

## Projekt 2013-10

# Bewertende Untersuchung der Wirkungseffizienz oxidativer Verfahren zum Abbau hormonell wirksamer Spurenstoffe im Wasserkreislauf der Region Freiburg

### ● *Zusammenfassung* ●



Ansprechpartner:

**PD Dr. Evelyn Lamy**

**Dr. Nina Schlotz**

Erstellungsdatum:

**Juni 2016**

# Inhalt

<b>1</b>	<b><i>Ausgangslage und Ziele</i></b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b><i>Ergebnisse</i></b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b><i>Fazit und Ausblick</i></b>	<b>8</b>

# 1 Ausgangslage und Ziele

Da die weltweiten Süßwasserressourcen begrenzt sind, ist es essentiell, die Wasserreserven bestmöglich zu erhalten und zu schützen. Die kommunale Abwasserentsorgung in Deutschland ist ein wichtiger Baustein für den Gewässerschutz, allerdings stellen die stetig zunehmende Verschmutzung durch Substanzen, die oft komplexe Molekülstrukturen und eine schlechte biologische Abbaubarkeit aufweisen (z. B. pharmazeutische Rückstände) sowie eine sehr hohe organische Fracht im Abwasser für konventionelle Abbauprozesse in den Kläranlagen ein massives Problem dar.

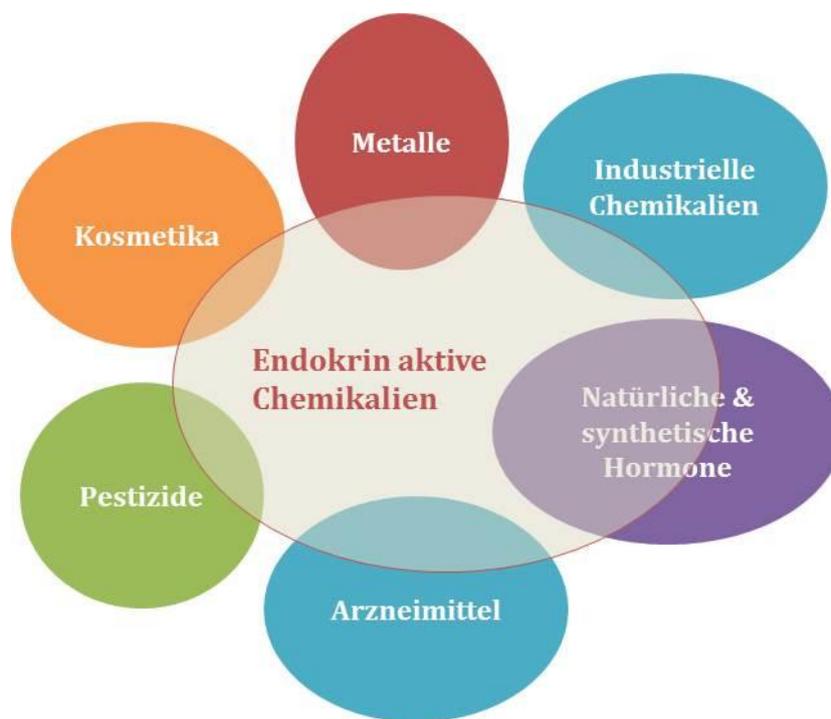


Abbildung 1: Gruppen, aus denen viele der bekannten und vermuteten EAC stammen.

In Baden zählt besonders die Chemie-, Textil-, Papier- und die Lebensmittelindustrie zu den abwasserrelevanten Branchen. Zusätzlich gelangen Arzneimitteln und ihre Stoffwechselprodukte durch Ausscheidungen des Menschen sowie unsachgemäße Entsorgung in den Wasserkreislauf. Baden ist aber auch mit insgesamt rund 15500 Hektar Rebfläche das drittgrößte Weinanbaugebiet Deutschlands. In jeder vierten Gemeinde des Landes wird Weinbau betrieben. Daher spielt hier auch der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln eine Rolle.

Zahlreiche Kläranlagen wurden in jüngster Vergangenheit auf ihre Eliminationsleistung hinsichtlich anthropogener Spurenstoffe untersucht. Dabei wurden Kläranlagen für viele

biologisch aktive, anthropogene Stoffe sowie deren Metaboliten als Haupteintragspfad in die aquatische Umwelt identifiziert. Zu diesen Stoffen zählen neben Industriechemikalien auch solche, die insbesondere über das häusliche Abwasser eingetragen werden, wie zum Beispiel Arzneimittel. Viele dieser anthropogenen Spurenstoffe stehen im Verdacht, eine hormonelle Wirkung im tierischen und menschlichen Organismus auszuüben. Diese sogenannten endokrin aktiven Chemikalien (EAC) sind als (öko-)toxikologisch belastend eingeschätzt bzw. stellen eine potenzielle Gefahr für die Gesundheit des Menschen dar. Mehr als 800 Substanzen werden verdächtigt solche EAC zu sein (UNEP/WHO, 2013).

Die Untergruppe der östrogen-ähnlichen Substanzen (Xenöstrogene und Phytoöstrogene) besitzt häufig eine Struktur, die dem natürlichen Hormon Östrogen (17 $\beta$ -Estradiol, E2) ähnlich ist. Daraus folgt eine Affinität für Östrogenrezeptoren (ER) und in der Konsequenz die Fähigkeit hormon-vermittelte Signale im Organismus auszulösen oder zu verändern. Neben der Wirkung auf die Fortpflanzung, das Wachstum und die Entwicklung stehen verschiedene EAC im Verdacht, die Entstehung bestimmter Tumore, beispielsweise Brustkrebs, zu fördern. Untersuchungen zeigen, dass die Konzentrationen von EAC in aquatischen Kompartimenten verschiedener Länder in einer Größenordnung von ng/L bis  $\mu$ g/L liegen. EAC sind bereits in diesen geringen Konzentrationen wirksam und können potentiell die menschliche Gesundheit nachteilig beeinflussen.

Ein weiterer Grund zur Besorgnis ist, dass im Wasserkreislauf nur selten einzelne EAC vorhanden sind, vornehmlich findet man Substanzgemische vor. Gerade additive oder synergistische Effekte von EAC-Gemischen sind aber wenig untersucht. Die bisher vorliegenden Daten weisen darauf hin, dass die Wirkung der Gesamtheit der Substanzen deutlich größer als die Summe der Wirkungen der beteiligten einzelnen Stoffe sein könnte, auch wenn die Einzelsubstanzen unterhalb ihrer individuellen Wirkschwelle vorliegen.

Eine grundsätzliche Eintragsvermeidung von EAC in das kommunale Abwasser erscheint aufgrund ihrer vielfältigen Nutzung nicht realistisch. Zusätzlich erfolgt der Eintrag oftmals über das häusliche Abwasser, so dass eine dezentrale Behandlung am Ort des Entstehens nicht möglich erscheint. Herkömmliche kommunale Kläranlagen erreichen jedoch keine ausreichende Elimination der EAC. Eine (nahezu) vollständige Elimination von EAC durch Kläranlagen erscheint daher nur durch die Einführung einer weiteren Reinigungsstufe möglich. Dies wird momentan in vielen Gremien diskutiert. Die Schweiz nimmt eine Vorreiterrolle ein, da sie beschlossen hat, 100 ihrer 700 Klärwerke entsprechend aufzurüsten (BAFU).

10 % der in der Wasserrahmenrichtlinie genannten Schlüsselmaßnahmen in den Flussgebieten in Deutschland betreffen den „Bau bzw. Nachrüstung von Kläranlagen“. Das Umweltbundsamt weist darauf hin, dass zur Minimierung organischer Mikroverunreinigungen, zu denen auch die hormonell aktiven Stoffe zählen, die Einführung einer vierten Reinigungsstufe unumgänglich ist. Als vierte Reinigungsstufe werden neben biologischen (Sandfilter), physikalischen (Filtrationen) und adsorptiven (Flockung, Aktivkohle) Verfahren vor allem photochemische und oxidative Verfahren diskutiert.

In dem vorliegenden Projekt wurde die Eignung der UV-induzierten Photolyse und UV-Oxidationsprozessen (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Advanced Oxidation Processes, AOP) zur Beseitigung von endokrin aktiven Spurenstoffen Effekt-basiert bewertet.

Zur Beantwortung unserer Fragestellungen wurden folgende Arbeitspakete bearbeitet:

- Literaturstudie und *in silico*-Screening zur Erfassung des Untersuchungsbedarfs.
- Chemische Analyse von Gewässerproben zur Erfassung des Untersuchungsbedarfs.
- Erfassung und Überprüfung des hormonellen Effektes von Einzelsubstanzen.
- Erfassung und Überprüfung des hormonellen Effektes von Substanzgemischen.
- Erfassung der Effizienz oxidativer Abbauverfahren zur Reduktion der Östrogenität von endokrin aktiven Einzelsubstanzen sowie Substanzgemischen.

## 2 Ergebnisse

### *Analytik*

Viele bekannte oder vermutliche EAC wurden in den verschiedenen Klärstufen des Klärwerks Forchheim detektiert, darunter pharmazeutische, industrielle und natürliche. Deutlich wurde, dass die Klärung, selbst mit nachgeschalteter Sandfiltration, nicht alle dieser Substanzen eliminieren kann. Für einige Substanzen scheint sogar eine Anreicherung während des Klärprozesses möglich zu sein. Außerdem ist die jeweils verwendete Methode der chemischen Analyse ein essentieller Faktor, der das Ergebnis maßgeblich beeinflussen kann. Hinzu kommt, dass die gewählte Methode der Wasserprobenbehandlung (Extraktion/Aufkonzentration) sehr wahrscheinlich eine „Vorauswahl“ darstellt, im Zuge derer Substanzen verloren gehen und damit nicht mehr detektiert werden können. Auch aufgrund dieser beiden Tatsachen ist die Verwendung Effekt-basierter Methoden von großer Wichtigkeit und sollte als essentielle Ergänzung zu rein analytischen Methoden, vor allem für Screening- und Monitoring-Zwecke, gesehen werden.

## *Östrogenität und Mischungseffekte*

Aufgrund der regionalen Relevanz, der Wahrscheinlichkeit einer Exposition und der produzierten Menge wurde eine Liste zu untersuchenden Chemikalien erstellt. Für diese und ausgewählte Mischungen wurde die Rezeptor-vermittelte Östrogenität im ER-CALUX untersucht. Die Substanzen unterschieden sich stark in ihrer Effektivität und Potenz. Die Modellierung der Mischungseffekte machte außerdem deutlich, dass Vorhersagen auf Basis der Konzentrations-Additivität die Dosis-Wirkungs-Kurven von Mischungen nicht immer adäquat beschreiben. Von der Additivität abweichende, synergistische Effekte wurden beobachtet, die von den Mischungskomponenten und –verhältnissen abhängig sind.

Auch die extrahierten Wasserproben zeigten Aktivität im ER-CALUX, welche mit fortschreitender Klärung abnahm. Während im Zulauf beider Kläranlagen eine hohe östrogene Aktivität gemessen wurde, wurde diese durch die klassische 3-Stufen-Klärung bereits verringert. Die Sandfiltration des Klärwerks in Forchheim reduzierte die Aktivität nochmals deutlich, so dass hier im Abfluss geringere Aktivitäten zu messen waren als im Klärwerk Breisach. Für das Klärwerk Forchheim war die Belastung der Abwässer bezüglich östrogenen Aktivität im September am höchsten. Die Werte nach der Klärung blieben unabhängig von Jahreszeit und Wetter konstant. In Breisach war die Belastung des Zuflusses im Mai am höchsten. Die höchste östrogene Aktivität im Abfluss trat jedoch im September auf. Auch schwankten die im Abfluss gemessenen Werte hier stärker als die des Klärwerks in Forchheim.

Neben der Rezeptoraktivierung gilt die Zellproliferation als wichtiger Endpunkt, um eine biologische Relevanz von östrogen-aktiven Substanzen zu untersuchen. Daher wurde diese als zweiter Parameter in die Untersuchungen mit einbezogen. Außerdem konnte so auch auftretende Zytotoxizität detektiert und entsprechende Konzentrationen von der Bewertung ausgeschlossen werden. Die Einzelsubstanzen zeigen ein unterschiedlich großes Potential zur Proliferationsinduktion. Es wurde deutlich, dass eine Aktivierung der Östrogenrezeptoren im ER-CALUX nicht notwendigerweise eine Induktion der Zellproliferation nach sich zieht. Die humane Telomerase ist ein Schlüsselenzym der Zellalterung und Krebsentstehung. Hinweise verdichten sich, dass dieses Enzym (auch) unter Östrogen-vermittelter Kontrolle steht und damit anfällig für die Wirkung von Xeno- und Phytoöstrogenen ist. Als potentieller Endpunkt einer möglichen endokrinen Disruption, der die menschliche Gesundheit beeinträchtigt, wurde die Wirkung ausgewählter EAC auf die Telomerase hier erstmalig untersucht. Die Telomerase

war äußerst sensitiv gegenüber einer Exposition mit EAC, Stärke und Richtung der Modulation waren allerdings stark substanzspezifisch.

### *UV-Abbau*

Der experimentelle Abbau von Reinsubstanzen bzw. Substanzgemischen und die UV-Behandlung von Abwasserproben im Labor stellten unterschiedliche Ansprüche an den Versuchsaufbau. Daher wurden zwei verschiedene Reaktorsysteme verwendet. Zum einen der Laborreaktor der Firma Peschl Ultraviolett und der PenRay der Firma UVP9, die sich als vergleichbar effizient erwiesen. Sowohl die Substanz bzw. die Substanzmischung als auch die Konzentration, in der diese vorlagen, beeinflusste die Reduktion der Östrogenität deutlich. Auch Bestrahlungsdauer und die Gegenwart von  $H_2O_2$  spielten eine Rolle. Hohe Konzentrationen konnten mit einer Bestrahlungsdauer von 30 Minuten wenig bis gar nicht reduziert werden; auch die Zugabe von  $H_2O_2$  verbesserte den Abbau nicht. Bei niedrigen Konzentrationen ließ sich die Östrogenität durch UV-Bestrahlung effektiv reduzieren. Es zeigte sich vor allem bei den Mischungen, dass die Zugabe von  $H_2O_2$  die Effizienz nicht unbedingt erhöht, sondern im Gegenteil zu einer Verstärkung des östrogenen Effekts beitragen kann. Eine 30-minütige UV-Bestrahlung der Kläranlagenabflüsse (nach konventioneller Klärung) reduzierte die östrogene Aktivität auf nicht signifikant vom Kontrollwert verschiedene Werte.



Aufgrund unserer auch in diesem Projekt erworbenen Kenntnisse und der Netzwerke, die sich aus unserer Forschungsarbeit ergeben haben, sind wir eines der teilnehmenden Labore im Ringversuch zur ISO-Zertifizierung der Methodik des humanen Reporteragenassays (ISO/CD 19040-3, Water quality -- Determination of the estrogenic potential of water and waste water - - Part 3: In vitro human cell-based reporter gene assay;

### 3 Fazit und Ausblick

#### *Beobachtungen zur Östrogenität und den daraus resultierenden Effekten*

Bei der Konzeption der Untersuchungen stand der Leitgedanke der Effekt-basierten Betrachtung von EAC im Vordergrund. Dies hat den Vorteil, dass die sensitiven Biotests, die hierzu verwendet wurden, im Gegensatz zu chemischer Spurenanalytik auch sehr niedrige Wirkkonzentrationen der Ausgangssubstanzen und zusätzlich potentiell aktive Abbauprodukte nachweisen können. Zu diesem Zweck wurde ein methodisch breit gefächertes Untersuchungsprogramm konzipiert. Die Bioaktivitätsuntersuchungen umfassten als spezifischen Parameter zur Erfassung der östrogenen Wirkung eine Bestimmung mittels ER-CALUX Assay. Die Interaktion von Xenoöstrogenen über verschiedene Rezeptor-abhängige und -unabhängige zelluläre Effekte ist jedoch sehr komplex. Um mehr Informationen über eine biologische Relevanz der beobachteten ER-Aktivierung zu erlangen, wurde in diesem Projekt daher zusätzlich der Einfluss auf das Wachstum (Proliferation) ER-positiver humaner Zellen als Endpunkt gewählt und als potentiell neues Target für östrogene Aktivität die Expressionsregulation der humanen Telomerase untersucht. Herauszufinden, wie und ob EAC tatsächlich den Organismus negativ beeinflussen, ist derzeit immer noch eine große wissenschaftliche Herausforderung. Um den vermuteten kausalen Zusammenhang zwischen Wirkung und Effekten von EAC nachzuweisen, orientiert sich z. B. das Umweltbundesamt an dem fünfstufigen Prüfverfahren des OECD Conceptual Frameworks (OECD, 2012). *In vitro*-Verfahren zur (öko-)toxikologischen Bewertung finden sich dort in Stufe 2; hier lassen sich auch die im vorliegenden Projekt verwendeten Assays zur ER-Transaktivierung und Messung der Zellproliferation einordnen, deren Ergebnisse somit zur Identifikation und zum Verständnis der zugrundeliegenden Wirkmechanismen einer Substanz beitragen. Weiterführende Untersuchungen, die dann auch eine Bewertung eines potenziellen Risiko ermöglichen umfassen wesentlich aufwändigere *in vivo*-Verfahren. Mit dem hier primär angewandten Screening-Verfahren ER-CALUX ließen sich zahlreiche Spurenstoffe, die bereits aus anderen Testsystemen vermutete oder nachgewiesene östrogene Aktivität besaßen, als estrogen-aktiv in menschlichen Zellen bestätigen. Viele dieser positiv getesteten Substanzen wurden im Abwasser der Region Freiburg mittels chemischer Analyse detektiert. Eine ER-Aktivierung durch diese Substanzen konnte jedoch nicht automatisch mit einer Erhöhung von Zellwachstum, dem hier verwendeten Marker für biologische Relevanz, gleichgesetzt werden. Im Rahmen dieses Projektes konnte darüber hinaus an exemplarisch ausgewählten Substanzen ein Effekt von EAC auf die humane Telomerase, ein

Schlüsselenzym der Zellalterung sowie Krebsentstehung, nachgewiesen werden. In wie fern diese eine signifikante Rolle als Baustein einer Testbatterie zur Erfassung der biologischen Konsequenzen endokriner Substanzen spielen kann muss jedoch in Zukunft genauer untersucht werden.

Neben den Effekten der Einzelsubstanzen konnten additive und synergistische Effekte für experimentelle Mischungen von für Freiburger Abwässer relevanten endokrin aktiven Substanzen, nachgewiesen werden. Dieses wichtige Ergebnis impliziert, dass Substanzen, auch wenn sie als Einzelkomponenten jeweils in nur sehr geringen Mengen vorhanden sind, zusammenwirken und so in letzter Konsequenz Auswirkungen auf das Hormonsystem haben können. Eine solche Erkenntnis sollte bei der Bewertung der Abwasserqualität sowie bei Überlegungen zur Einführung weiterer Reinigungsstufen berücksichtigt werden, da sie die Notwendigkeit einer bestmöglichen Substanzeeliminierung nochmals verdeutlicht und den Nutzen von Einzelgrenzwerten bezüglich Mikroverunreinigungen im allgemeinen und endokrin aktiver Stoffe im Speziellen in Frage stellt (Carvalho et al., 2014). Die Ergebnisse dieser Studie bestätigen damit Literaturdaten, dass EAC eine additive Wirkungsweise haben können (Kortenkamp, 2007; Pop et al., 2016; Seeger et al., 2016). Die Frage nach über-additiven/synergistischen Effekten ist jedoch weniger schlüssig beantwortet. Da die zur Berechnung verwendeten Modelle aus mathematischen Gründen durch die Effekte der jeweiligen Mischungskomponenten limitiert sind, müssen Beobachtungen, die von der Additivität abweichen mit Vorsicht interpretiert und die mathematischen Modelle weiter an die Anforderungen der Bewertung von Mischungseffekten angepasst werden (Evans et al., 2012). Abschließend ist zu erwähnen, dass alle Betrachtungen in der vorliegenden Studie mit Hinsicht auf Östrogenität gemacht wurden. EAC können aber auch androgene oder thyreoidale (Schilddrüsenhormon-artige) Wirkung haben (Diamanti-Kandarakis et al., 2009). Dies kompliziert die Bewertung weiter und erhöht gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit einer tatsächlichen Beeinflussung des menschlichen Hormonsystems durch EAC.

Auch wenn kein EEQ-Wert festgelegt ist, ab welchem man per Definition von toxikologisch bedenklich sprechen könnte (Leusch et al., 2010), so wurden doch mittlerweile Vorschläge gemacht, was als „sicherer EEQ“ in Abwässern gelten könnte (Jarošová et al., 2014). Für mit dem auch in der vorliegenden Studie verwendeten ER-CALUX Assay werden bei längerer Exposition Werte von 0,2 bis 0,4 ng EEQ/L oder bei kurzzeitigerer Exposition von 0,6 bis 2,0 ng EEQ/L genannt. Danach wäre das Abwasser aus Forchheim, wie es in den Vorfluter gelangt (Jahresmittelwert 0,24 ng EEQ/L), als eher unbedenklich einzustufen. Breisach überschreitet allerdings sowohl die genannten Langzeitwerte mit jeder Stichprobe, als auch

die Kurzzeitwerte (bezogen auf den Jahresmittelwert von 2,12 ng EEQ/L). Auch wenn dies nur einen ersten Versuch der Bewertung der Ergebnisse aus *in vitro* Screening-Assays darstellt, unterstreicht dieser doch die Notwendigkeit einer verbesserten Klärung durch eine weitere Reinigungsstufe. Dies gilt für eine große Anzahl europäischer Kläranlagen (Jarosova et al., 2014). Wie bereits erwähnt, ist das Prozedere der Identifikation und Bewertung von EAC noch immer Gegenstand einer wissenschaftlichen Diskussion (Bergman et al., 2013; Dietrich et al., 2013), die auch den Entscheidungsprozess der Europäischen Kommission bezüglich des Vorgehens zur Bewertung von EACs kompliziert hatte. Grenz- oder Schwellenwerte sind, wenn überhaupt, nur sehr lückenhaft vorhanden und entsprechen nicht immer dem „Ein Stoff – eine Bewertung“-Prinzip (für denselben Stoff können etwa in den unterschiedlichen Rechtsbereichen wie Biozid-, Pflanzenschutz- oder Chemikalienrecht unterschiedliche toxikologische Grenzwerte gelten; BfR 08/2013). Im April diesen Jahres einigten sich internationale Experten auf dem Gebiet jedoch über offene Streitpunkte bezüglich der wissenschaftlichen Prinzipien, die der Identifikation und Bewertung von EAC zugrunde liegen sollten (Solecki et al., 2016). Es bleibt abzuwarten, ob dieser Konsens zukünftig zu einer einheitlichen und vereinfachten Bewertung von EAC führt.

#### *Einschätzung zur Eignung von UV/AOP als 4. Reinigungsstufe*

UV-Strahlung ist für die Desinfektion von Trink- und Abwasser weit verbreitet. Zur Entfernung von Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser ist die UV-Photolyse laut einiger Studien nicht geeignet, da nur relativ wenige Substanzen, z. B. Diclofenac oder Iopromid, durch UV-Strahlung entfernt werden können (Kim et al., 2009; McArdeil et al., 2011). Damit wäre keine Breitbandwirkung gegeben.

Die hier vorgelegten Studienergebnisse zeigen allerdings, dass die Östrogenität zahlreicher EAC, sowie EAC-Mischungen, durch UV-Bestrahlung signifikant reduziert werden kann. Dies galt selbst für Konzentrationen, die über den real im geklärten Abwasser gemessenen liegen. Allerdings war die vollständige Entfernung des hormonellen Effektes stark von der Bestrahlungsdauer und der betrachteten Substanz abhängig. Dies hat zur Folge, dass Abwässer unterschiedlicher Frachten, z. B. saisonal oder durch die Industrie im Einzugsgebiet beeinflusst, unter den jeweiligen Bestrahlungsparametern unterschiedlich effizient von hormoneller Aktivität befreit werden können. Hohe Frachten bedeuten zudem auch eine geringe Transmission, was ebenfalls ein Absinken der Photolyse-Effizienz zur Folge hat.

Die Erkenntnis, dass EAC bzw. ihre hormonellen Effekte durch UV-Bestrahlung reduziert werden können, bedeutet aber auch, dass Anlagen, die bereits UV zur Keimreduktion einsetzen (z. B. an der Isar; Huber and Popp, 2005) quasi als Nebeneffekt einen verringerten Eintrag von östrogen-aktiven Spurenstoffen in die jeweiligen Gewässer aufweisen. Die Angaben zu den Energieverbräuchen sind sehr uneinheitlich, da sie – wie auch in dieser Studie beobachtet – stark von der Zusammensetzung der Wässer abhängen. Die Parameter für ein standardisiertes UV-basiertes Verfahren, das für alle Frachten geeignet ist, sind nicht definierbar.

AOP scheinen grundsätzlich in der Lage, ein breites Spektrum von Spurenstoffen, auch EAC, aus dem Abwasser zu entfernen. Allerdings sind viele harmlose, organische Substanzen (z. B. Huminsäuren), die in unterschiedlicher Masse immer in Abwässern zu finden sind, ausgezeichnete Radikalfänger; diese könnten die Effizienz von AOP deutlich heruntersetzen. Diesen Einfluss der Wassermatrix auf die Reduktionseffizienz konnte auch in der vorliegenden Studie beobachtet werden. Die Ergebnisse aus dem Projekt deuten außerdem darauf hin, dass in der Gegenwart von  $H_2O_2$  Zwischen- bzw. Nebenprodukte entstehen, die selbst eine biologische Aktivität, zum Teil sogar stärker als die Ausgangssubstanz/-mischung, aufweisen. Ob eine solche Verstärkung des östrogenen Effekts auftrat, war von Faktoren wie der Spurenstoffkonzentration und der Bestrahlungsdauer abhängig. Bei hohen Frachten und nicht ausreichender Verweildauer besteht also die Gefahr solcher unerwünschten Nebeneffekte. Diese Erkenntnisse können auch für die Trinkwasseraufbereitung von Relevanz sein.

Ein Einsatz von UV/ $H_2O_2$  in kommunalen Kläranlagen erscheint nach aktuellen Erhebungen unter ökonomischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll. Energieverbrauch und Kosten sind im Vergleich mit der Ozonung oder auch der Aktivkohlebehandlung deutlich höher (Abegglen and Siegrist, 2012). Auch das Umweltbundesamt stuft AOP momentan bedingt durch den hohen Energie- bzw. Betriebsmittelverbrauch als nicht realisierbar ein (Hillenbrand et al., 2015).

Nicht unerwähnt sollte bleiben, dass das Klärwerk Forchheim mit der Sandfiltration bereits über eine vierte Reinigungsstufe verfügt. Unter den hier verwendeten Extraktions- und Detektionsmethoden führte diese zusätzliche Reinigungsstufe zu einer Verringerung der Rezeptor-vermittelten Östrogenität um das drei- bis 13fache.

### *Alternativen zu „klassischen“ UV-Quellen*

Zwar sprechen heute noch ökonomische und technische Gründe gegen den Einsatz von UV in Kläranlagen. Mit fortschreitender Entwicklung könnte diese Technologie dennoch in Zukunft vermehrt zum Einsatz kommen, insofern der Energiebedarf und der Verbrauch chemischer Zusätze gesenkt werden kann. Schon heute arbeiten Wissenschaftler an der Entwicklung ultravioletter Leuchtdioden (LEDs), mit denen Wasser umweltfreundlicher gereinigt werden könnte (BMBF). Erste Versuche zur Desinfektion von Trinkwasser laufen bereits.

Die konventionell eingesetzten Niederdruck-Quecksilberdampflampen belasten die Umwelt mit dem Schwermetall Quecksilber und haben nur relativ geringe Lebensdauern. Daraus folgen eine aufwändige Alterungsüberwachung und die Entsorgung als Sondermüll. Die UV-LEDs sind flexibel in der Emissionswellenlänge, benötigen keine Aufwärmzeiten, sind klein und kompakt, langlebig und nicht giftig. Außerdem können sie mit geringen Gleichspannungen betrieben werden und sind somit zum Beispiel auch in solarbetriebenen Anlagen einsetzbar.

Noch müssen Leistung und Effizienz gesteigert werden. Zukünftig könnte mit den UV-LEDs jedoch eine neue Methode auch zur Spurenstoffreduktion zur Verfügung stehen, die durch ihre flexible Einsetzbarkeit auch direkt an Punktquellen für hormonell-aktive Verunreinigungen zum Einsatz kommen könnte. Damit würden der Eintrag und der daraus folgenden Bedarf weiterer Reinigungsstufen zur Klärung verringert werden.

## Literatur

BAFU, Bundesamt für Umwelt. Kommunale Abwasserreinigung. Schweizerische Eidgenossenschaft. (<http://www.bafu.admin.ch/wasser/13465/13486/14119/index.html?lang=de>).

Abegglen, C., Siegrist, H., 2012. Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Umwelt-Wissen Nr. 1214. Bundesamt für Umwelt, Bern, p. 210.

Bergman, Å., Andersson, A.-M., Becher, G., van den Berg, M., Blumberg, B., Bjerregaard, P., Bornehag, C.-G., Bornman, R., Brandt, I., Brian, J.V., Casey, S.C., Fowler, P.A., Frouin, H., Giudice, L.C., Iguchi, T., Hass, U., Jobling, S., Juul, A., Kidd, K.A., Kortenkamp, A., Lind, M., Martin, O.V., Muir, D., Ochieng, R., Olea, N., Norrgren, L., Ropstad, E., Ross, P.S., Rudén, C., Scherlinger, M., Skakkebaek, N.E., Söder, O., Sonnenschein, C., Soto, A., Swan, S., Toppari, J., Tyler, C.R., Vandenberg, L.N., Vinggaard, A.M., Wiberg, K., Zoeller, R.T., 2013. Science and policy on endocrine disrupters must not be mixed: a reply to a “common sense” intervention by toxicology journal editors. *Environmental Health* 12, 1-4.

Carvalho, R.N., Arukwe, A., Ait-Aissa, S., Bado-Nilles, A., Balzamo, S., Baun, A., Belkin, S., Blaha, L., Brion, F., Conti, D., Creusot, N., Essig, Y., Ferrero, V.E.V., Flander-Putrlle, V., Furhacker, M., Grillari-Voglauer, R., Hogstrand, C., Jonas, A., Kharlyngdoh, J.B., Loos, R., Lundebye, A.K., Modig, C., Olsson, P.E., Pillai, S., Polak, N., Potalivo, M., Sanchez, W., Schifferli, A., Schirmer, K., Sforzini, S., Sturzenbaum, S.R., Softeland, L., Turk, V., Viarengo, A., Werner, I., Yagur-Kroll, S., Zounkova, R., Lettieri, T., 2014. Mixtures of Chemical Pollutants at European Legislation Safety Concentrations: How Safe Are They? *Toxicological Sciences* 141, 218-233.

Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.P., Giudice, L.C., Hauser, R., Prins, G.S., Soto, A.M., Zoeller, R.T., Gore, A.C., 2009. Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews* 30, 293-342.

Dietrich, D., von Aulock, S., Marquardt, H.W.J., Blaauboer, B.J., Dekant, W., Kehrer, J., Hengstler, J.G., Collier, A.C., Gori, G.B., Pelkonen, O., Lang, F., Nijkamp, F.P., Stemmer, K., Li, A., Savolainen, K., Hayes, A.W., Gooderham, N., Harvey, A., 2013. Open letter to the European commission: scientifically unfounded precaution drives European commission's recommendations on EDC regulation, while defying common sense, well-established science, and risk assessment principles. *Archives of Toxicology* 87, 1739-1741.

Evans, R.M., Scholze, M., Kortenkamp, A., 2012. Additive Mixture Effects of Estrogenic Chemicals in Human Cell-Based Assays Can Be Influenced by Inclusion of Chemicals with Differing Effect Profiles. *PLoS One* 7.

Hillenbrand, T., Tettenborn, F., Menger-Krug, E., Marscheider-Weidemann, F., Fuchs, S., Toshovski, S., Kittlaus, S., Metzger, S., Tjoeng, I., Wernter, P., Kersting, M., Abegglen, C., 2015. Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. Umweltbundesamt, p. 29.

Huber, S., Popp, W., 2005. Überprüfung der Abtötung bzw. Inaktivierung ausgewählter Krankheitserreger in Abwasser durch UV-Strahlung im Vergleich zur Reduktion von Fäkalindikatorbakterien und Untersuchungen zur Wiederverkeimung. Bayrisches Landesamt für Umwelt (LfU).

Jarošová, B., Bláha, L., Giesy, J.P., Hilscherová, K., 2014. What level of estrogenic activity determined by in vitro assays in municipal waste waters can be considered as safe? *Environment International* 64, 98-109.

Jarosova, B., Ersekova, A., Hilscherova, K., Loos, R., Gawlik, B.M., Giesy, J.P., Blaha, L., 2014. Europe-wide survey of estrogenicity in wastewater treatment plant effluents: the need for the effect-based monitoring. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 10970-10982.

Kim, I., Yamashita, N., Tanaka, H., 2009. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of Hazardous Materials* 166, 1134-1140.

Kortenkamp, A., 2007. Ten Years of Mixing Cocktails: A Review of Combination Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals. *Environmental Health Perspectives* 115, 98-105.

Leusch, F.D.L., de Jager, C., Levi, Y., Lim, R., Puijker, L., Sacher, F., Tremblay, L.A., Wilson, V.S., Chapman, H.F., 2010. Comparison of Five in Vitro Bioassays to Measure Estrogenic Activity in Environmental Waters. *Environmental Science & Technology* 44, 3853-3860.

McArdell, C.S., Kovalova, L., Siegrist, H., Kienle, C., Moser, R., Schwartz, T., 2011. Input and Elimination of Pharmaceuticals and Disinfectants from Hospital Wastewater. Final Report. EAWAG, p. 95 pages.

OECD, 2012. Conceptual Framework for Testing and Assessment of Endocrine Disrupters. (<http://www.oecd.org/env/ehs/testing/OECD%20Conceptual%20Framework%20for%20Testing%20and%20Assessment%20of%20Endocrine%20Disrupters%20for%20the%20public%20website.pdf>).

UNEP/WHO, 2013. The State-of-the-Science of Endocrine Disrupting Chemicals – 2012. Bergman, Å., Heindel, J., Jobling, S., Kidd, K., Zoeller, R. (Eds.). WHO/UNEP, Geneva.

Pop, A., Drugan, T., Gutleb, A.C., Lupu, D., Cherfan, J., Loghin, F., Kiss, B., 2016. Individual and combined in vitro (anti)androgenic effects of certain food additives and cosmetic preservatives. *Toxicology in Vitro* 32, 269-277.

Seeger, B., Klawonn, F., Bekale, B.N., Steinberg, P., 2016. Mixture Effects of Estrogenic Pesticides at the Human Estrogen Receptor alpha and beta. *PLoS One* 11, 15.

Solecki, R., Kortenkamp, A., Bergman, Å., Chahoud, I., Degen, G., Dietrich, D., Greim, H., Håkansson, H., Hass, U., Husoy, T., Jacobs, M., Jobling, S., Mantovani, A., Marx-Stoelting, P., Piersma, A., Slama, R., Stahlmann, R., van den Berg, M., Zoeller, R.T., Boobis, A., 2016. Scientific principles for the identification of endocrine disrupting chemicals – a consensus statement. Outcome of an international expert meeting organized by the German Federal Institute for Risk Assessment (BfR). BfR.

BMBF, Bundesministerium für Bildung und Forschung. Zwanzig20, Partnerschaft für Innovation. Advanced UV for Life. (<http://www.unternehmen-region.de/de/7651.php>).