

6

MUWE - DER MULTIPLIKATOREN- WEG KOMMUNIKATION DER SPURENSTOFFPROBLEMATIK AM BEISPIEL DES BENZOTRIAZOLS

**Norbert Konradt, Hans-Peter Rohns,
Björn Droste, Christoph Wagner**
Stadtwerke Düsseldorf AG,
Qualitätsüberwachung Wasser,
Wiefeld 50, D-40589 Düsseldorf

6.1 Einleitung

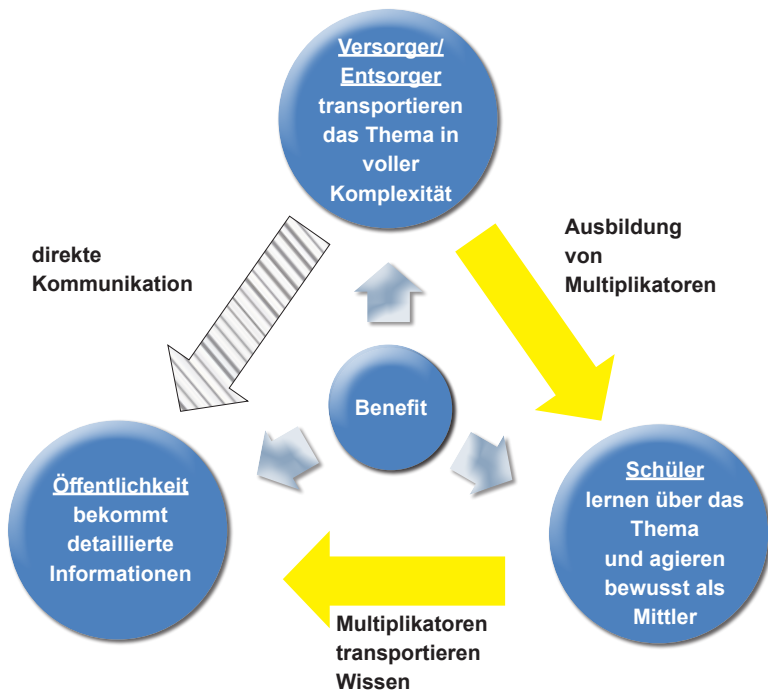
Unter Spurenstoffe werden persistente, anthropogen in den Wasserkreislauf eingebrachte, organische Substanzen verstanden [1]. Die Stoffe sind chemisch verschiedensten Substanzklassen und Anwendungen zuzuordnen, ihr Eintrag in die Umwelt erfolgt über unterschiedliche Wege. Dabei werden die Direkt- und Indirekt-Einleitungen in Oberflächengewässer sowie der Drain-off von landwirtschaftlichen Flächen als besonders wichtig angesehen. Die Konzentrationen sind meist sehr niedrig im ng/L - µg/L-Bereich. Toxikologisch sind sie oft nicht vollständig untersucht, so dass eine Bewertung beim Nachweis im Trinkwasser durch die zuständigen Behörden entsprechend schwierig ist.

Spurenstoffe im Wasserkreislauf sind einerseits ein Thema mit hoher öffentlicher Aufmerksamkeit, auf der anderen Seite fehlt aber oft das Wissen und Verständnis über die komplexen Zusammenhänge. Insbesondere Wasserversorger werden gefragt, welche Spurenstoffe sich im Trinkwasser befinden und wie diese gesundheitlich einzuschätzen sind. Mit der Verwendung der Ultrahochdruckflüssigchromatographie (UPLC), gekoppelt mit der hochauflösenden oder Triple-Quad-Massenspektrometrie (MS/MS) werden zur Analyse Methoden eingesetzt, die von Verbrauchern nicht verstanden werden. Die Analysenwerte sind meist klein, bedürfen aber der Einordnung und Bewertung im Bezug auf andere Lebensmittel. Der zusätzliche Aufwand für Probenahme und Trinkwasseraufbereitung ist schwer zu vermitteln. Diese Komplexität erschwert die Vermittlung von Fakten und die Diskussion in der Öffentlichkeit, obwohl es dazu verschiedene Ansätze gibt [2].

Wasserversorger besitzen durch ihr Wissen und die langjährigen Erfahrungen die Kompetenz, das Thema „Spurenstoffe“ zu erklären und Informationen zu vermitteln. Dabei ist es wichtig, einen möglichst großen Nutzerkreis zu erreichen und andererseits die vorhandenen Ressourcen effektiv einzusetzen. Um dieses Ziel zu realisieren, wurde mit einer Gruppe von 24 Schülern der 11. Klasse der Lore-Lorentz-Schule, die die Allgemeine Hochschulreife kombiniert mit einer Ausbildung zum Umwelttechnischen Assistenten (UTA) anstreben, das Thema Spurenstoffe am Beispiel von Benzotriazol vertieft bearbeitet, das in vielen Geschirrspülmitteln als Korrosionsschutzmittel eingesetzt wird. Dazu waren die Schüler aufgefordert, sich über Geschirrspül-Tabs und deren Inhaltsstoffe vorab zu informieren und je einen Tab zur Untersuchung mitzubringen. Als Zielsubstanz

wurde Benzotriazol gewählt, weil sie regelmäßig im Rhein, oberflächenwasserbeeinflusstem Grund- und Rohwasser und gelegentlich sogar im Trinkwasser zu finden ist [5,6] und Zielwerte bzw. Grenzwerte abgeleitet wurden. So ist Benzotriazol nach dem europäischen Fließgewässer-Memorandum (ERM) [3] als nicht toxische, schwer abbaubare Kontaminante mit einem Maximalwert von 1,0 µg/L belegt. Für das Trinkwasser wurde vom Umweltbundesamt ein gesundheitlicher Orientierungswert von 3,0 µg/L abgeleitet [4]. Es besteht zudem der Verdacht auf endokrine Wirkungen bei aquatischen Organismen in der Umwelt.

Die schematische Vorgehensweise bei der Umsetzung des Projektes zeigt die nachfolgende Graphik:



6.2 Struktur des Kurses

Der Kurs umfasste drei Tage, wobei eine Mischung von Wissensvermittlung und praktischen Arbeiten vorgesehen war. Zeitweise wurden drei Gruppen (A, B und C) gebildet, die sich vertieft mit den Themengebieten Probenahme, Analytik und Wasseraufbereitung beschäftigten.

▪ 1.Tag

Vormittags:

Sicherheitseinweisung (15 min)

Vorlesung (45 min): Organische Spurenstoffe in der Umwelt

Besichtigung der Wasseraufbereitung (45 min) in zwei Gruppen

Vorlesung (45 min): Probenahme, Probenvorbereitung und UV/VIS, Entfernung von Spurenstoffen mit Aktivkohle

Aufgabe Internet-Recherche (100 min): Physikalische und chemische Eigenschaften von Benzotriazol, Verwendung, Konzentrationen in der Umwelt: Kläranlagenabläufe, Oberflächenwasser (Rhein, Ruhr, Wupper), Rohwasser, Trinkwasser; optional biologischer Abbau und Substitution. Zur Unterstützung wurde den Schülern als Anleitung eine Stichwortliste übergeben. Ein Netzwerk für den Zugang zum Internet stand zur Verfügung.

Nachmittags:

Bildung von drei Gruppen mit je 1-2 Betreuern:

- A Entnahme von Rhein-, Pegel-, Roh- und Trinkwasserproben
- B Laborarbeit: Tabs lösen und für UPLC-MS/MS-Analytik vorbereiten
- C Laborarbeit: Aufnahme des UV/VIS-Spektrums von Benzotriazol und Untersuchung der zeitabhängigen Entfernung von Benzotriazol in Wasser mit Sand bzw. Aktivkohle mit Hilfe einer vorgegeben Kalibrierung bei 254 nm

▪ 2. Tag

Vormittags:

Vorlesung (60 min): Spurenstoffe im Roh- und Trinkwasser, Handlungsoptionen zur Reduzierung

Vorlesung (45 min): Massenspektrometrie zur Spurenstoffbestimmung, Vorgehen bei der Auswertung der Messungen

Bildung von drei Gruppen: Geräteeinführung UPLC-MS/MS mit Übergabe der jeweiligen Messergebnisse gemäß der Gruppenabfolge A, B, C

Die Gruppen begannen nach der Ergebnisübergabe mit der Auswertung in der Gruppe mit jeweils einem Betreuer.

Nachmittags:

Erstellung von drei Postern über die erhaltenen Ergebnisse und Präsentation vor der gesamten Gruppe. Übergabe der Poster zum Drucken

▪ 3. Tag

Vormittags:

Vorlesung (60 min): Spurenstoffe im Abwasser und die Reduktion im Klärwerk

Besichtigung der halbtechnischen Anlage zur Entfernung von Spurenstoffen mittels Pulver-Aktivkohle

Abschließend erfolgte eine Diskussion mit den Themen Erkenntnisgewinn für die Schüler, Abstimmung der Information des Publikums beim Tag der offenen Tür, Kritik und Verbesserungspotenzial.

Weitere Informationen zu den Inhalten sind im Anhang zu finden.

6.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der entnommenen Proben zeigten die deutliche Kontamination des Rheins (0,70 µg/L), die über die Uferfiltration hin zum Pumpwerk auf 0,063 µg/L abnahm. Im Pegel, der das landseitige Grundwasser repräsentiert, wurde kein Benzotriazol gefunden, weil nur der Kontaminationspfad Oberflächenwasser – Uferfiltrat relevant ist. Das untersuchte Trinkwasser war aufgrund der mehrstufigen Aufbereitung in Düsseldorf mit Ozon/Aktivkohle unbelastet.

Der Benzotriazol-Gehalt der Tabs wurden unter Berücksichtigung der Verdünnung von den Schülern ermittelt und auf 1 g/kg umgerechnet, da die Tabs unterschiedliche Gewichte aufwiesen und nur so ein einfacher Vergleich möglich ist (Tabelle 1). Dabei fällt die große Variationsbreite der Ergebnisse auf. Während der Industriereiniger nur Spuren von Benzotriazol enthielt, waren in den Consumer-Produkten bis zu 2,5 g/kg (0,25 %) bestimmbar. In einer früheren Untersuchung wurden 1050 mg/kg Benzotriazol in Somat-Tabs und 247 mg/kg in Alio-Tabs bestimmt [7].

Tabelle 6.1: Gemessene 1H-Benzotriazol-Konzentrationen in Tabs und einem Industriereiniger

Parameter	Einheit	Somat	Alio	Finish	Industriereiniger
Benzotriazol	[mg/kg OS]	2561	884	72	0,40

Die Gruppe C bestimmte mit den am UV/VIS-Spektrometer ermittelten Konzentrationen die Adsorption von Benzotriazol an Sand und Pulver-Aktivkohle. Dazu wurde die Abnahme der Ausgangskonzentration gegen die Zeit aufgetragen. Es war deutlich erkennbar, dass Sand nur in geringem Maße Benzotriazol adsorbiert, Aktivkohle hingegen ein gut geeignetes Adsorbens ist.

6.4 Resonanz des Publikums beim Tag der Offenen Tür

Die drei erstellten Poster wurden am Tag der Offenen Tür der interessierten Öffentlichkeit präsentiert. Dabei wurden die Schüler von zwei Betreuern unterstützt. Die Poster fanden eine positive Resonanz und das Ziel, dass jeder bei der Verbesserung der Wasserqualität mithelfen kann (z.B. durch die Auswahl eines Tabs mit geringeren Benzotriazol-Gehalt) wurde erfolgreich transportiert. Beim Publi-

kum kam insbesondere das Poster mit den Untersuchungsergebnissen der Tabs gut an, wahrscheinlich, weil hier der Bezug zum eigenen Lebensumfeld hergestellt wurde.

6.5 Verbesserungspotenzial

Eine Verbesserung der Besucheranzahlen für die Poster sollte nach Aussagen der Schüler durch die Präsentation eines Experimentes (Entfernung eines Farbstoffes aus Wasser durch Aktivkohle) und Animationen (Videos von der Probenahme, Bildersequenz von der Probenvorbereitung und Analytik) zu erreichen sein.

Probleme bei der Regulierung und der Unterstützung durch die Industrie

Benzotriazol wird den Geschirrspülmitteln zum Materialschutz von Kupfer und Silber zugesetzt. Es ist dem Verbraucher also unbedingt zu raten, Geschirrspültabs ohne Benzotriazol zu verwenden, sofern keine Kupfer- oder Silberwaren gereinigt werden. Leider wird Benzotriazol von den Herstellern nicht deklariert, da Inhaltsstoffangaben gemäß Detergenzienverordnung 648/2004/EG nur für bestimmte Komponenten > 0,2 % gemacht werden müssen. So dürfen nach Positivliste zwar aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden, jedoch keine heterocyclischen Kohlenwasserstoffe, zu denen das Benzotriazol zählt. In der betreffenden Verordnung gibt es keinen Hinweis auf die Erlaubnis zum Zusatz von Korrosionsschutzmitteln. Insofern sollte es für die Wasserverbände eine Handhabe geben, gegen die Verwendung von Benzotriazol in Geschirrspülmitteln vorzugehen.

6.6 Fazit und Ausblick

Aus Sicht des Wasserversorgers Stadtwerke Düsseldorf war das Projekt erfolgreich. Die Probleme, Aufgaben und Ziele der Wasserversorger bei der Spurenstoff-problematik konnten dem Publikum erfolgreich vermittelt werden. Das Ziel, die Verbraucher zu sensibilisieren, dass sie mit ihrem Verhalten die Wasserqualität bis zum Trinkwasser beeinflussen können, wurde von den Schülern sehr gut umgesetzt.

Die Stadtentwässerung als Kläranlagenbetreiber konnte den Schülern vermitteln, dass selbst eine moderne Kläranlage mit drei Reinigungsstufen eine vollständige

Entfernung von organischen Spurenstoffen aus dem Abwasser nicht gewährleisten kann und eine „end-of-pipe“-Lösung der Spurenstoffproblematik sehr aufwendig ist.

Der Multiplikatorenweg (MuWe) kann als Template für die Kommunikation von komplexen Themen dienen und sollte von anderen Organisationen adaptierbar sein. Die Vorträge können auf Wunsch zur Verwendung für ähnliche Projekte bei den Stadtwerken Düsseldorf angefragt werden.

6.7 Literatur

- [1] Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Forderungen an Politik, Hersteller, Anwender, Verbraucher sowie Ver- und Entsorger. DVGW-DWA-WG-Stellungnahme, April 2009
- [2] BMBF-Projekt „Transrisk“. <http://www.transrisk-projekt.de>
- [3] Europäisches Fließgewässermemorandum zur qualitativen Sicherung der Trinkwassergewinnung. IAWR, RIWA Maas, IAWD, AWE,AWWR, Düsseldorf, 2013
- [4] Liste der nach GOW bewerten Stoffe. <http://www.umweltbundesamt.de/>
- [5] T. Reemtsma, U. Miehe, U. Dünnebier, M. Jekel. Polar pollutants in municipal wastewater and the water cycle: Occurrence and removal of benzotriazoles, Water Res. 44, 2010,5-96
- [6] W. H. Weber, A. Müller, S. C. Weiss, W. Seitz, W. Schulz, 1H-Benzotriazol und Tolyltriazole in der aquatischen Umweltvorkommen in Grund-, Oberflächen- und Abwasser im Gebiet Donauried-Hürbe. Vom Wasser 107, 2009, 4
- [7] eigene Untersuchungen. unveröffentlicht, 2013

6.8 Anhang: Kursinhalte

Die Vorträge basierten auf dem aktuellen Kenntnisstand zu Spurenstoffen, den Normen zur Probenahme und den angewandten analytischen Methoden.

Gruppe A: Entnahme von Rhein-, Roh- und Trinkwasserproben

In der Gruppe wurden der Rhein, ein Pegel mit einer MP1-Pumpe und das Roh- und Trinkwasser beprobt. Dabei lagen neben der Bestimmung der vor-Ort-Parameter die Probenahme für Spurenstoffe mit dem Problem der Querkontamination im Fokus. Die Proben wurden nach Anlieferung im Labor filtriert und in das UPLC-MS/MS zur Messung über Nacht eingestellt.

Gruppe B: Laborarbeit Probenvorbereitung zur Analytik

Die mitgebrachten Tabs wurden sortiert und von den Schülern eine Auswahl von 3 Tabs und einem Industriereiniger (Pulver) ausgewählt. Die Tabs wurden auf 0,01 g genau und vom Industriereiniger wurde 21,54 g eingewogen. Unter Vermeidung von Schaumbildung wurden sie in jeweils 1,0 L deionisiertem Wasser unter Rühren gelöst. Je eine 10 mL Probe der Lösungen wurde über einen 0,2 µm Spritzenfilter durch die Teilnehmer filtriert und in eine Probenflasche abgefüllt. Für die Bestimmung mit UPLC-MS/MS wurden die Proben mit den Faktoren 10 -100.000 vom Personal verdünnt, mit internem Standard versetzt und zur Messung über Nacht vorbereitet.

Gruppe C: Laborarbeit: Aufnahme des Spektrums von Benzotriazol und Bestimmung der Entfernung von Benzotriazol mit Aktivkohle

Das UV/VIS-Spektrum einer 10 mg/L- Lösung von Benzotriazol in Deionat wurde im Bereich von 200 bis 700 nm aufgenommen und das Maximum bei 254 nm bestimmt. Die Kalibration im Bereich von 0,125 – 10 mg/L war vorab von einem Mitarbeiter erstellt worden.

Die zeitabhängige Adsorption an Sand und Aktivkohle wurde durch die Zugabe von 0,25 g Pulveraktivkohle und alternativ 1,0 g Sand zu jeweils 500 ml Trinkwasser mit Benzotriazol ($c=10$ mg/L) untersucht. Dazu wurden nach 1, 3, 5, 10, 20, 30 und 60 min mit einer Spritze 20 mL Proben entnommen, über einen 0,2 µm Spritzenfilter filtriert und die Konzentration von Benzotriazol bei 254 nm photometrisch bestimmt.

