



Quelle: spuno – Fotolia

Acesulfam – ein universeller Tracer?

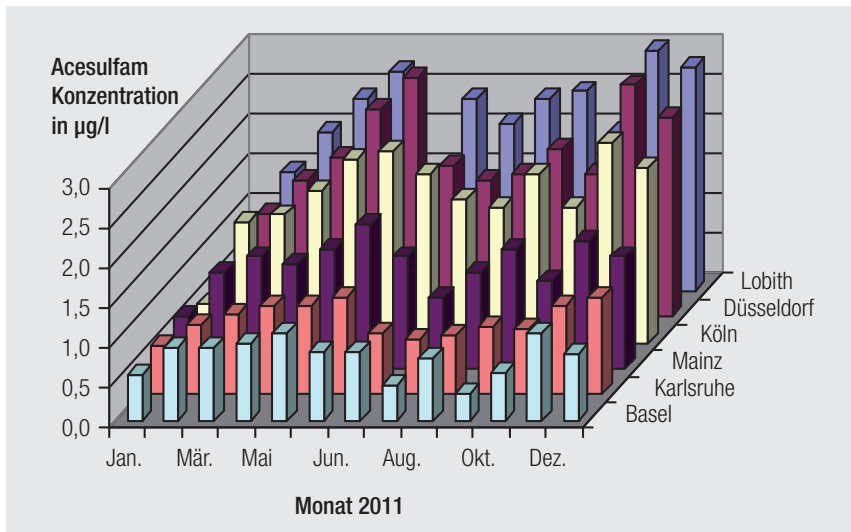
Acesulfam, ein künstlicher Süßstoff, wird in den meisten Binnengewässern in so hohen Konzentrationen gefunden, dass eine Verwendung dieser Substanz als Markierstoff für den Einfluss von Oberflächenwasser auf Uferfiltrat und Grundwasser naheliegt. Laborversuche und Feldstudien an Uferfiltratstrecken zeigten die Möglichkeiten und Grenzen der praktischen Anwendbarkeit von Acesulfam als Tracer auf.

von: Dr. Florian Rüdiger Storck, Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch (DVGW-Technologiezentrum Wasser), Christian Skark, Frank Remmler, Ninette Zullei-Seibert (Institut für Wasserforschung GmbH)

Acesulfam, ein künstlicher Süßstoff, wurde in Konzentrationen bis zu 10 µg/l in Oberflächenwasser nachgewiesen, wobei die Konzentrationen in großen Flüssen wie dem Rhein etwas niedriger sind (Abb. 1). In die Vorfluter gelangt es vor allem mit dem häuslichen Abwasser über die Kläranlagen. Acesulfam hatte sich in einigen Studien im aeroben Milieu als sehr stabil erwiesen und auch geringe Konzentrationen bis 10 ng/l können analytisch problemlos nachgewiesen werden. Deshalb wird Acesulfam als mögliche Substanz diskutiert,

um den Einfluss von Oberflächenwasser in Uferfiltraten zu quantifizieren. Gegenüber bisher verwendeten Markierstoffen besitzt Acesulfam Vorteile, da es als Lebensmittelzusatzstoff verwendet wird und in geringen Konzentrationen für Trinkwasserkonsumenten weder visuell noch sensorisch wahrnehmbar ist.

Die quantitative Ermittlung des Oberflächenwassereinflusses gewinnt vor dem Hintergrund der aktuellen Gesetzgebung an Bedeutung, da es in der Oberflächengewässerord-



Quelle: Eigene Darstellung nach [2], [3], [4]

Abb. 1: Konzentrationszeitreihen von Acesulfam im Längsprofil des Rheins im Jahr 2011

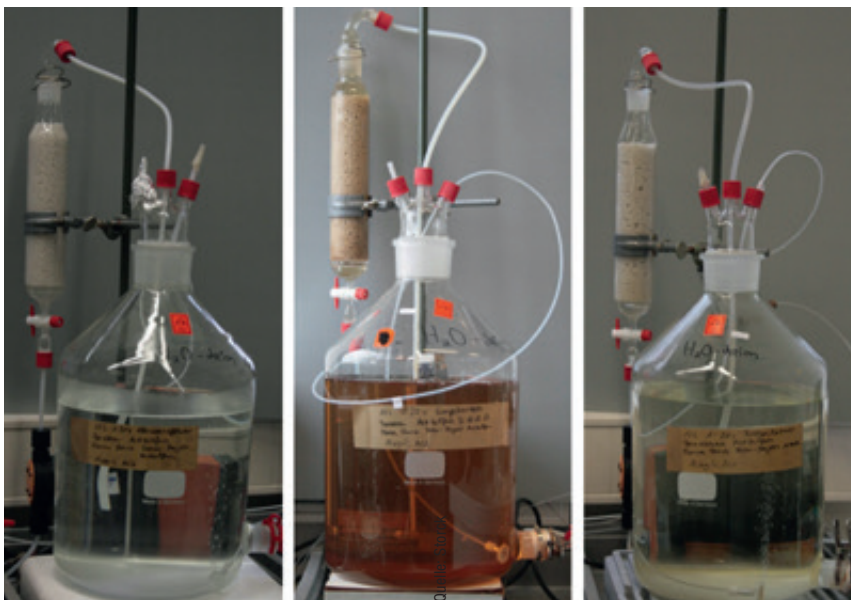


Abb. 2: Testfilter mit den verschiedenen Matrices verdünnter Kläranlagenablauf (links), Kompostextrakt (Mitte) und Bodenextrakt (rechts)

Quelle: Storck

nung [1] um die Bewirtschaftung der Gewässer und die Ausweisung und Überwachung von Oberflächenwasserkörpern geht, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden. Insbesondere bei Wassergewinnungen an kleineren Gewässern ist oft ein möglicher Uferfiltrateinfluss zu klären, da mitunter in der Vergangenheit keine näheren Untersuchungen angestellt wurden. Für eine Quantifizierung sind jedoch hohe Anforderungen an einen Markierstoff zu stellen, wie etwa konservatives Verhalten bei unterschiedlichen Umweltbedingungen. Im DVGW-Forschungsvorhaben „Ace-

sulfam als Tracer für die Quantifizierung von Abwasser- und Oberflächenwassereinfluss in Uferfiltrat und Grundwasser“ wurden die Voraussetzungen für eine Verwendung von Acesulfam als Markierstoff geprüft und verschiedene Randbedingungen wie etwa sauerstoffarme Verhältnisse berücksichtigt.

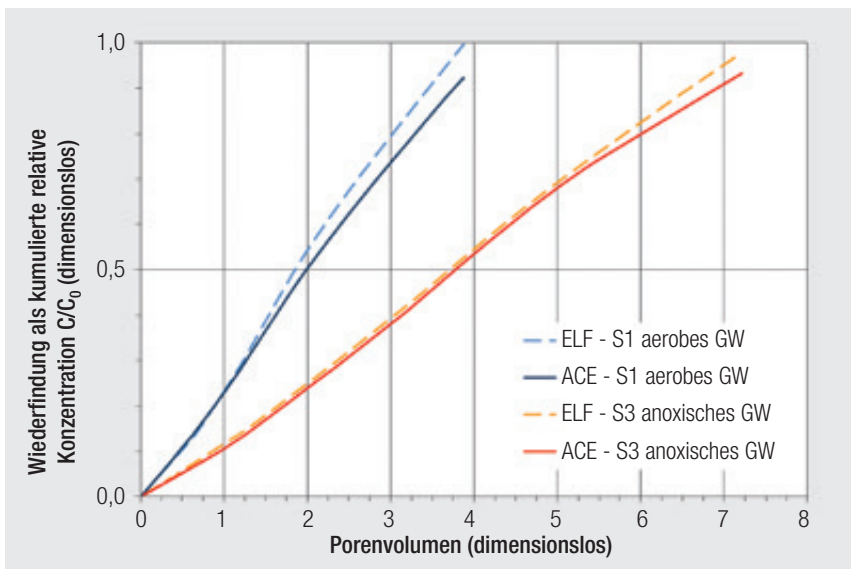
Untersuchungen zu Sorption und Stabilität im Labormaßstab

Zunächst wurden die Sorptionsneigung und die Stabilität von Acesulfam in Batch- und Laborsäulenversu-

chen bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht. Für die Sorptionsversuche wurden verschiedene Materialien, darunter Bodensubstrate aus Schürfen von einer Uferfiltratstrecke, verwendet. Bei den Batchversuchen wurden neben den Substraten auch die Wasser/Feststoff-Verhältnisse und die Kontaktzeiten variiert, um eine größere Spanne möglicher Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Die Sorption war gering und kann in den meisten Fällen vernachlässigt werden [5].

Bei ersten Versuchen zum Bioabbau in Rheinwasser hatte sich Acesulfam als sehr stabil erwiesen [6], in anderen Arbeiten wurde aber vereinzelt über einen sehr schnellen Abbau von Acesulfam in Böden berichtet [7]. Deshalb wurden weitere Untersuchungen mit Testfiltern durchgeführt. Diese bestehen aus einem mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllten Vorratsgefäß, in das die Zielsubstanz dotiert wird, und einem mit porösen Glaskugeln gefüllten Bioreaktor, durch den das Wasser zirkuliert (Abb. 2). Der auf den Glaskugeln aufwachsende Biofilm bewirkte innerhalb von gut zwei Monaten weder bei einem Kompost- noch bei einem Bodenextrakt nennenswerte Konzentrationsabnahmen, womit sich die Ergebnisse der ersten Versuche bestätigten. In einem weiteren Versuchsansatz mit verdünntem Kläranlagenablauf wurde jedoch nach einigen Tagen eine rasche Abnahme der Acesulfamkonzentration beobachtet, was auf einen biologischen Abbau schließen lässt. Bei einer erneuten Dotierung vollzog sich der Konzentrationsrückgang sogar noch etwas schneller, sodass innerhalb einer Woche ein kompletter Umsatz des Acesulfams erfolgte.

Weitere Perkolationsversuche wurden an Säulen durchgeführt, die mit Sedimentmaterial aus einer Wassergewinnungsanlage gefüllt waren. Dabei wurden sowohl anoxische Bereiche als auch oxische Bereiche berücksichtigt. Die Säulen wurden mit Oberflächenwasser, aerobem oder anoxischem



Quelle: Die Autoren

Abb. 3: Wiederfindung bei Dauerdotierung von Acesulfam (ACE) und NaCl (als elektrische Leitfähigkeit ELF)



Quelle: Storck

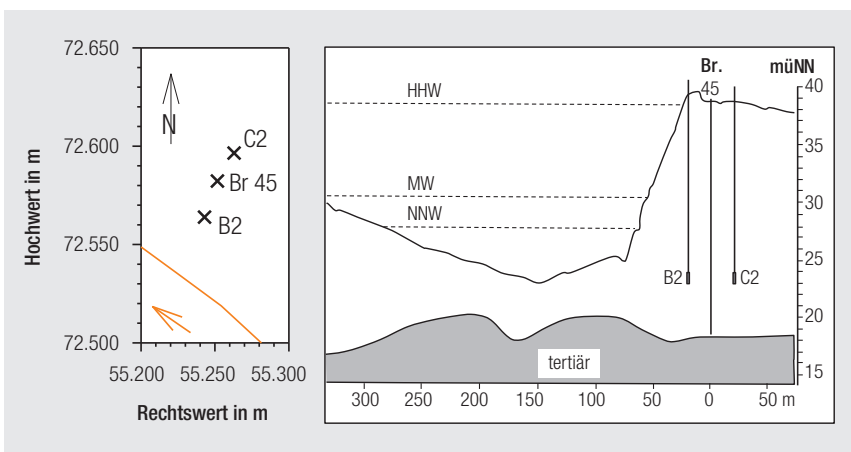
Abb. 4: Brunnengalerie der Uferfiltratstrecke Flehe am Rhein bei Düsseldorf

Grundwasser durchströmt. Dabei wurden folgende Versuchsanordnungen betrachtet:

- statisch – Acesulfam-Hintergrundkonzentration – Mischproben (3 Versuche)
- dynamisch – Dotierung einer erhöhten Acesulfamkonzentration (2 Versuche)

Bei den statischen Versuchen wurden jeweils Mischproben über den Zeitraum von einer Woche aus dem Zulauf und dem Ablauf der Säulen gebildet. Die mittlere Verweilzeit des Wassers im Säulenkörper betrug zwischen 1,5 und 3 Stunden. Der Vergleich der Ergebnisse zeigte in allen drei Versuchsperioden keine oder nur sehr geringe Unterschiede (< 10 Prozent) zwischen dem Zulauf und dem Ablauf der Säulen. Unterschiede in der absoluten Konzentrationshöhe zwischen den einzelnen Versuchsphasen ergaben sich vor allem für die mit Oberflächenwasser durchströmte Säule, weil in Abhängigkeit vom Abfluss die Konzentration im Oberflächenwasser variierte.

In den dynamischen Versuchen wurde die Hintergrundkonzentration von Acesulfam in den Säulen, die mit aerobem und anoxischem Grundwasser durchströmten, angehoben. In einem ersten Versuch wurde einmalig 20 µg Acesulfam-K zugegeben. In einem zweiten Versuch wurde über eine Zeit von bis zu 24 Stunden Acesulfam dotiert, sodass die maximale Ablaufkonzentration um ca. 1 µg/l gegenüber der Hintergrundkonzentration gesteigert wurde. Gleichzeitig mit Acesulfam wurde Natriumchlorid zugegeben (Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit um ca. 250 µS/cm). Im zweiten Dotierungsversuch wurden die Zuläufe gedrosselt, sodass die mittleren Verweilzeiten nun ca. 28 Stunden betragen. Als Acesulfam-Wiederfindungen am Säulenablauf konnten im ersten Versuch zwischen 83 und 95 Prozent (anoxisch bzw. aerob) bestimmt werden, während im zweiten



Quelle: links: Storck, rechts: modifiziert nach [8]

Abb. 5: Lage der Grundwassermessstellen B2 und C2 und des Brunnens 45 am Standort Flehe nördlich des Rheins (links) und Profilschnitt (rechts)

Tabelle 1: Untersuchungen zum Verbleib von Acesulfam an verschiedenen Uferfiltratstandorten und deren Charakterisierung

Standort	Gewässer	Redoxmilieu	Nitratzehung	Fe/Mn in Lösung	Wechsel Redox-Milieu	Aufenthaltszeit Wochen	Acesulfam-Rückhalt
1	Rhein	meist oxisch, zeitweise anoxisch	nein	nein	ja	4	gering
2	Rhein	meist anoxisch	zeitweise	nein	ja	3–4	hoch
3	Donau	oxisch-suboxisch	zeitweise, gering	nein	gering	< 13 *	mittel
4	Elbe	suboxisch-anoxisch	vollständig	ja	nein	< 40 *	mittel
5	Ruhr	anoxisch, sulfat-reduzierend	vollständig	ja	nein	2–3	sehr gering
6	kleines Gewässer	suboxisch-anoxisch	teilweise	ja	nein	30–120	sehr gering

Quelle: Die Autoren

Rückhalt: sehr gering 0–20 %, gering 21–35 %, mittel 36–60 %, hoch 61–80 %, sehr hoch 81–100 %
 *Im Hochwasserfall nur wenige Tage (<< 1 Woche)

Versuch 93 Prozent (anoxisch bzw. aerob) gefunden wurden. Die Wiederfindungen für Acesulfam lagen im zweiten Versuch nur geringfügig unter denen von Natriumchlorid (Abb. 3).

Feldversuche

Um die Befunde der Laborversuche abzusichern sowie auch unter realen Bedingungen das Verhalten von Acesulfam zu untersuchen, wurden an

mehreren Uferfiltratstandorten an die Aufenthaltszeiten angepasste mehrwöchige bis mehrjährige Probenahmekampagnen durchgeführt. Beprobte wurden an jedem Standort das Oberflächenwasser, das Uferfiltrat und

What is the most relevant factor influencing pipeline safety

1. Age	0%
2. Maintenance & Operations	55%
3. Environmental Influence	12%
4. 3rd Party Interference	33%
5. I don't know	0%

11TH PIPELINE TECHNOLOGY CONFERENCE
 23-25 MAY 2016, ESTREL CONVENTION CENTER, BERLIN, GERMANY
www.pipeline-conference.com

landseitiges Grundwasser, um mögliche Verdünnungseffekte zu berücksichtigen. Die gewonnenen Wasserproben wurden neben Acesulfam auf weitere Spurenstoffe sowie insbesondere Chlorid untersucht, um durch den Vergleich auf konservatives oder nicht-konservatives Verhalten von Acesulfam bei der Untergrundpassage schließen zu können.

Uferfiltratstrecke Flehe

Eine der untersuchten Uferfiltratstrecken liegt bei Düsseldorf am Rhein. Das Uferfiltrat wird von den Stadtwerken Düsseldorf aus einer Brunnengalerie gefördert (Abb. 4). Sowohl zur Ufer- als auch zur Landseite existieren mehrere Grundwassermessstellen, die eine detaillierte Untersuchung des Infiltrationsprozesses erlauben. Beispielfhaft werden Ergebnisse der Messstellen B2 (Uferfiltrat) und C2 (landseitiges Grundwasser) diskutiert, deren Lage aus **Abbildung 5** ersichtlich ist. Die Untersuchungen erfolgten über einen Zeitraum von mehreren Monaten. Die Aufenthaltszeiten in der Messstelle B2 lagen im Untersuchungszeitraum bei 28 Tagen. So war eine korrespondierende Probenahme gewährleistet. Die Redoxverhältnisse waren durch geringe Sauerstoffkonzentrationen geprägt und zeitweise bestand eine leichte Nitratzehrung auf der Fließstrecke vom Rhein zu Messstelle B. Gelöstes Eisen und Mangan traten jedoch nicht auf.

Ergebnisse der Feldstudie am Standort Flehe

Im Uferfiltrat (Messstelle B2) konnte die zeitliche Konzentrationsentwicklung von Chlorid im Rhein mit einer Verzögerung von etwa 28 Tagen nachvollzogen werden (Abb. 6b). Kurzfristige Konzentrationsschwankungen im Oberflächenwasser werden bei der Uferpassage durch die Dispersion und Fließpfade mit unterschiedlich langen Aufenthaltszeiten geglättet. Im Vergleich zum Rheinwasser und zum Uferfiltrat in der Messstelle B2 lagen die Chloridkonzentrationen im land-

seitigen Grundwasser (C2) längerfristig auf einem höheren Niveau. Auch die Auswertung weiterer Parameter (Anionen, Kationen, elektrische Leitfähigkeit) deutete auf eine sehr geringe Verdünnung mit landseitigem Grundwasser hin, was auch den langjährigen Erfahrungen des Wasserversorgers für diesen Standort entspricht.

Trotz des hohen Uferfiltratanteils lag die Acesulfamkonzentration in Messstelle B2 während des gesamten Beobachtungszeitraumes deutlich unter der Konzentration von Acesulfam im

Rhein (Abb. 6a). Wird Acesulfam alleine betrachtet, könnte diese Konzentrationsabnahme auf eine Verdünnung mit landseitigem Grundwasser zurückgeführt werden. Unter der Einbeziehung weiterer Parameter ist diese Annahme jedoch nicht zutreffend (Abb. 6b und c). Als Ursache für die Konzentrationsabnahme unter den gegebenen Randbedingungen bleibt so alleine ein biologischer Abbau von Acesulfam bzw. eine Transformation, da die Sorption zu vernachlässigen ist, wie in den Laborversuchen gezeigt wurde.

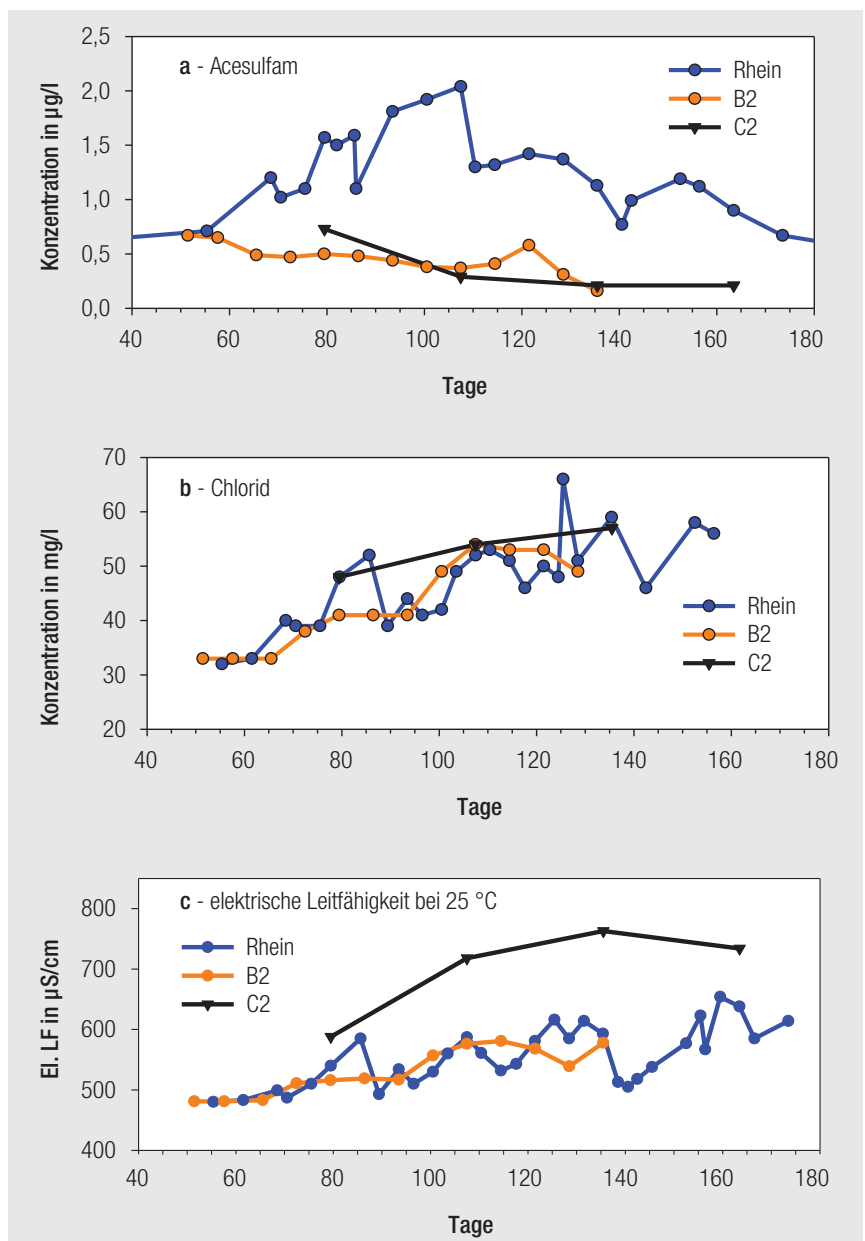


Abb. 6: Konzentrationszeitreihen von Acesulfam (a-oben), Chlorid (b-Mitte) und elektrische Leitfähigkeit (c-unten) im Rhein und in den Messstellen B2 und C2. Der Zeitversatz für eine Aufenthaltszeit von 28 Tagen (B2) ist in der Darstellung bereits berücksichtigt.

Quelle: Die Autoren

Ergebnisse an weiteren Standorten

Auch an weiteren untersuchten Uferfiltratstandorten, an denen klare Aussagen zu Aufenthaltszeiten und Uferfiltratanteilen getroffen werden konnten, nahm die Acesulfamkonzentration während der Uferpassage zumindest zeitweise deutlich stärker ab, als es durch eine Verdünnung mit unbelastetem landseitigen Grundwasser zu erwarten war. Andererseits gab es auch Standorte, an denen keine oder nur eine geringe Konzentrationsminderung im Uferfiltrat auftrat (Tab. 1). Eine vollständige Elimination von Acesulfam wurde im Gegensatz zu einzelnen Laborversuchen im Feld nicht beobachtet.

Diskussion

Die Laborversuche schließen eine Sorptionsaffinität von Acesulfam an natürlichen Materialien aus und lassen eine hohe Stabilität dieser Substanz bei einer Untergrundpassage vermuten. In den nachfolgenden Felduntersuchungen erwies sich Acesulfam nicht unter allen Umständen als stabil. Deshalb kann dieser Süßstoff nicht als konservativer Tracer für Markierungsversuche angesehen werden. Dies zeigt sich vor allem am Rhein in Flehe. Bei alleiniger Betrachtung der Acesulfamkonzentrationen hätte man an diesem Standort fälschlich auf eine Förderung von Grundwasser schließen können. Tatsächlich handelt es sich jedoch fast gänzlich um Uferfiltrat, wie die betrieblichen Erfahrungen und ein gleichzeitiger Vergleich von elektrischer Leitfähigkeit und Chlorid zwischen Oberflächenwasser und Uferfiltrat ergaben.

Dennoch können die hohen Acesulfamkonzentrationen in Abwasser und Binnengewässern genutzt werden, da ein Auftreten von Acesulfam in einer Wasserressource eine Beeinflussung durch Oberflächenwasser oder Abwasser anzeigt [9]. Dieser Befund stellt jedoch im Regelfall eine qualitative Aussage dar. Für weitergehende quantitative Betrachtungen bedarf es immer der Erfassung zusätzlicher Para-

meter und einer möglichst genauen Standortcharakterisierung. Insbesondere unveränderte Redoxbedingungen während der Untersuchungsphase scheinen wesentlich für eine weitergehende quantitative Auswertung von Acesulfamkonzentrationen zu sein.

Im Gegensatz dazu ist davon abzuraten, alleine aus der Abwesenheit von Acesulfam zu schließen, dass eine Wasserressource nicht durch Oberflächenwasser und Abwasser beeinflusst ist. Als universaler und idealer Tracer für quantitative Betrachtungen an Uferfiltrat-Standorten eignet sich Acesulfam nicht. Vorerst bleibt eine Kombination verschiedener geeigneter Parameter bzw. Substanzen bei der Untersuchung von Uferfiltratstrecken das Mittel der Wahl. Beste Ergebnisse erbringen nach wie vor längerfristige Untersuchungen, die mindestens den Zeitraum der vermuteten Aufenthaltszeit zuzüglich eines zeitlichen Puffers abdecken, um die Untersuchungsergebnisse in entsprechenden Zeitreihen vergleichen zu können.

Danksagung

Die Autoren danken dem DVGW (Förderkennzeichen W 1/02/10-A und -B) für die finanzielle Unterstützung sowie allen beteiligten Wasserversorgern für die Bereitstellung von Wasserproben, Informationen und die gute Zusammenarbeit. Stellvertretend seien an dieser Stelle Prof. Dr. Hans-Peter Rohms, Dr. Norbert Konradt, Lars Richters und Stefan Kamphausen von den Stadtwerken Düsseldorf, Matthias Krüger, Peter Rothenhöfer und Karla Ende von der Fernwasserversorgung Elbaue-Ostharz GmbH sowie Dr. Carsten K. Schmidt genannt. Die Autoren danken außerdem Kirstin Richter und Annika Wößner. ■

Literatur

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), Bundesgesetzblatt I 2011(37), 1429–1469.
- [2] Geschäftsstelle der Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e. V. (ARW), 68. ARW Jahresbericht 2011, Köln 2012.
- [3] Geschäftsstelle der Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein (AWBR), 42. AWBR Jahresbericht 2011, Freiburg 2012.

- [4] RIWA-Rijn, Vereniging van Rivierwaterbedrijven: Jahresbericht 2011 Der Rhein. Nieuwegein, Niederlande, 2012.
- [5] F. R. Storck, C. Skark, F. Remmler, N. Zullei-Seibert, H.-J. Brauch: Eignung von Acesulfam als Tracer für die Quantifizierung von Oberflächenwassereinfluss in Uferfiltrat. Vom Wasser 2012, 110 (3), 73–75.
- [6] M. Scheurer, F. R. Storck, H.-J. Brauch, F. T. Lange: Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. Water Research 2010, 44 (12), 3573–3584.
- [7] I. J. Buerge, M. Keller, H. R. Buser, M. D. Mueller, T. Poiger: Saccharin and Other Artificial Sweeteners in Soils: Estimated Inputs from Agriculture and Households, Degradation, and Leaching to Groundwater. Environmental Science & Technology 2011, 45 (2), 615–621.
- [8] J. Schubert, D. Liebich, B. Domnick, C. Engels, T. Tacke: Sicherheit der Trinkwassergewinnung aus Rheinuferfiltrat bei Stoßbelastungen, Teilprojekt 3: Stadtwerke Düsseldorf AG - Abschlussbericht. BMFT Verbundvorhaben 02-WT 88141, 1992.
- [9] M. Jekel, W. Dott: Leitfaden Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf, Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“ 2013, Wissenschaftliches Begleitvorhaben der BMBF-Fördermaßnahme „Risikomanagement von neuen Schadstoffen und Krankheitserregern im Wasserkreislauf“ (RiSKWa) im Förderschwerpunkt Nachhaltiges Wassermanagement NaWaM, DECHEMA e. V., Frankfurt 2013.

Die Autoren

Dr. Florian Rüdiger Storck ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit am Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe.

Prof. Dr. Heinz-Jürgen Brauch ist Leiter der Abteilung Analytik und Wasserbeschaffenheit am Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe.

Dipl.-Geol. Christian Skark ist Hydrogeologe beim Institut für Wasserforschung GmbH.

Dipl.-Geogr. Frank Remmler ist Leiter des Instituts für Wasserforschung GmbH.

Dipl.-Ing. Ninette Zullei-Seibert war Geschäftsführerin des Instituts für Wasserforschung GmbH.

Kontakt:

Dr. Florian Rüdiger Storck
DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW)
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe
Tel.: 0721 9678-139
E-Mail: florian.storck@tzw.de
Internet: www.tzw.de