JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

Wie sauber darf Trinkwasser sein?

Prof. Dr. Rolf-Dieter Wilken
Fachbereich 09:
Chemie, Pharmazie und
Geowissenschaften

STUDIUM generale

Die Deutsche / Europäische Trinkwasserverordnung

Zweck der Verordnung ist es, die menschliche Gesundheit vor den nachteiligen Einflüssen, die sich aus der Verunreinigung von Wasser ergeben, das für den menschlichen Gebrauch bestimmt ist, durch Gewährleistung seiner Genusstauglichkeit und Reinheit nach Maßgabe der folgenden Vorschriften zu schützen.

§ 3 Begriffsbestimmungen

Dabei ist

a)"Trinkwasser" alles Wasser, im ursprünglichen Zustand oder nach Aufbereitung, das zum Trinken, zum Kochen, zur Zubereitung von Speisen und Getränken oder insbesondere zu den folgenden anderen häuslichen Zwecken bestimmt ist:

- Körperpflege und -reinigung,
- Reinigung von Gegenständen, die bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Berührung kommen,
- Reinigung von Gegenständen, die bestimmungsgemäß nicht nur vorübergehend mit dem menschlichen Körper in Kontakt kommen.

§ 4 Allgemeine Anforderungen

(1) Wasser für den menschlichen Gebrauch muss frei von Krankheitserregern, genusstauglich und rein sein. Dieses Erfordernis gilt als erfüllt, wenn bei der Wassergewinnung, der Wasseraufbereitung und der Verteilung die allgemein anerkannten Regeln der Technik eingehalten werden und das Wasser für den menschlichen Gebrauch den Anforderungen der §§ 5 bis 7 entspricht.

(2) Der Unternehmer und der sonstige Inhaber einer Wasserversorgungsanlage dürfen Wasser, das den Anforderungen ….. nicht entspricht, nicht als Wasser für den menschlichen Gebrauch abgeben und anderen nicht zur Verfügung stellen.

(3) ……

§ 2 Anwendungsbereich der Trinkwasserverordnung

(1) Diese Verordnung regelt die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.

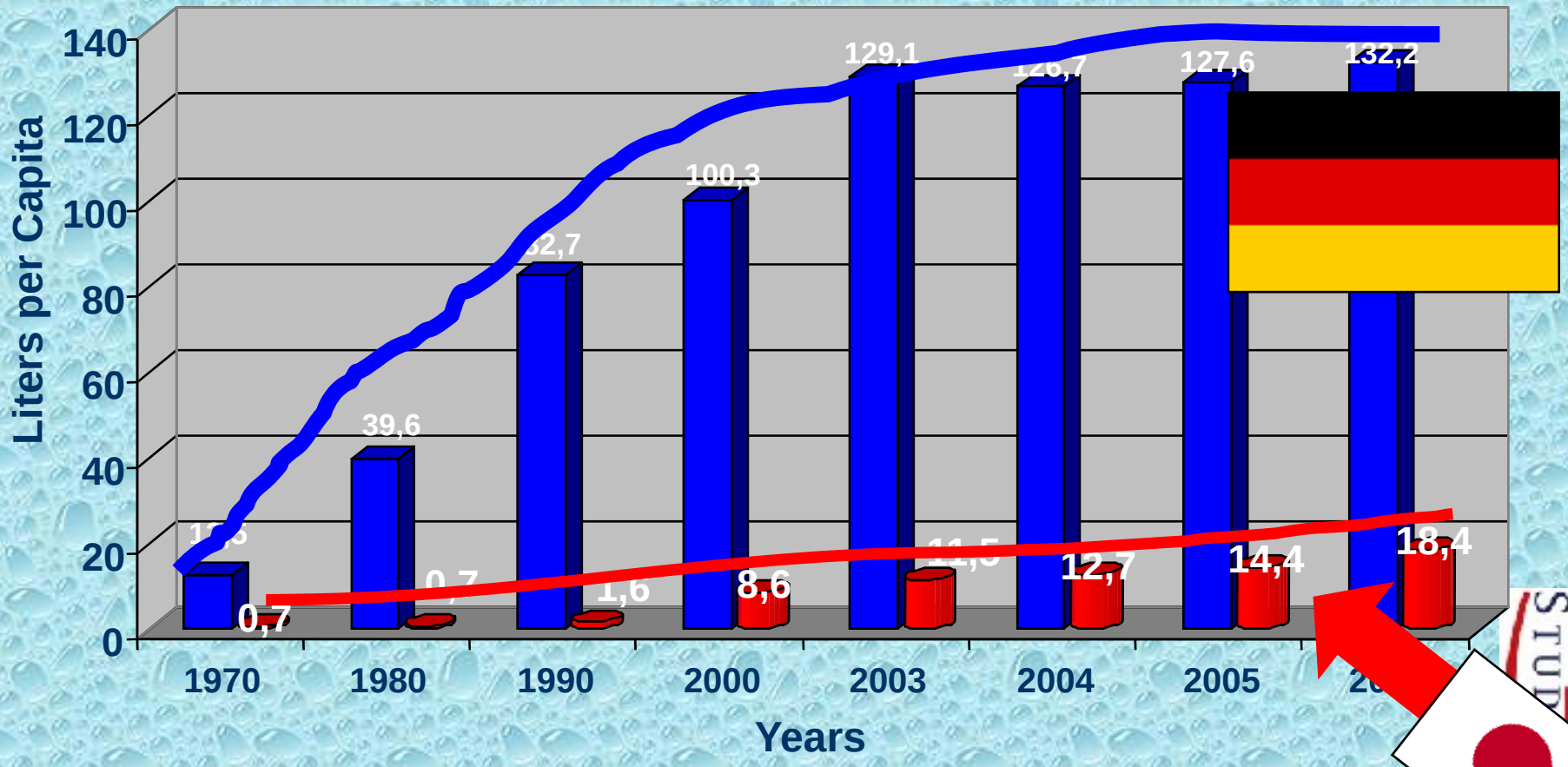
Sie gilt nicht für

1. natürliches Mineralwasser
2. Heilwasser

§ 21 Information der Verbraucher und Berichtspflichten

(1) Der Unternehmer und der sonstige Inhaber einer Wasserversorgungsanlage haben den Verbraucher durch geeignetes und aktuelles Informationsmaterial über die Qualität des ihm zur Verfügung gestellten Wassers für den menschlichen Gebrauch auf der Basis der Untersuchungsergebnisse zu informieren. …… Der Unternehmer und der sonstige Inhaber einer Wasserversorgungsanlage haben die ihnen zugegangenen Informationen allen Verbrauchern in geeigneter Weise zur Kenntnis zu geben.

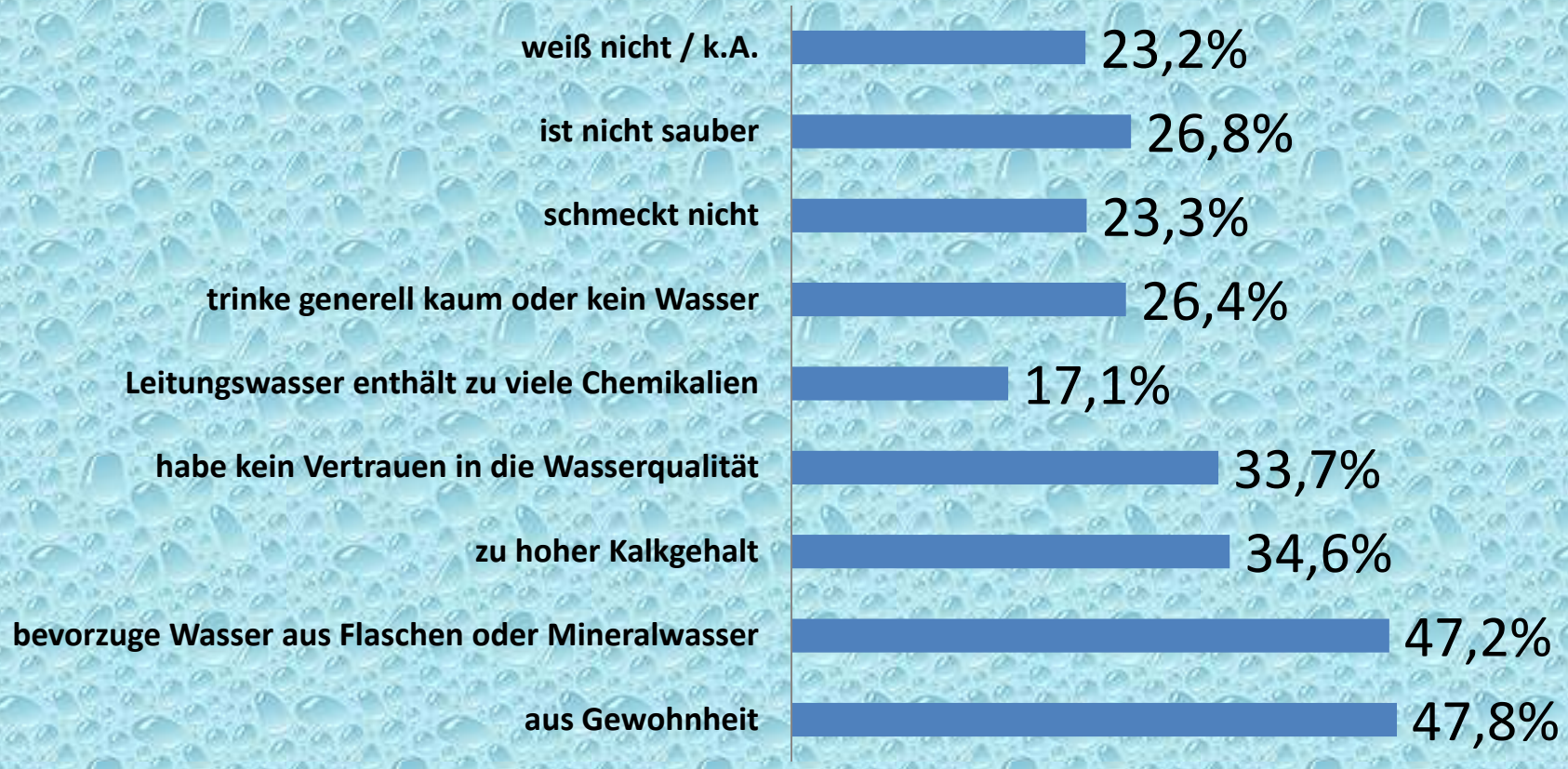
Warum trinken die Deutschen soviel Flaschenwasser, und die Japaner nur Leitungswasser?



Source: Verband der Mineralbrunnen; Japan Minwat Ass.

Umfrage in Deutschland, 2008, I.E.S.K.*

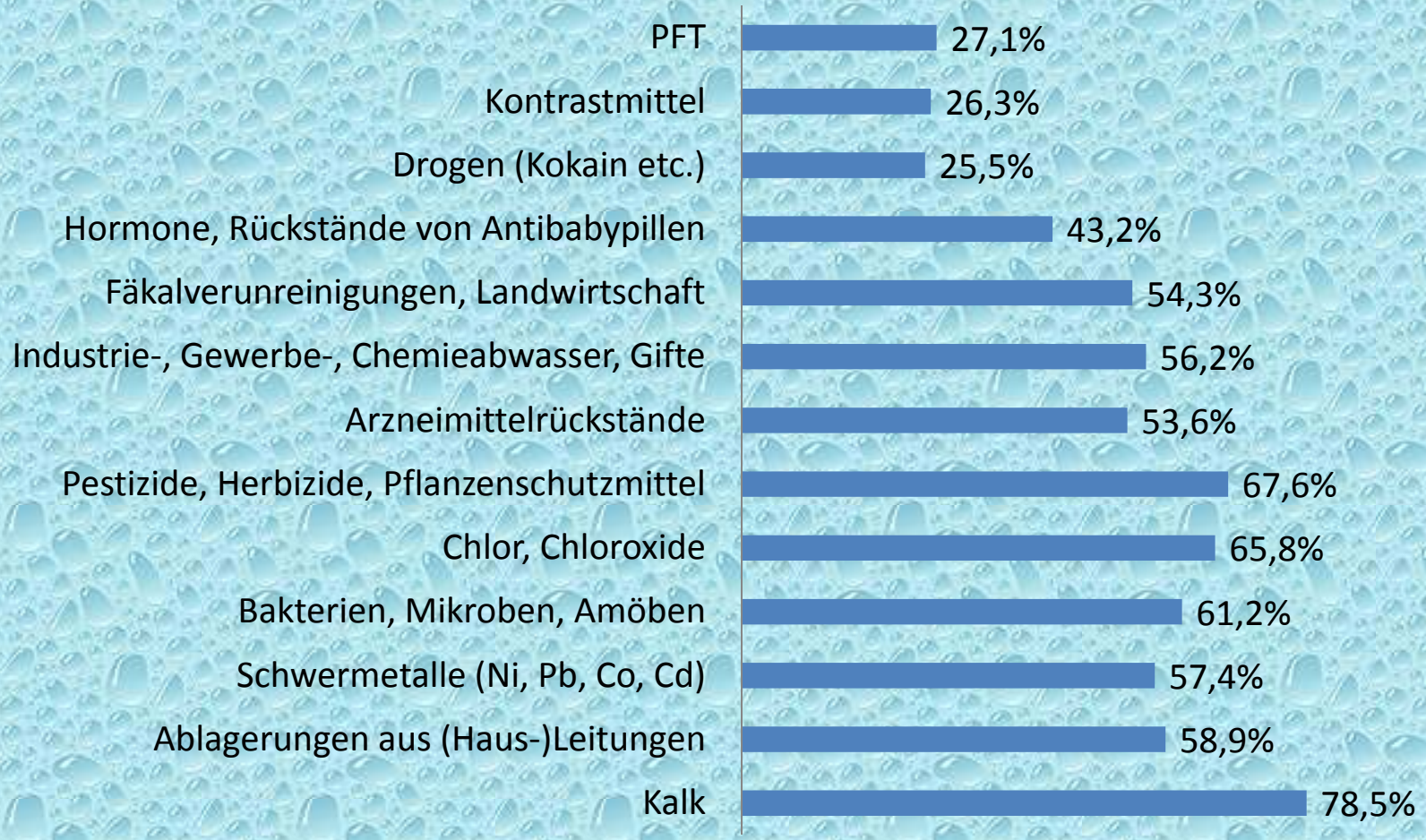
Falls Sie nie oder sehr selten Leitungswasser trinken, was sind die Gründe?



* Institut für empirische Sozial- und Kommunikationsforschung, Neuss, I.E.S.K., 2008

Umfrage in Deutschland, 2008, I.E.S.K.

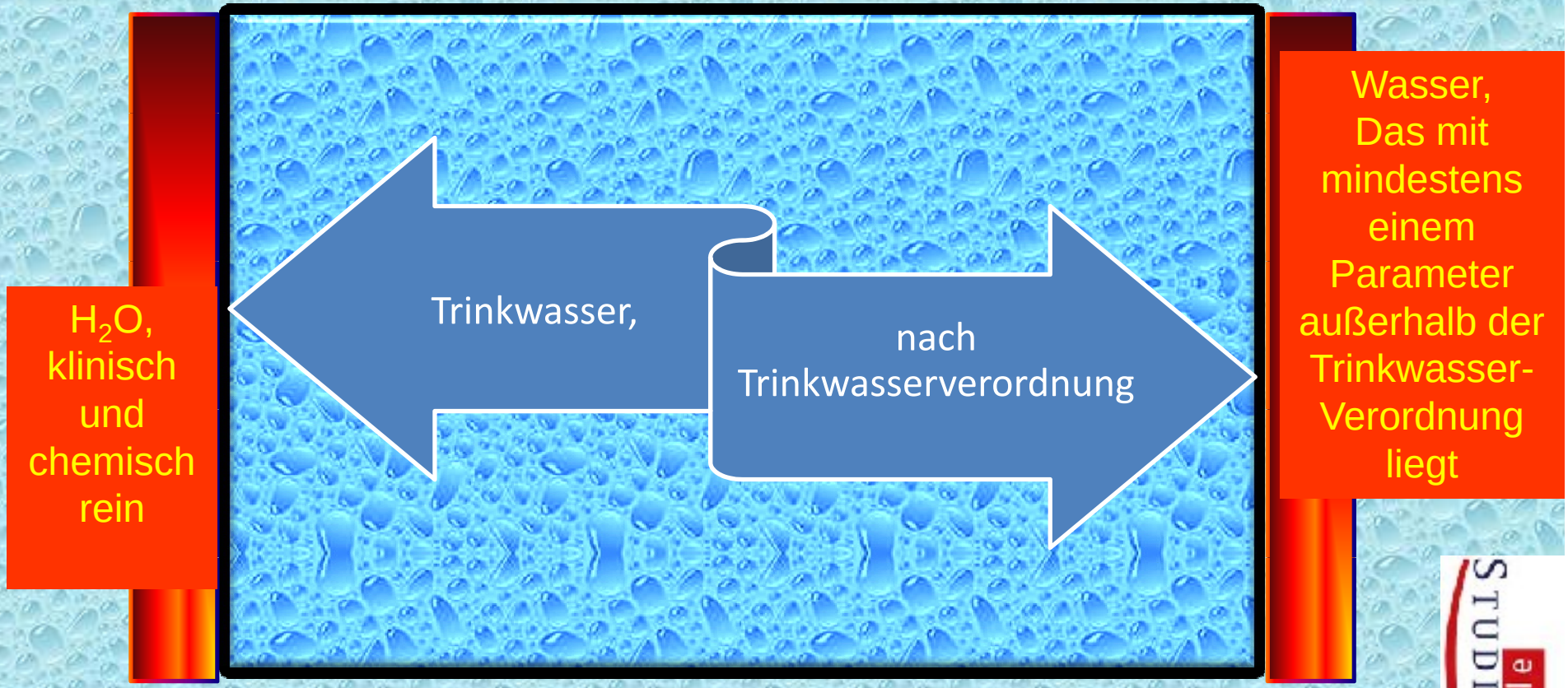
Von welchen Stoffen im Trinkwasser haben Sie schon einmal gehört? (Mehrfachnennungen möglich)



Was ist nun mit H_2O, chemisch und klinisch rein?

- Klinisch rein ist gut: keine Bakterien und Viren
- Chemisch rein heißt: keine Pharmaka
- Chemisch rein heißt: keine Schwermetalle
- Chemisch rein heißt: keine Hormone
- Chemisch rein heißt: keine Radioaktivität
- Chemisch rein heißt: keine Gase gelöst
- Chemisch rein heißt: es ist gefährlich wegen seiner osmotischen Kraft: Zellen platzen
- Chemisch ist schlecht: es schmeckt nicht!
- Und enthält keinen Kalk für die Muskeln und Knochen!

es kann kein Trinkwasser sein!


H_2O, klinisch und chemisch rein
Trinkwasser,
nach Trinkwasserverordnung
Wasser, Das mit mindestens einem Parameter außerhalb der Trinkwasser-Verordnung liegt

Gutes Trinkwasser muss nach Chlor schmecken!

Meinen die Amerikaner!

Es soll sogar Reiseführer für Europa geben, in denen vor dem Wasser aus Leitungen gewarnt wird, weil sie nicht sicher sauber sind!

Ein sauberes Trinkwasser enthält in den USA soviel Chlorgas, dass es sicher desinfiziert ist.

Trinkwasser enthält eine Vielzahl von Elementen und Stoffen, je nach seiner Herkunft

- **Hauptinhaltsstoffe**

  häufig > 10 mg/L

  Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} HCO_3^-

- **Begleitstoffe**

  häufig < 0,1 mg /L

  Fe, Mn, Cu, Zn, PO_4^{3-}, SiO_2 .... Huminstoffe

- **Spurenstoffe**

  µg/L, ng/L

  Pb, Cd, Cr, Ni, ...

Natürlich auch radioaktive Stoffe!

JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

Typische Urangehalte von natürlichen Wässern

- Grundwässer: 1 – 100 µg/l
- Oberflächengewässer: < 2 µg/l
- Mineralwässer: 1 – 100 µg/l
- Trinkwässer: 1 - 20 µg/l
- Meerwasser: 3,3 µg/l

Höchste Urangehalte in Trinkwässern: > 1.000 µg/l (z.B. Kanada)

STUDIUM generale

Nun kommen wir zu dem Einfluss des Menschen auf die Wasserqualität

Es wurde *Carbamazepin* im Rhein/Mainz/Wiesbaden gefunden:

Carbamazepin ist ein Antiepileptikum und ein Anti-Depressivum. Es ist sehr gut wasserlöslich.

Es wird in der Kläranlage schlecht bis gar nicht abgebaut.

1996:	**200 - 500 ng/L,**
1998:	**140 - 180 ng/L,**
2000/2001:	**70 - 170 ng/L**
2006:	**20 - 180 ng/L**

Zur Information:
1 ng sind: 0,000.000.001 g

Abgeschätzte verordnete Jahresmengen an Pharmaka in Deutschland

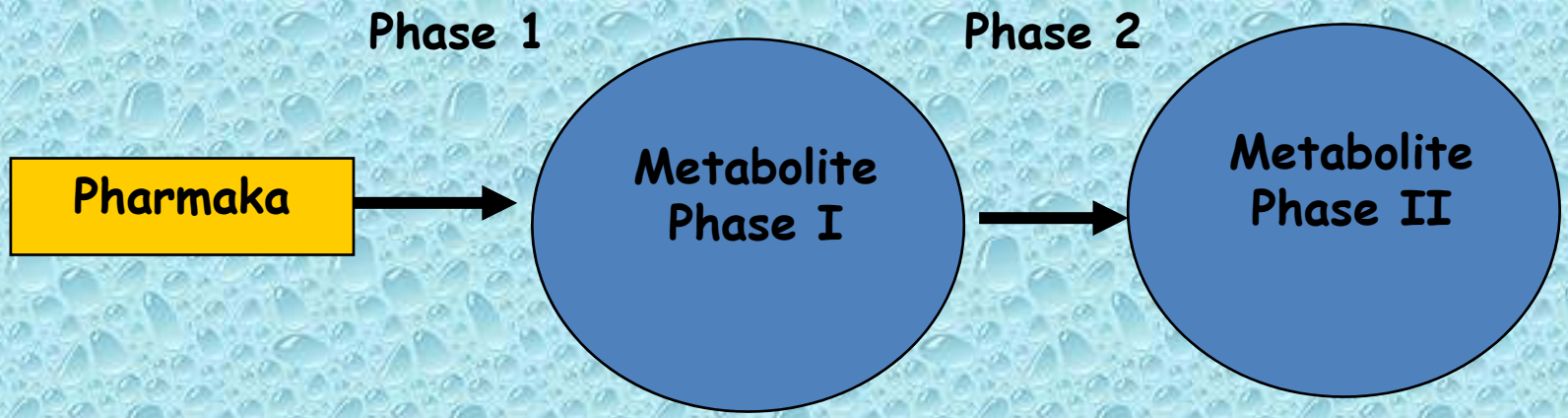
Substanzen	Jahresmengen in Tonnen
Lipidsenker	
Bezafibrat	23 – 34
Fenofibrat	12 – 18
Etofibrat	5 – 9
Etofyllinclofibrat	6
Betablocker	
Metoprolol	
Propranolol	
Bisoprolol	
Antiphlogistika	
Diclofenac	59 – 89
Ibuprofen	70 – 140
Indometacin	3 – 10
Acetylsalicylsäure	**14 – 69**
Acetaminophen	**72 - 505**
Östrogene	
Estradiol	**0,5**
Ethinylestradiol	**0,006 – 0,015**
Antibiotika	

Auf den Punkt gebracht:

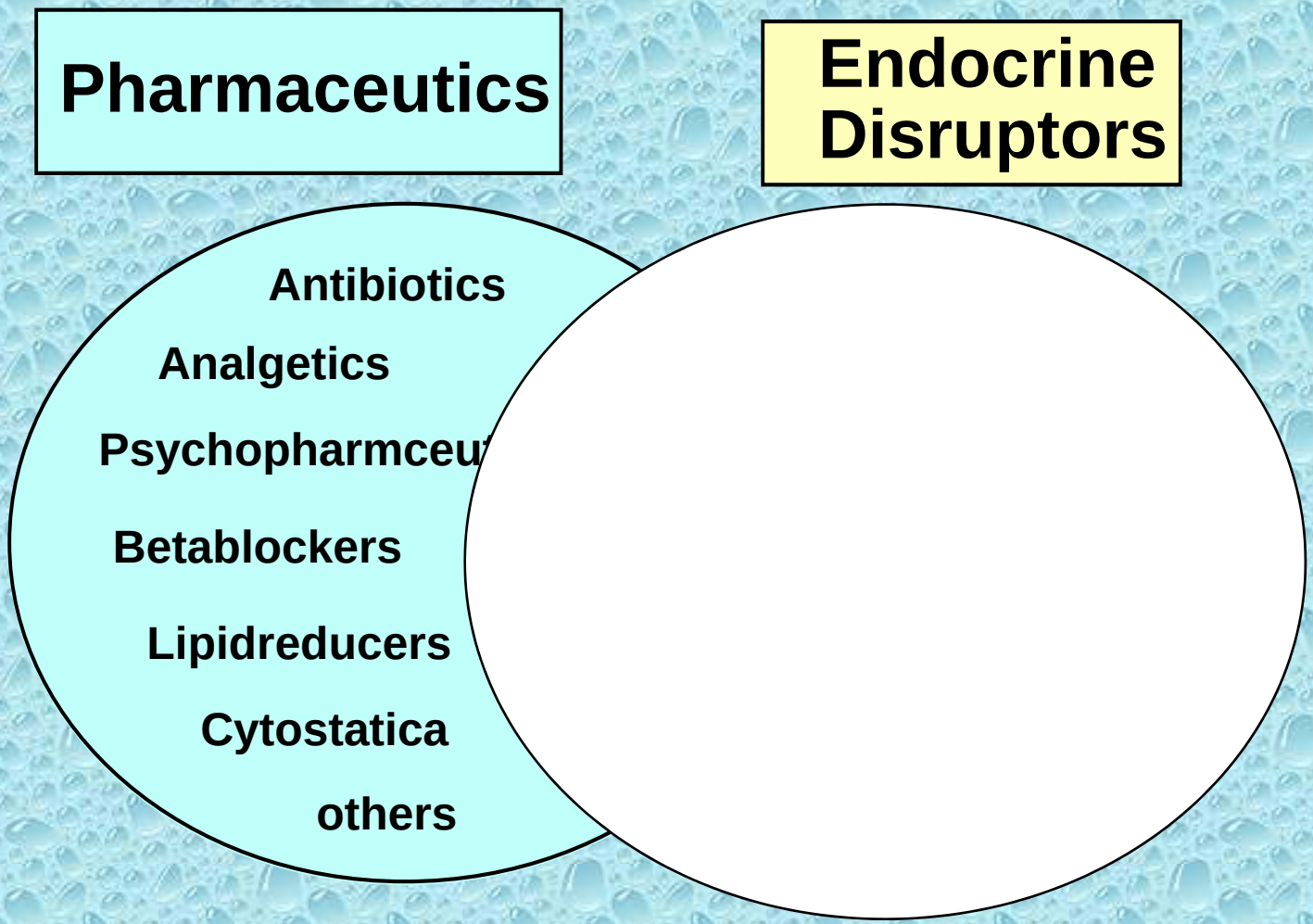
Was zeichnet Pharmaka aus?

- sie sind i.d.R. hochwirksam (insbesondere endokrin wirksame Verbindungen!)
- sie sind i.d.R. gut wasserlöslich
- sie sind deshalb bei der Wasseraufbereitung nur schwer entfernbar
- sie sind vergleichsweise leicht verfügbar
- ihre chemische Vielfalt ist außerordentlich hoch (Analytik!)

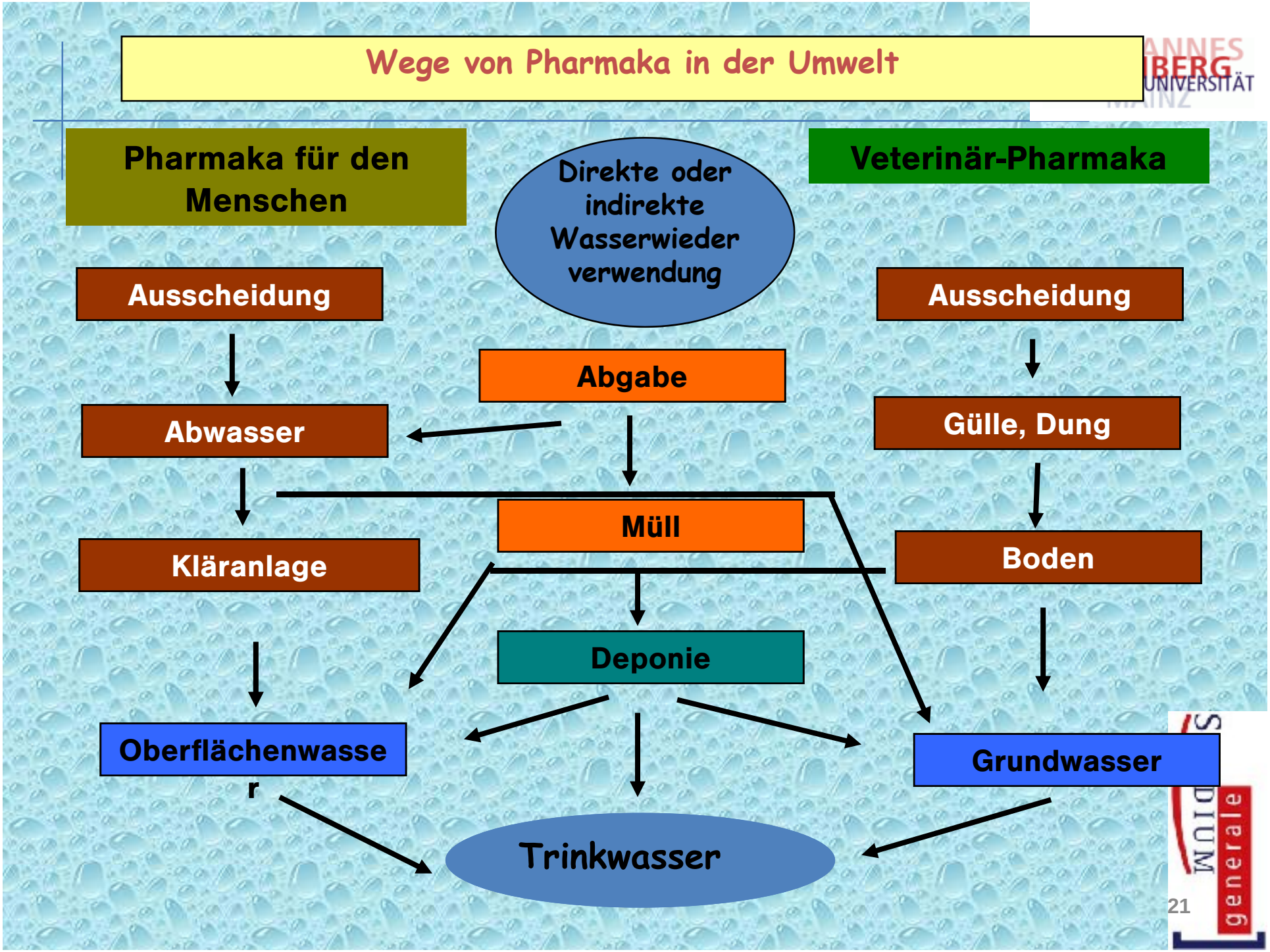
Pharmaka wandeln sich um!



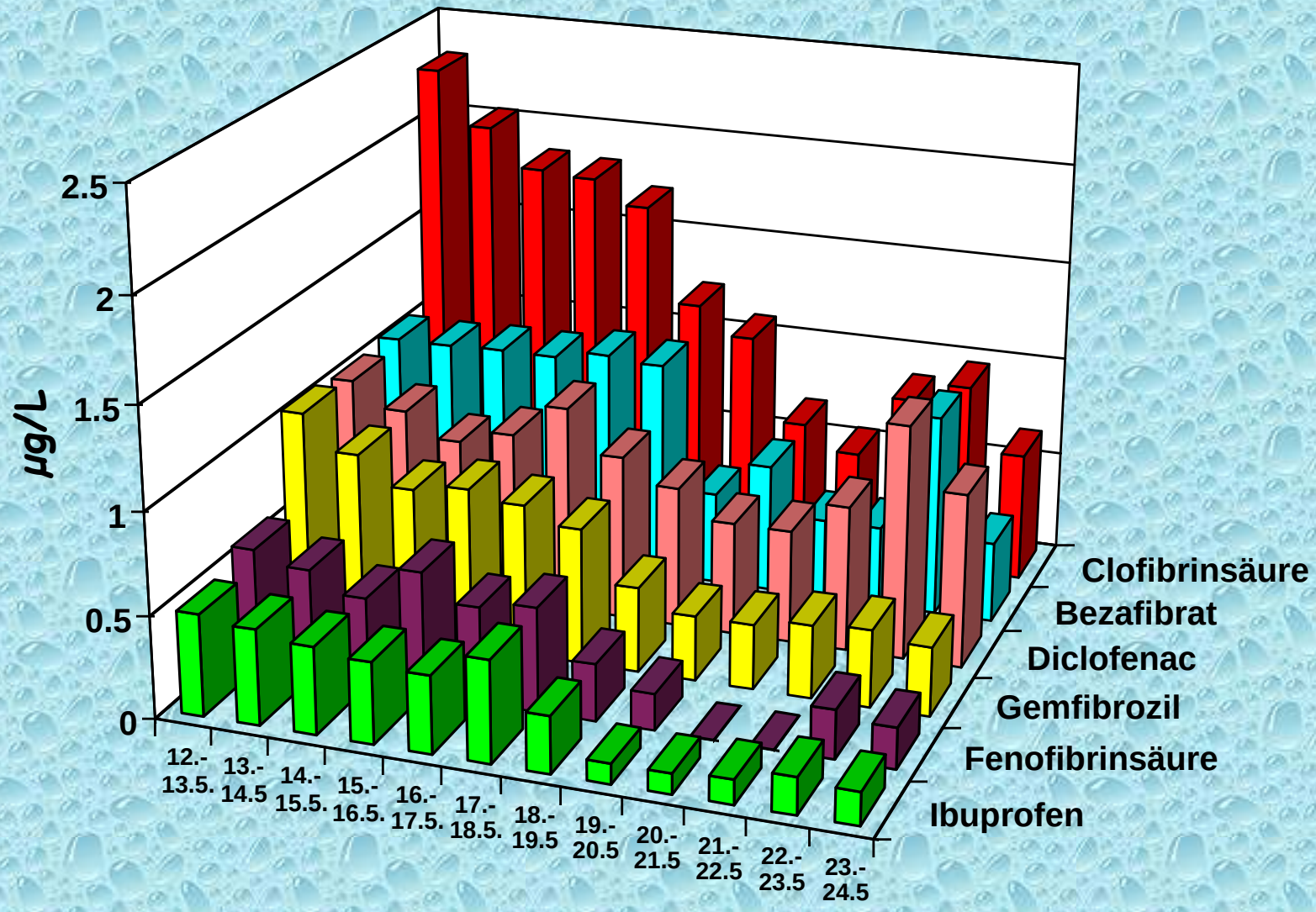
Pharmaka und Endokrin wirksame Stoffe



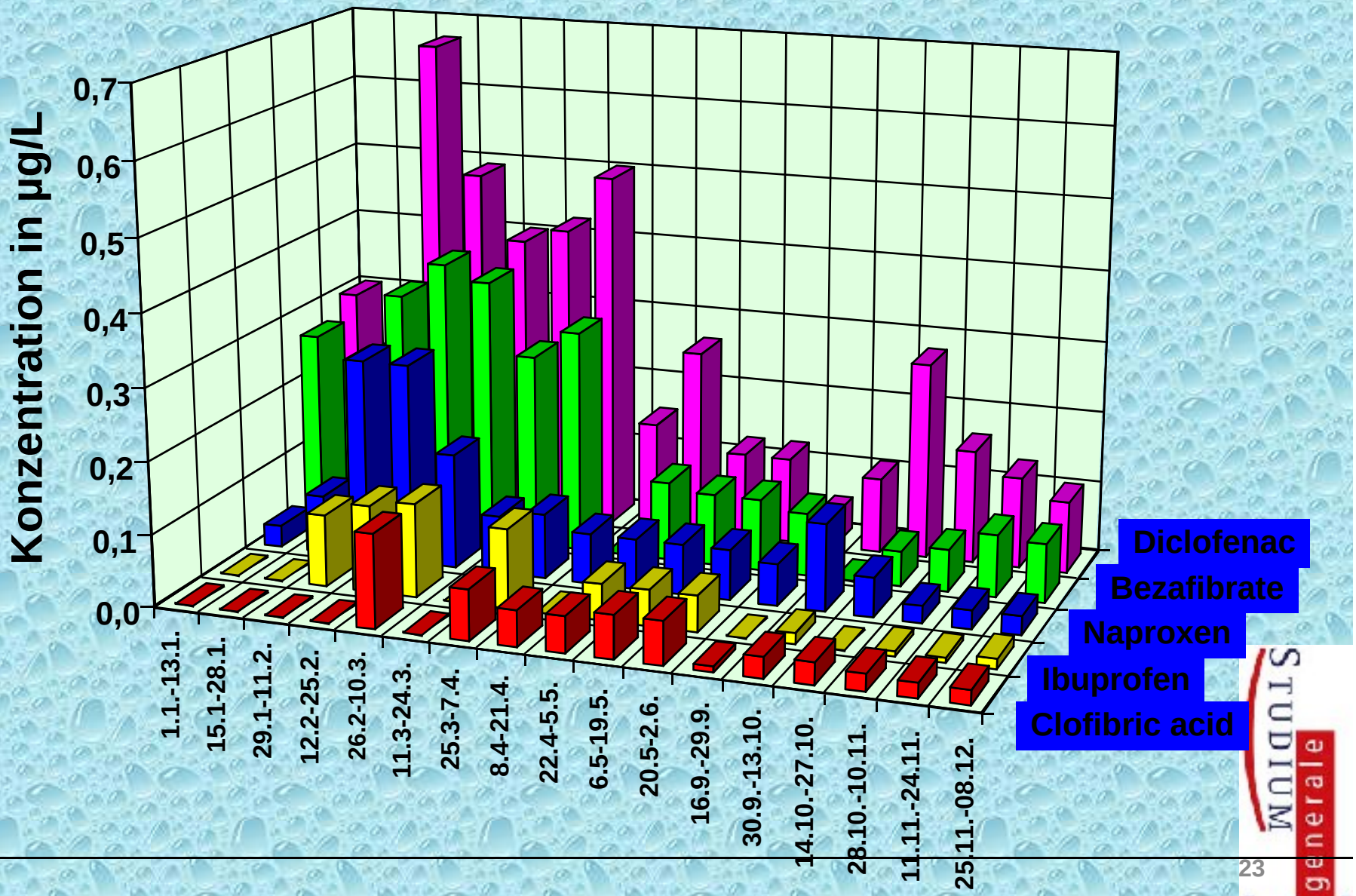
Wege von Pharmaka in der Umwelt



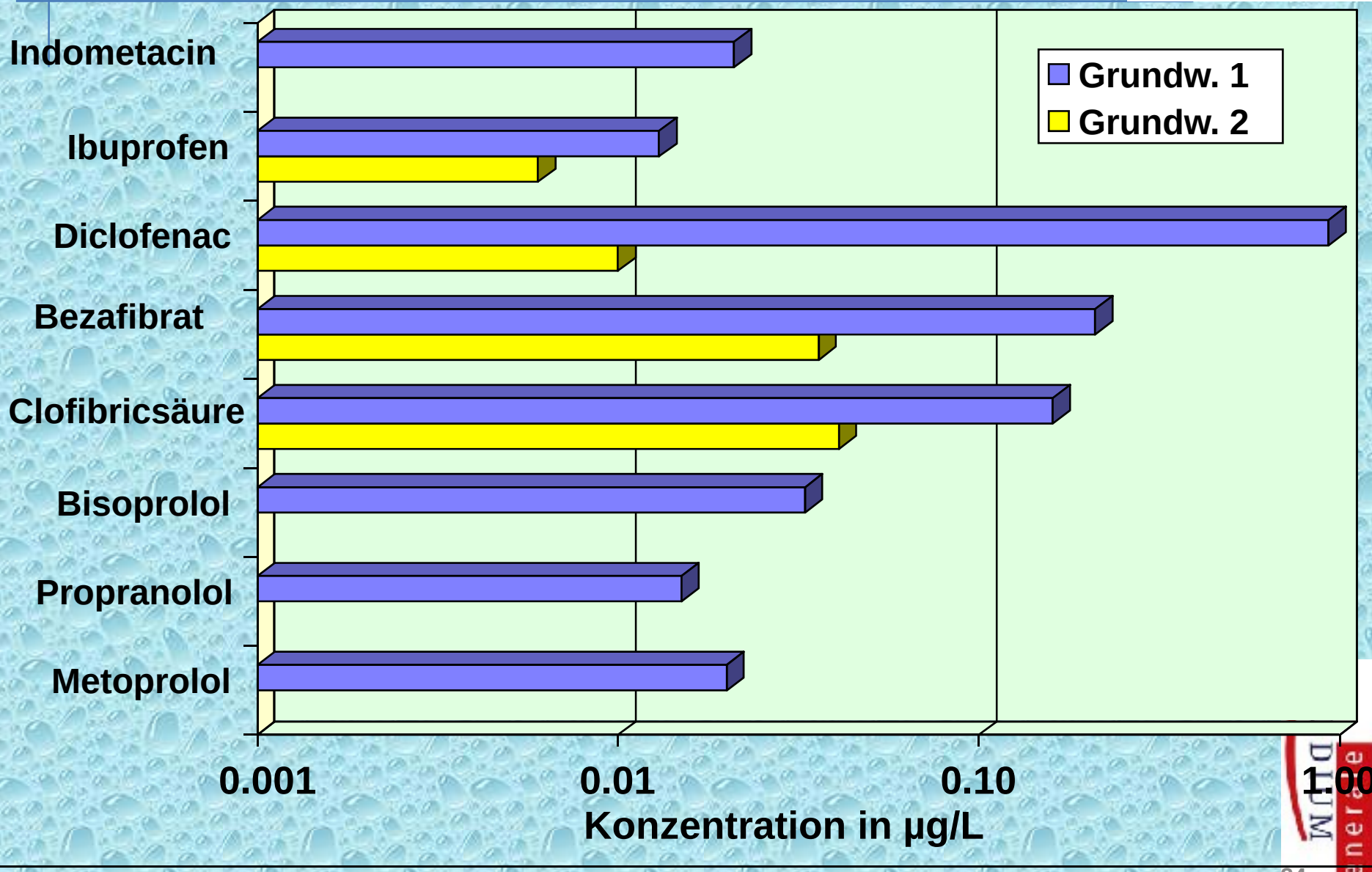
Pharmaka-Reste im Kläranlagen-Ablauf



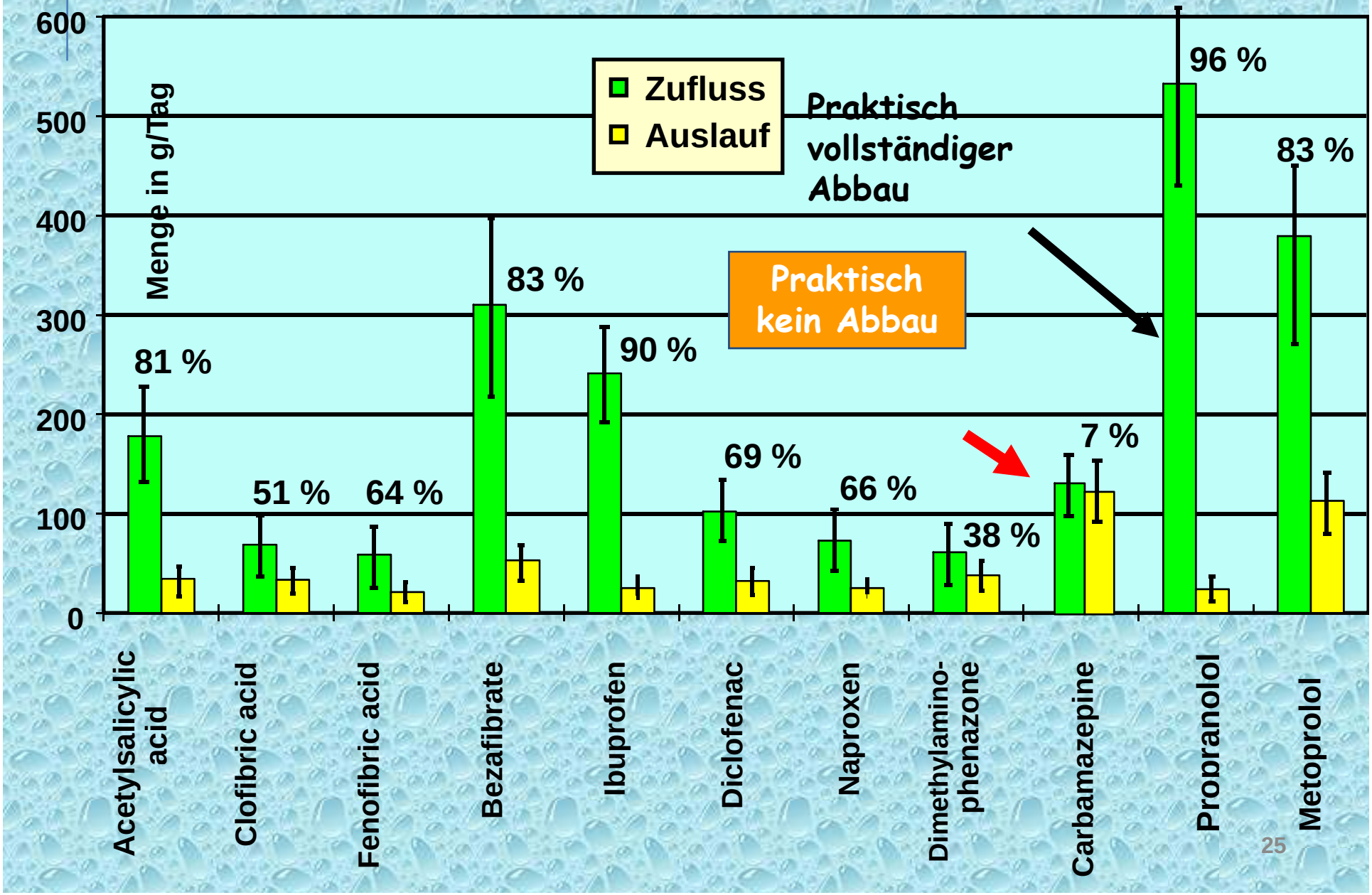
Pharmaka-Reste im Rhein



Pharmaka-Reste im Grundwasser



Pharmaka-Abbau in einer Kläranlage



Pflanzenwirkstoffe und Hormone

JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

Analyten

Pflanzenwirkstoffe

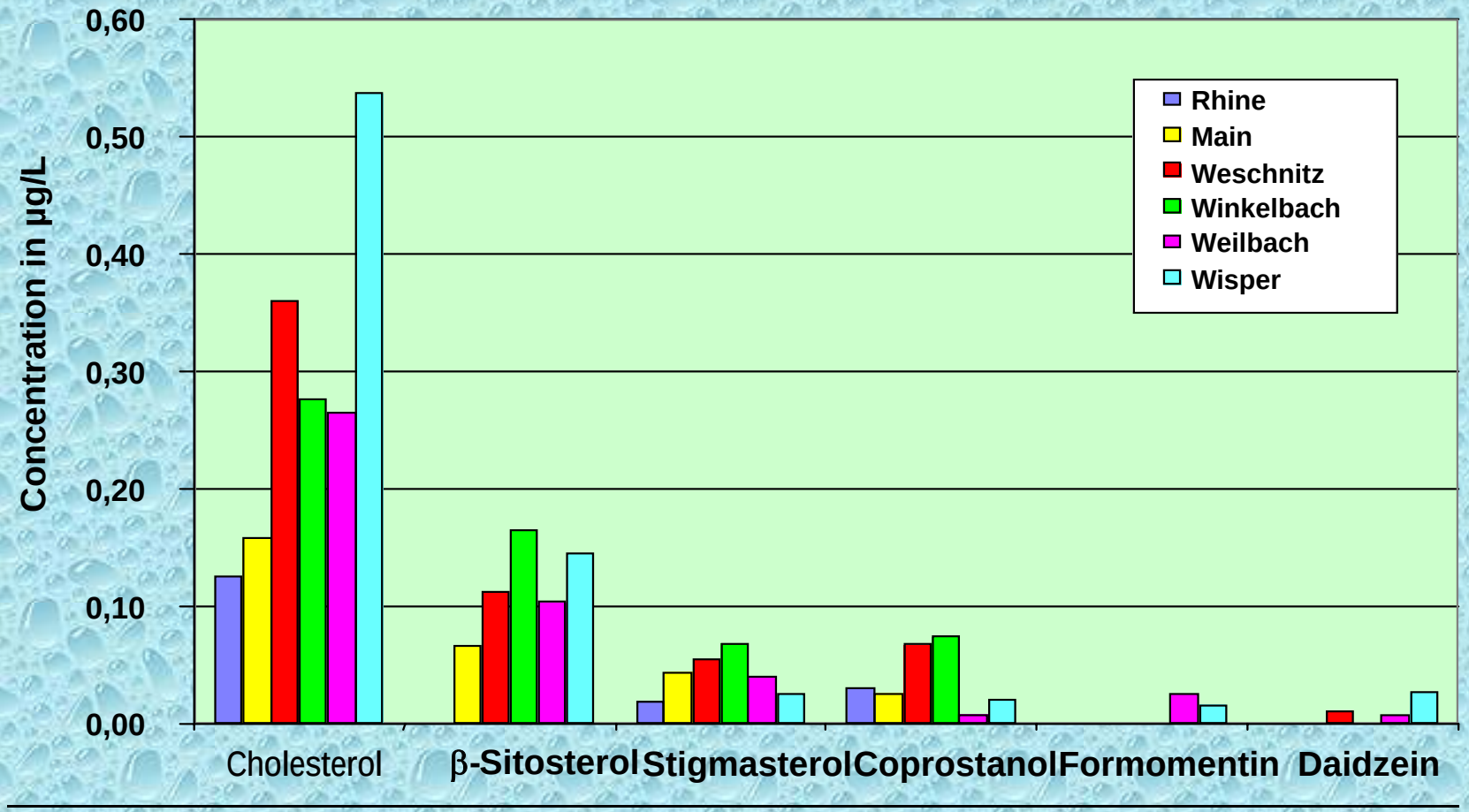
Phytosteroide (z.B. Sitosterole , Stigmasterole)
Flavonoide (z.B. Isoflavonoide , Flavone , Chalkone)
Lignane (z.B. Secoisolariciresinol , Enterodiol)
Resorcyclische Laktone (z.B. Zearalenon , Zeranol)

Hormone

Estrogene (z.B. 17 β-Estradiole , Estrone)
Kontraceptiva (z.B. 17 α-Ethinylestradiole)
Andere Steroide (z.B. Progesteron, Cholesterol)

STUDIUM generale

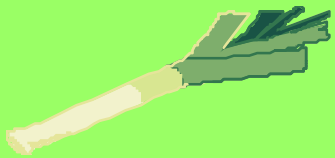
Phytosteroide in deutschen Flüssen



Konzentration von Phytosteroiden in Nahrungsmitteln

319 mg/kg Quercetin

1787 mg/kg Apigenin
358 mg/kg Luteolin



295 mg/kg Kaempferol

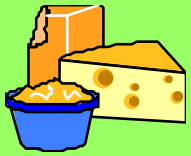
4 mg/kg Biochanin A

36 mg/kg Quercetin

5076 mg/kg Quercetrin

1485 mg/kg Quercetrin
662 mg/kg Myricetin

Genistein,
β-Sitosterol



9 mg/kg Genistein

Ausgewählte Pharmaka in ausgewählten deutschen Trinkwässern

Substanzen	LOQ in µg/L	Anzahl Proben > LOQ	Anzahl Proben > 0.010 µg/L	Median in µg/L	90-Percentil in µg/L	Maximum in µg/L
Clofibrinsäure	0.001	16 of 30	6	0.001	0.024	0.070
Ibuprofen	0.001	3 of 30	0	<LOQ	0.001	0.003
Diclofenac	0.001	8 of 30	0	<LOQ	0.002	0.006
Fenofibrinsäure	0.005	1 of 30	1	<LOQ	<LOQ	0.042
Bezafibrat	0.025	1 of 30	1	<LOQ	<LOQ	0.027
Phenazon	0.010	1 of 12	1	<LOQ	<LOQ	0.050
Carbamazepin	0.010	1 of 12	1	<LOQ	<LOQ	0.030
Iopamidol	0.010	4 of 10	4	<LOQ	0.070	0.079
Diatrizoat	0.010	5 of 10	5	0.021	0.075	0.085
Iopromid	0.010	1 of 10	1	<LOQ	<LOQ	0.086

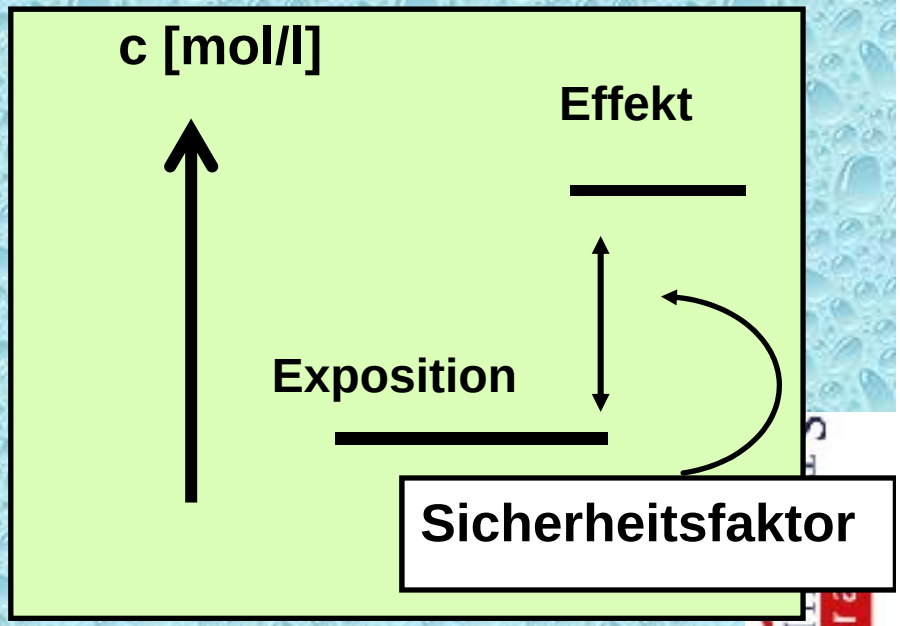
Pharmaka sind heute überall nachzuweisen:

- ***Abwasser: bis zu 54 µg/L***
- ***Kläranlagen-Ablauf: bis zu 6 µg/L***
- ***Flüsse und Bäche: bis zu 3 µg/l***
- ***Grundwasser: bis zu 1 µg/l***
- ***Trinkwasser: bis zu 0,070 µg/l***

Toxikologische Bewertung:

Exposition ⟷ **Toxikologisch relevante Dosen / Konzentrationen**

Akkumulation



Therapeutische Effekte durch Trinkwasser ?

	Therapeutische Minimal-Dosis (DD_{th}) mg/d	Trinkwasser, tägliche Dosis (DD_{DW}) µg/d	Sicherheitsfaktor (DD_{th}/ DD_{DW})
Diatrizoat	ca. 30000	0.27	1×10^{8}
Clofibrinsäure	250	0.81	3×10^{5}
Bezafibrat	200	0.08	3×10^{6}
Diclofenac	25	0.02	1×10^{6}
Ibuprofen	200	0.01	2×10^{7}
Fenofibrinsäure	100	0.13	1×10^{6}
Carbamazepin	200	0.09	2×10^{6}
17α-Ethinylestradiol	0.020	0.0015	1×10^{4}

ESWE-Institute, IfW, TZW

Wieviel Wasser müsste man trinken?

	Therapeutische Minimal-Dosis (DD_{th}) mg/d	Trinkwasser, max. tägliche Dosis (DD_{DW}) µg/d (2 L)	Therapeutische Dosis durch x m^3 Trinkwasser/d
Diatrizoat	ca. 30000	0.27	110.000 m^3
Clofibrinsäure	250	0.14	3.500 m^3
Bezafibrat	200	0.054	7.400 m^3
Diclofenac	25	0.012	4.200 m^3
Ibuprofen	200	0.006	67.000 m^3
Fenofibrinsäure	100	0.084	2.400 m^3
Carbamazepin	200	0.06	6.700 m^3
17α-Ethinylestradiol	0.020	0.0015	13 m^3

ESWE-Institute, IfW, TZW

Um eine wirksame Dosis an Carbamazepin aufzunehmen, muss der Patient 44600 Badewannen á 150 Liter eines Wassers mit 0,03 µg Carbamazepin/L am Tag austrinken:

6.700 m³ entsprechen
6.700.000 Maß Bier !!!

Das generelle Problem ist aber:

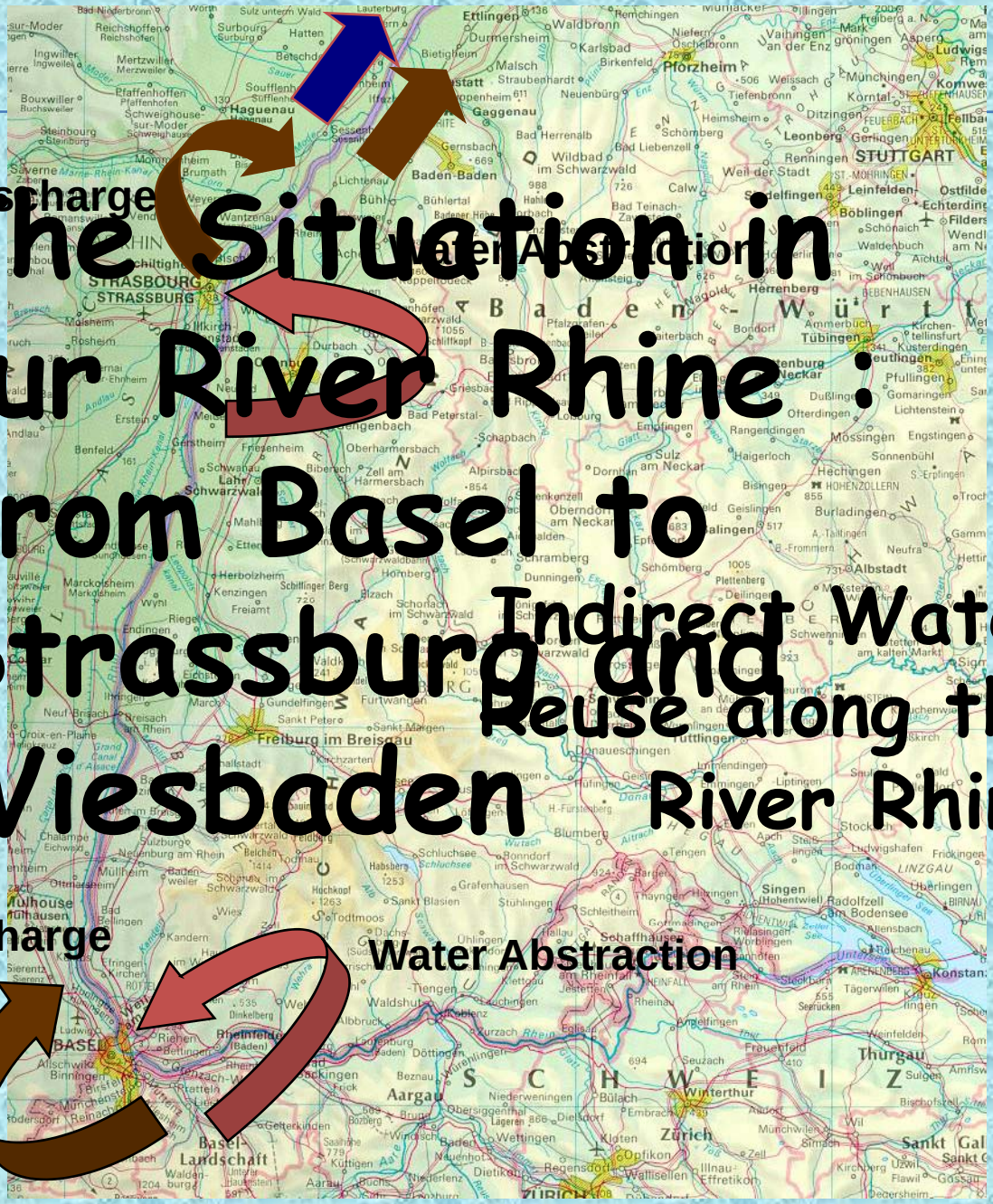
wir entdecken häufiger

den Abwasser / Trinkwasser-Kreislauf

als uns geläufig ist!

The Situation in our River Rhine : From Basel to Strassburg and Wiesbaden

Indirect Water Reuse along the River Rhine



STUDIUM generale

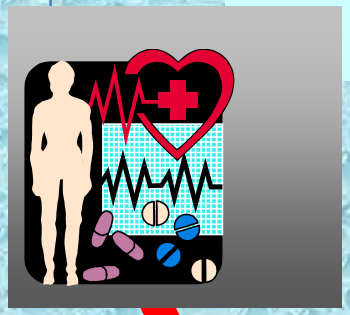
Maßnahmen zur Verringerung von Pharmakakonzentrationen in der Umwelt

- Aufnahme von Pharmaka in die Umweltverträglichkeitsprüfung
- Ersatz von persistenten Pharmaka durch abbaubare Pharmaka
- Aufnahme von Futterzusatzstoffen in das Pharmakagesetz
- Verbesserung der Abbauleistungen von Kläranlagen für Pharmaka

Vermeidung: EU-Projekt POSEIDON

- Das EU-Projekt POSEIDON wurde von uns koordiniert, was sich mit
  - den Quellen solcher Medikamente beschäftigt und diese schließen soll,
  - eine entsprechende Abwasseraufbereitung mit speziellen Mikroorganismen erarbeitet und
  - in der Trinkwasseraufbereitung durch Ozon- oder UV-Behandlung eine völlige Zerstörung dieser Verbindungen erreicht.

Special Water Treatment to Avoid Pharmaceuticals in Drinking Water



POSEIDON
EU-Project,
8 groups, 7 nations

1.

Brownwater

?

2.

special microbial treatment

?

3.

UV, Ozone

Yellowwater

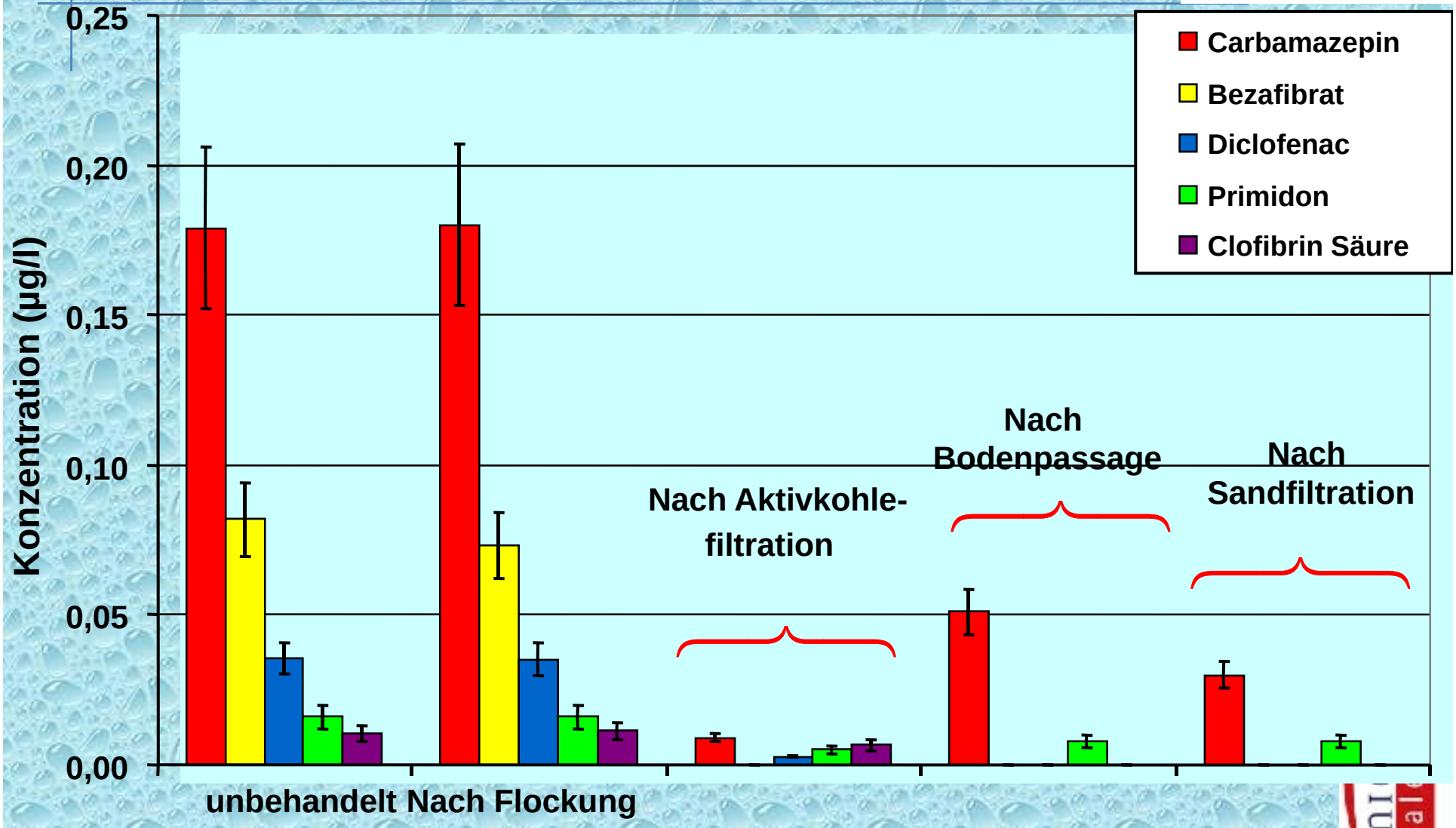
special container

Clean Water

Nun kommen wir an den anderen Rand der Sauberkeit:

Dieser Rand heißt:

Pharmaka-Abbau in einem Wasserwerk



What are effective measures? - Adsorption

- Activated carbon adsorption

- Constraints of activated carbon adsorption
  - only minor elimination of x-ray contrast media (can be enhanced by higher dosages)
  - high running costs for activated carbon (regeneration)
- Total costs:

  14 – 20 Cent/m³ wastewater

  8 – 14 Cent/m³ wastewater
  (with investment subsidies and savings on wastewater fee)

What are effective measures? - Ozonation

- Ozonation of secondary effluent
- Constraints of ozonation
  - only minor elimination of x-ray contrast media
  - formation of bromate
  - possible formation of metabolites

- Total costs:

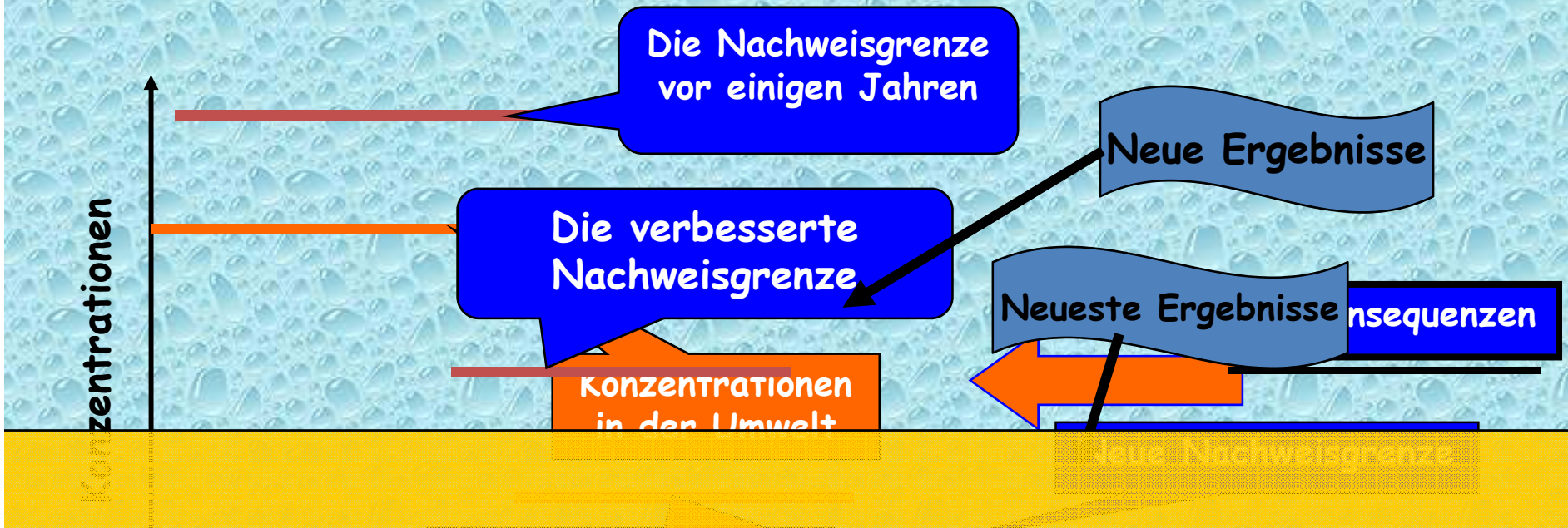
  6 – 10 Cent/m³ wastewater

  4 – 8 Cent/m³ wastewater
  (with investment subsidies and savings on wastewater fee)

Mit den Fragen:

- **Wie viel darf Trinkwasser kosten?**
  - **Das letzte unerwünschte Molekül herauszuholen ist teuer!**
- **Möchten wir Wasser aus einer Wasserfabrik?**
  - **Dort wird ionenfreies Wasser hergestellt und dann mit den gewünschten Inhaltsstoffen in der richtigen Menge versetzt**

Der Kampf zwischen den Analytikern und den abnehmenden Konzentrationen



Konzentrationsbereich ohne Einfluss auf Mensch und Umwelt

Gibt es vielleicht andere Kriterien für gutes, sauberes Trinkwasser?

- Ich möchte mich mal mit Ihnen umschauen und zwei Beispiele nennen und bewerten:

  – Masaru Emoto mit der Wasserkristallmethode

  – Die Tropfenmethode

Genug nun von dieser Art der Qualitätsbetrachtung des Wassers: Was gibt es denn, was GUTES Wasser auszeichnet?

- Wasser vergeht nicht, Wasser wird benutzt und verschmutzt. Wasser kam aus den Tiefen des Weltraums. Speichert es noch kosmische Energie?
- Wasser bildet Cluster
  - Vielleicht sind es die Wasserkristalle, die es bildet?
  - Vielleicht die Wasserfiguren, die es beim Herabfallen eines Tropfens bildet?
  - Vielleicht ?

Now, lets speak about Masaru Emoto, Tokyo, Japan

He is the man who can qualify and improve water by ice crystals

Pictures of frozen distilled water after playing healing music

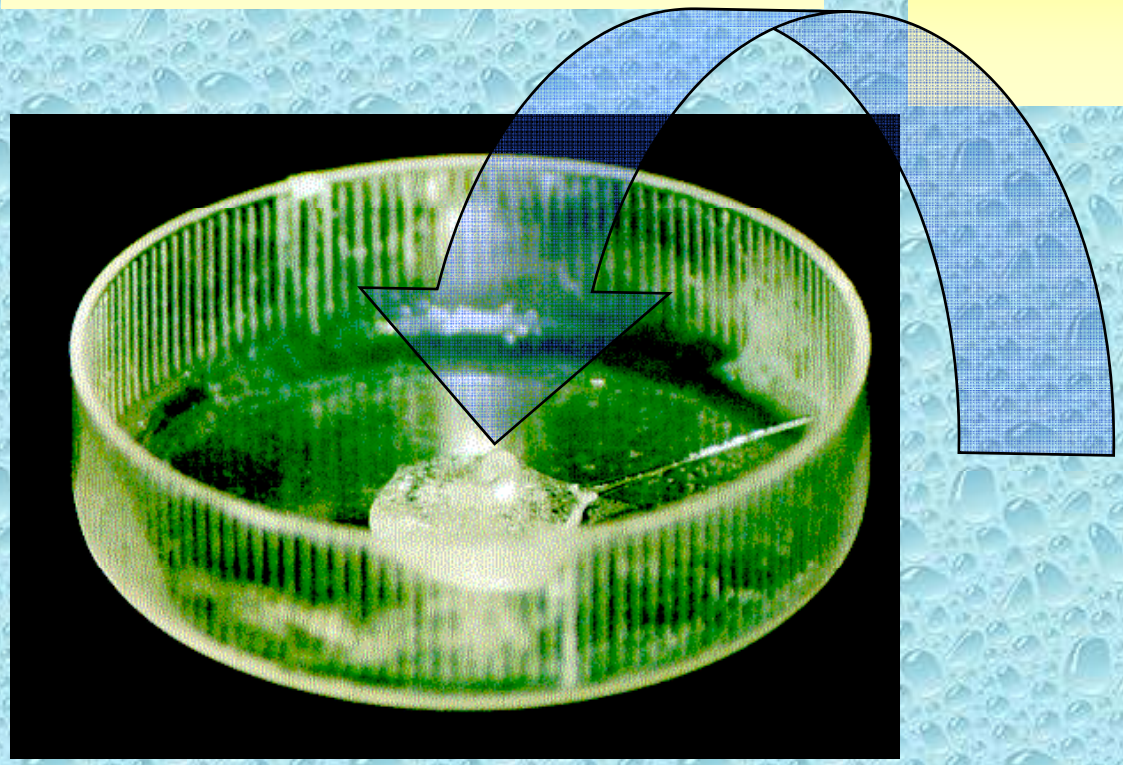
悪魔
Devil

天使
Angel

What we found when reproducing Emotos experiments:

Cold water drop from the deep freezer

Water condensation from the rooms moisture

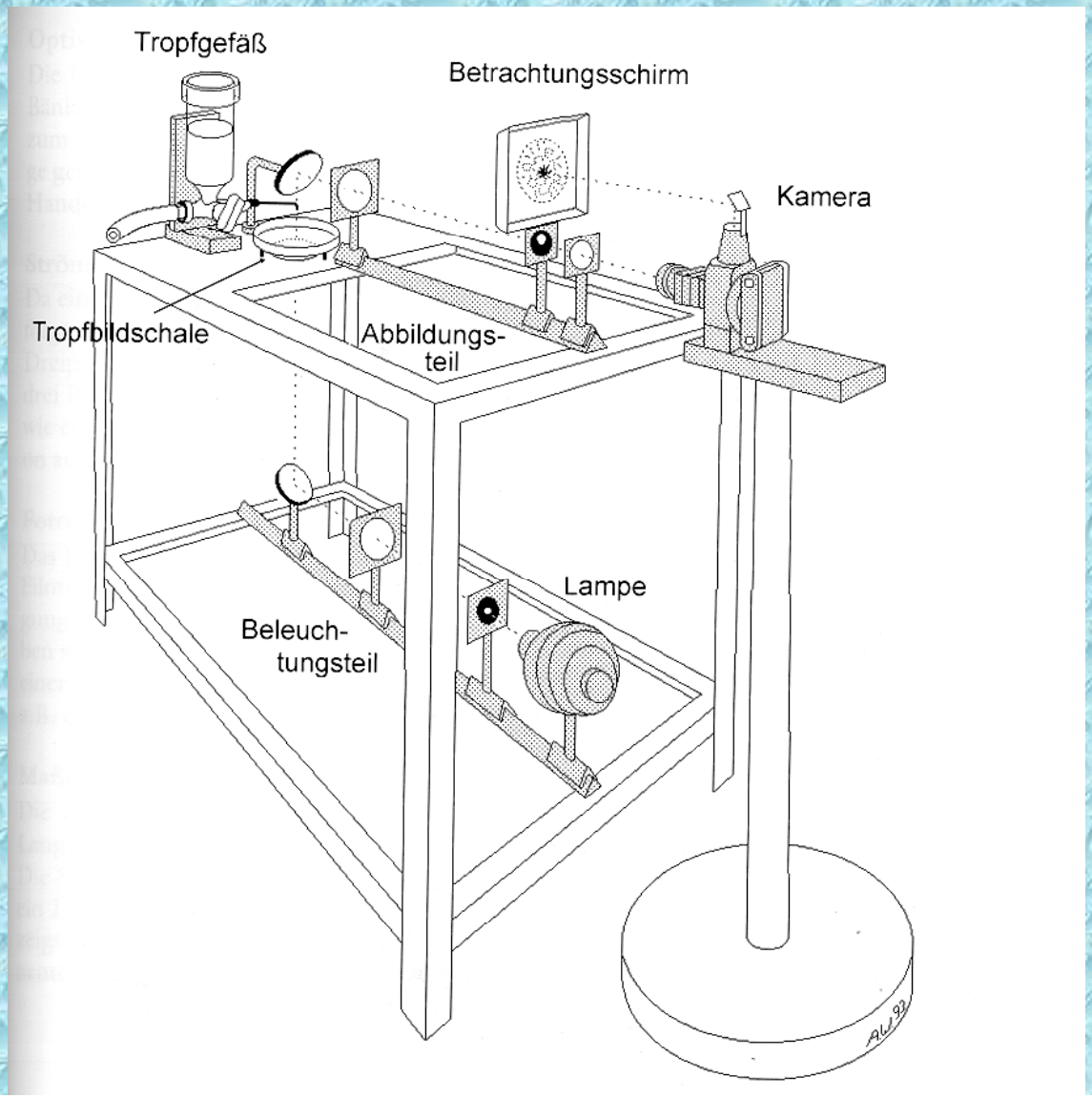


Crystals to be seen in the microscope, are from the moisture, and not from the original water sample

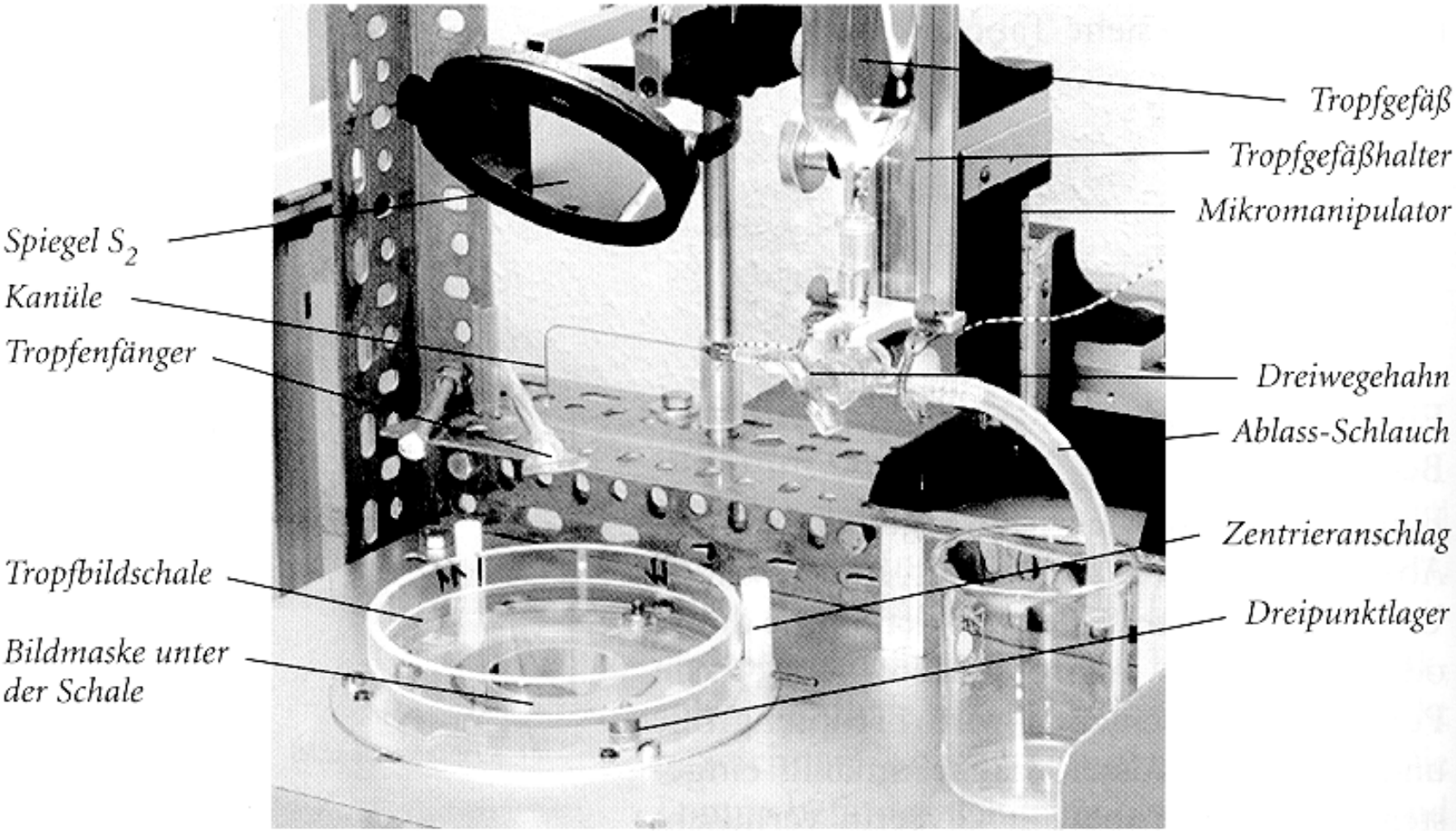
Schade, die Wasserkristalle nach Emoto bringen es nicht:

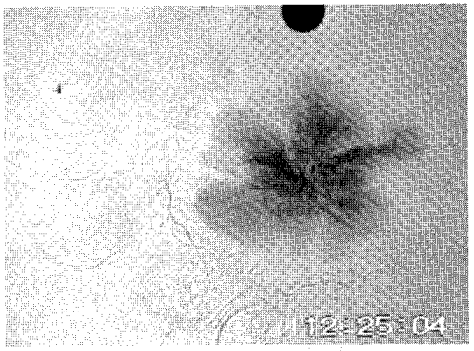
- Diese Methode ist nicht qualifiziert:
  - Sie sagt nichts über das zu untersuchende Wasser aus,
  - Sie ist nicht wirklich reproduzierbar
  - Aber, mal ehrlich, es würde doch ein angenehmes Gefühl bringen, wenn wir wüssten, dass im Wasserwerk auf der Petersau (Wasserversorgung Mainz) klassische Musik gespielt würde, oder?

Und hier die Tropfenmethode des Vereins für Bewegungsforschung e. V. im Institut für Strömungswissenschaften in Herrischried

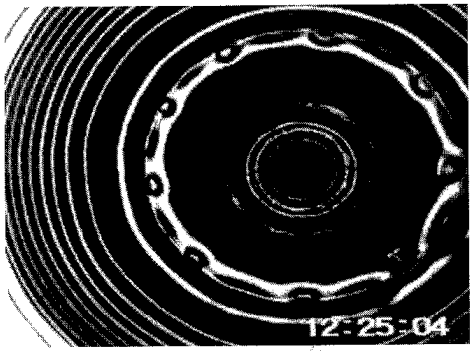


Das Instrument

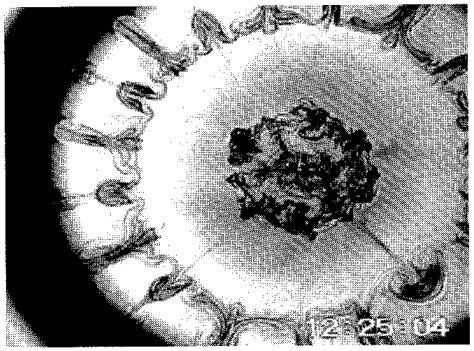




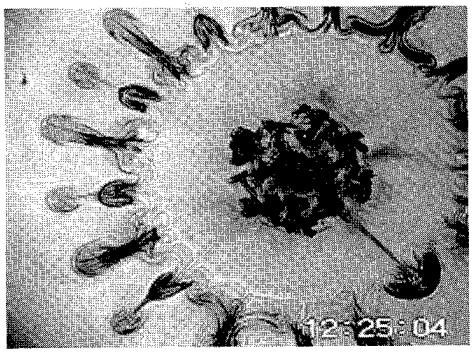
1. Zeit: 0 s vor Tropfenaufprall



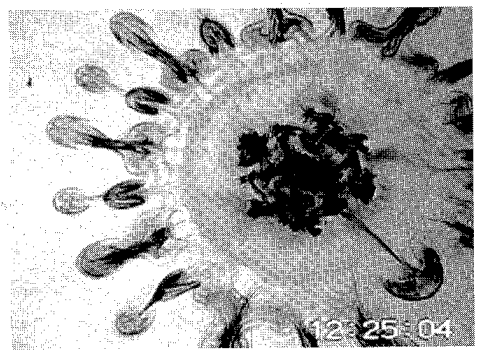
2. Zeit: 0,04 s kurz nach Tropfenaufprall



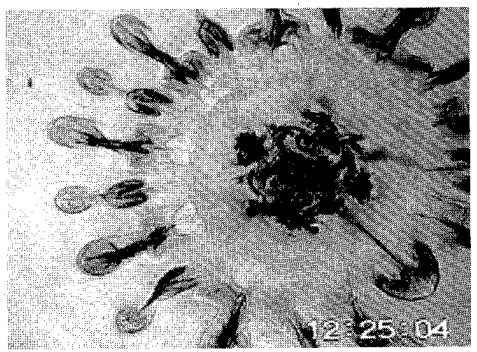
3. Zeit: 0,08 s



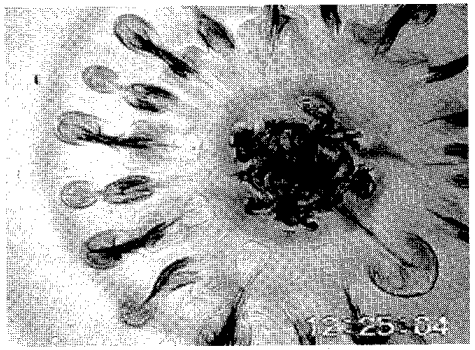
4. Zeit: 0,16 s



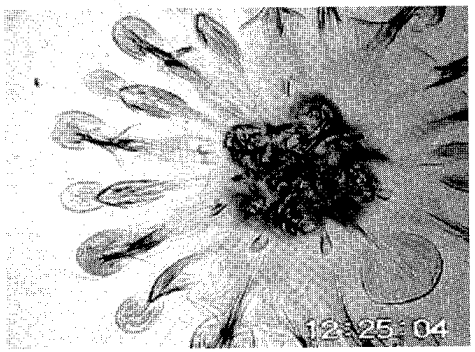
5. Zeit: 0,2 s



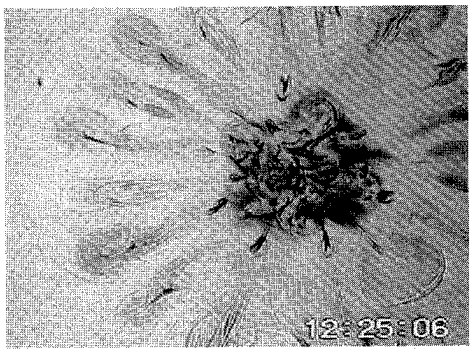
6. Zeit: 0,24 s



7. Zeit: 0,32 s

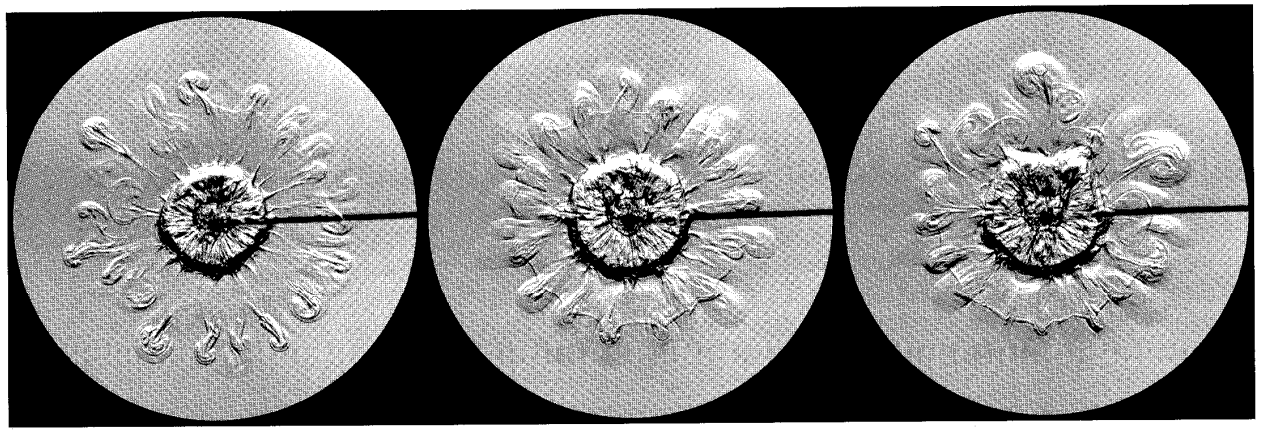


8. Zeit: 0,8 s

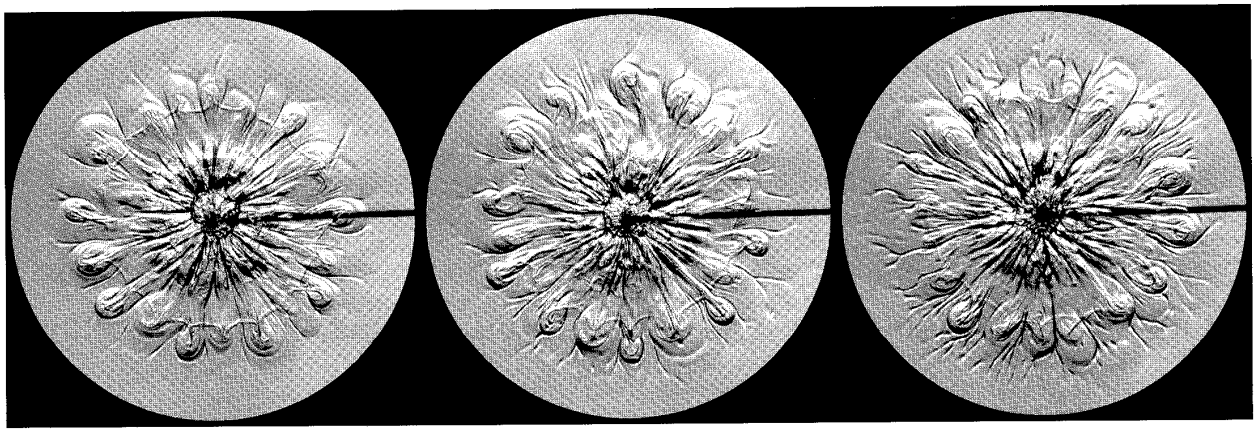


9. Zeit: 2 s

Die Tropfenbilder



3. 8. 9. Tropfen



17. 20. 23. Tropfen

Diese Tropfenmethode

- ist reproduzierbar, wenn auch nur mit hohem Aufwand
- sagt sicher etwas über Verunreinigungen aus
  - aber sind es die Verunreinigungen, die für Mensch und Tier wichtig sind?
- sagt vielleicht auch etwas über „gute Strukturen“ des Wassers aus
  - was vielleicht unser Wohlbefinden fördert

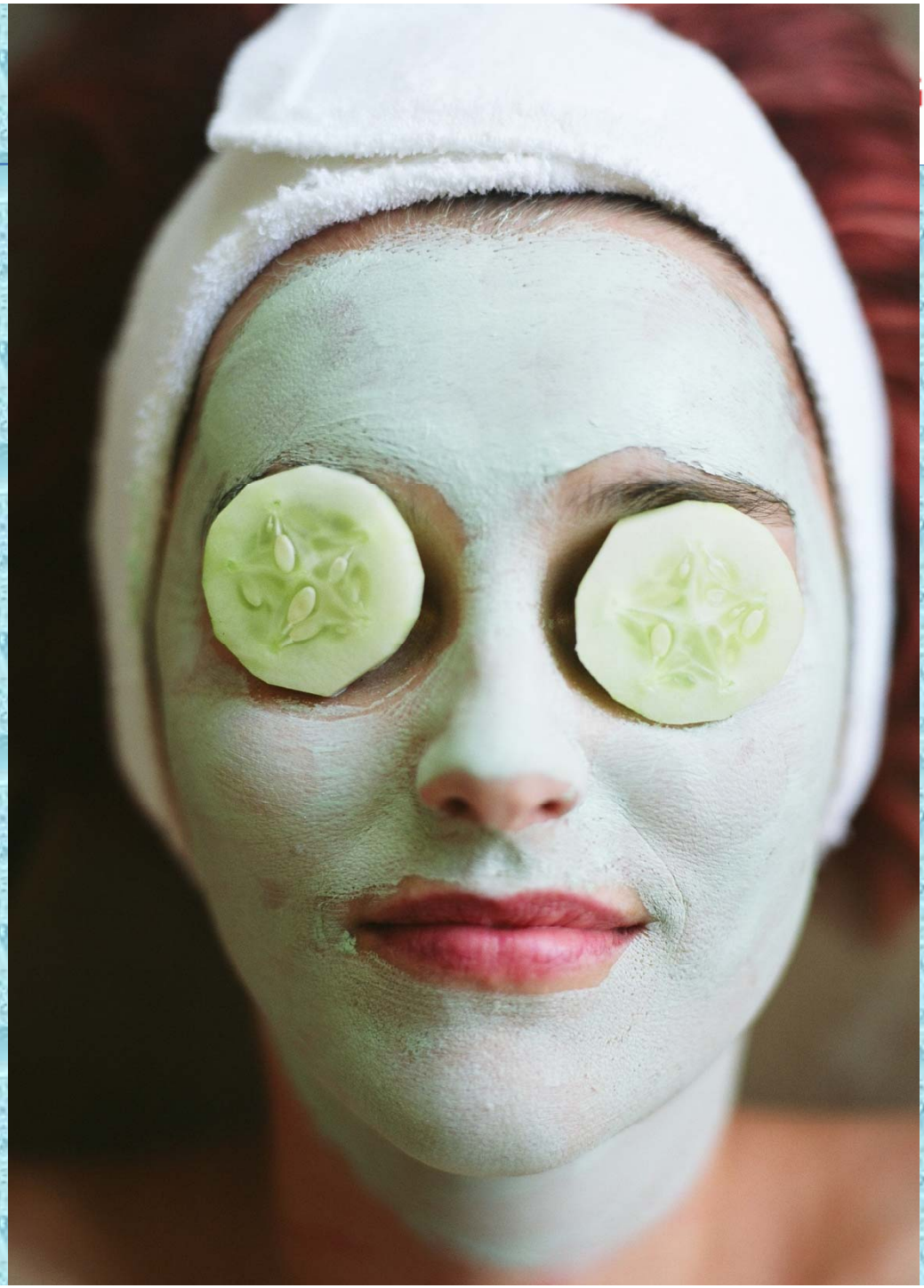
Ich danke meinen Helfern für diesen Vortrag:

- Norbert Jardin, Essen, Ruhrverband
- Renate Langer
- Florian Hamm
- Dr. Norbert Pilz
- und allen meinen Mitarbeitern, insbesondere Prof. Dr. Thomas Knepper und PD Dr. Thomas Ternes!

- Und Ihnen für Ihre Aufmerksamkeit!

Aber eins noch: gehen Sie sorgsam mit Ihren Stoffen des täglichen Gebrauchs um!

Wir finden sie im Wasser, vielleicht sogar im Trinkwasser wieder!



Und trinken Sie mal wieder
Wasser aus dem Wasserhahn!