen Gründen bzw. zur Desodorierung eingesetzt wird. Der Nachweis des stark antimikrobiell wirkenden Triclosan in den untersuchten Produkten zeigt den immensen Einsatzbereich dieser Verbindung und damit auch die möglichen Belastungswege von Mensch und Natur. Der Zusatz von Desinfektionsmitteln zu Produkten wie Kinderspielzeug, Tampons usw. ist von hinterfragenswertem Nutzen. Welche Auswirkungen ein direkter, über die Schleimhäute stattfindender Kontakt des Menschen mit dieser Substanz haben kann, ist bisher nicht geklärt. Aber nicht umsonst ist die Anwendung eines Produktes, das diese Verbindung enthält, bei Haustieren in Amerika verboten. Es sollte dringend erforscht werden, ob diese Verbindung z.B. aus Gefrierbeuteln in das darin enthaltene Lebensmittel übergeht und damit der Mensch über den Nahrungspfad mit dieser Verbindung belastet wird.

Bei den Sedimentproben (Tiefenbohrung im Bodensee) handelt es sich um Rückstellproben aus einem Projekt zur Ermittlung der Konzentrationsprofile von polychlorierten Dibenzodioxinen. In einer Schichttiefe von 6 – 18 cm betrug die Triclosankonzentration $35 \mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$, in einer Schichttiefe von 22 – 56 cm immerhin noch $15 \mu\text{g}/(\text{kg Trockengewicht})$. Der Nachweis von Triclosan in diesen Proben ist ein Beleg für die weitgehende Präsenz und Mobilität der Verbindung in der Umwelt.

4 Zusammenfassung

Die Desinfektionsmittel Triclosan und Hexachlorophen sind in nahezu allen untersuchten Probenarten nachweisbar. Die Konzentrationsprofile der untersuchten Kläranlagen und die ermittelten Verteilungen der Substanzen zwischen Partikelphasen und wässrigen Phasen von Flüssigschlamm deuten daraufhin, dass die Elimination der Substanzen im wesentlichen auf der Sorption an abgetrennten Partikeln bzw. Klärschlamm beruht. Daraus folgt, dass die Entfernung der Substanzen aus dem Abwasser durch eine effektivere Partikelabtrennung gesteigert werden kann.

Der Nachweis von Triclosan in Wasserpflanzen zeigt dessen hohes Akkumulationspotential, deshalb ist auch nicht auszuschließen, dass Lebensmittel, die in triclosanhaltigen Verpackungen aufbewahrt werden, mit dieser Verbindung kontaminiert sind. Die hohe Mobilität der Verbindung in der Umwelt wird aus den Befunden in den Bodenseetiefenbohrungen deutlich. Zukünftige Untersuchungen sollten zu einer Klärung des Transportverhaltens und der Verteilung der Verbindungen in der Umwelt beitragen.

Insbesondere sollten mögliche Querkontaminationen von per se nicht mit Desinfektionsmitteln versetzten Produkten und eine mögliche Migration der Substanzen in Lebensmittel untersucht werden.

5 Literatur

Lee, H.-B. et al. (2002): Organic contaminants in canadian municipal sewage sludge. Part I: Toxic or endocrine-disrupting phenolic compounds. *Water Quality Research Journal of Canada*, 37(49), 681 – 696

McMurry, L. M. et al. (1998): Triclosan targets lipid synthesis. *Nature*; 394 (6693), 531-2

Webb, S.F. et al. (2001) : Environmental concentrations and safety of the organic UV filter octyl methoxycinnamate (OMC) in surface waters, Poster 11th Annual Meeting of SETAC Europe, 6 – 10 May 2001, Madrid, Spain