Universität für Bodenkultur Wien
University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna

Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt
Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz

Arzneimittelwirkstoffe im Abwasser

Vorkommen und Rückhalt bei der Abwasserreinigung

Diplomarbeit zur Erlangung des
akademischen Grades Diplomingenieurin
eingereicht von
WECHNER, SARAH

Betreuer: Ao. Univ.-Prof. Dr. ZESSNER, MATTHIAS
Mitbetreuer: DI Dr. CLARA, MANFRED

Matrikelnummer 0207317

28. Mai 2014

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Diplomarbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfe bedient habe. Weiters versichere ich, dass ich diese Diplomarbeit weder im Inland noch im Ausland in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Wien, am 28.05.2014

Vorwort

Diese Arbeit wurde von Ao. Univ.-Prof. Dr. Matthias Zessner vom Institutt für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft an der Fakultät für Bauingenieurwesen der TU Wien betreut, dem ich für die Betreuung als BOKU-externer Universitäts-Professor meinen Dank aussprechen möchte.

Ich bedanke mich bei DI Dr. Manfred Clara für die Ermöglichung dieser Arbeit sowie die maßgebliche betreuende Unterstützung.

Kurzfassung

Arzneimittelwirkstoffe sind in der aquatischen Umwelt weit verbreitet. Sie stellen für den Gewässerschutz eine bedeutende Stoffgruppe dar. Zu den *Emerging Environmental Substances* zählend, stehen sie unter Verdacht, toxisch oder hormonell aktiv zu wirken. Der bedeutendste Eintrag von Humanarzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt erfolgt über Kläranlagenabläufe.
Die Abwasserreinigung kann für organische Spurenstoffe, wie Arzneimittel, ein relevanter Entfernungspfad aus dem Wasserkreislauf sein. Mögliche Entfernungsmechanismen in der Kläranlage sind der biologische Abbau durch Mikroorganismen, die Adsorption an den Belebtschlamm sowie die Entfernung über die Gasphase. Das Verhalten von Arzneiwirkstoffen bei der Abwasserreinigung ist für eine Vielzahl an Stoffen noch ungeklärt.

Diese Arbeit setzt sich mit dem Vorkommen und dem Rückhalt von Arzneimittelwirkstoffen in der Abwasserreinigung auseinander. Ziel dieser Arbeit ist es aufzuzeigen, welche Stoffe durch die Abwasserreinigung aus dem Wasserkreislauf entfernt werden können.

Neunzehn ausgewählte Arzneiwirkstoffe und zwei Metabolite aus den Wirkstoffgruppen der Analgetika (3), Antibiotika (8), Antiepileptika (1), Betablocker (5), Lipidsenker (1) und Psychopharmaka (3) wurden in zwei österreichischen, kommunalen Kläranlagen untersucht. Unter Zuhilfenahme der Anlagenbetriebsdaten konnten ihre Stoffströme in der Kläranlage ermittelt werden. Die verwendeten Betriebsdaten wurden mittels Massenbilanzen der Parameter Phosphor, CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) und Stickstoff überprüft. Die Erfassung von Stoffflüssen und deren Beschreibung als Bilanzierungen ist eine Methode zur Beurteilung der Plausibilität von Messwerten und Betriebsaufzeichnungen.

Für das Verhalten von 13 der 21 untersuchten Wirkstoffe konnten in beiden Kläranlagen übereinstimmende Ergebnisse ermittelt werden. Für jeweils 3 von ihnen zeigte sich ein guter biologischer Abbau (Summe aus Abbau in der biologischen Stufe und der Schlammfaulung) mit > 90 % der Zulauffracht (Ibuprofen, Cocain und Benzoylecognin) bzw. ein teilweiser Abbau mit 20 – 90 % der Zulauffracht (Clarythromycin, Erythromycin und Bisoprolol). Die Arzneiwirkstoffe Diclofenac, Phenazon, Roxithromycin, Metoprolol, Sotalol und Carbamazepin wurden mit < 20 % der Zulauffracht nicht abgebaut. Für die übrigen Wirkstoffe wurden in den beiden Kläranlagen unterschiedliche Entfernungsraten ermittelt.

Während die biologische Abbaubarkeit der untersuchten Stoffe sehr unterschiedlich ausfällt, ist der Entfernungspfad über die Adsorption für keinen der Stoffe von Bedeutung.

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Bilanzierungen stimmen größtenteils mit Ergebnissen aus Untersuchungen anderer Autoren überein.

Abstract

Pharmaceutical residues are reported to be widely present in the aquatic environment. In terms of water protection, they represent a special group of substances. As so-called *Emerging Environmental Substances* they are under suspicion being toxic as well as disruptive to the endocrine system of organisms. Pharmaceuticals are relevant micropollutants in our waterways, which are usually delivered from the effluent of waste water sewage treatment plants (WWTP).

During waste water treatment, pharmaceuticals can be removed from the water phase. Important mechanisms of removal are biological degradation, sorption and volatilization.

This thesis focuses on the occurrence and retention of pharmaceuticals during waste water treatment. The aim of this work is to show which pharmaceuticals can be removed during biological waste water treatment.

Nineteen selected pharmaceuticals and two metabolites of the indication classes analgetics (3), antibiotics (8), antiepilectics (1), betablockers (5), lipid regulators (1) and psychopharmaceuticals (3) were investigated in two Austrian municipal waste water treatment plants. Using the operational data of the treatment plants, mass balances of the pharmaceuticals could be done. The plausibility of this operational data needed to be verified, which was done with massbalance analysis of phosphorus, COD (Chemcal Oxygen Demand) and nitrogen.

Using the instrument of mass balancing, the behaviour of the selected substances could be calculated. Good biological degredation (> 90 % of the inlet load) in the biological treatment and the sludge digestion in both WWTP was identified for Ibuprofen, Cocain and its metabolite Benzoylecognin. Partly biological degradation (20 – 90 % of the inlet load) could be investigated for Clarythromycin, Erythromycin and Bisoprolol. Diclofenac, Phenazon, Roxithromycin, Metoprolol, Sotalol and Carbamazepin showed a degradation rate < 20 % of the inlet load. For all other selected pharmaceuticals the calculated results of WWTP A and B were not consistent.

While the results for the biological degradation spread over a wide range, the removal via adsorption to the sludge is negligible.

In total, the results of the pharmaceuticals mass balances are comparable with reports in literature.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort iii

Kurzfassung v

Abstract vii

Abbildungsverzeichnis xi

Tabellenverzeichnis xii

Akronyme, Abkürzungen und Symbole xiii

1. Einleitung und Zielsetzung 1

2. Arzneimittel 3

2.1 Einleitung 3

2.2 Eintragspfade in die Umwelt 7
2.2.1 Industrieabwässer 8
2.2.2 Krankenhausabwässer 8
2.2.3 Kommunales Abwasser 8
2.2.4 Klärschlammverwertung 9
2.2.5 Wirtschaftsdünger 9
2.2.6 Sickerwasser aus Deponien 10

2.3 Umweltverhalten 10
2.3.1 Biologischer Abbau und Persistenz 10
2.3.2 Sorptionsprozesse 13
2.3.3 Verflüchtigung (Strippung) 15
2.3.4 Photolyse 16

2.4 Verfahren in der Abwasserreinigung 16

2.5 Mögliche Auswirkungen auf die Umwelt 20
2.5.1 Persistenz (P) 20
2.5.2 Bioakkumulation (B) 20
2.5.3 Toxizität (T) 21

2.6 Vorkommen 22

2.7 Rechtliche Rahmenbedingungen 27
2.7.1 Gewässerschutz 27
2.7.2 Bodenschutz 27
2.7.3 Zulassung von Arzneimitteln 28
2.7.4 Risikobeurteilung von Arzneimitteln 28

3. Methodik 31

3.1 Einleitung und Zielsetzung 31

3.2 Untersuchte Kläranlagen 31
3.2.1 Kläranlage A 31
3.2.2 Kläranlage B 33

3.3 Untersuchte Substanzen 34
3.3.1 Analgetika (Antiphlogistika und Antirheumatika) 34
3.3.2 Antibiotika 35
3.3.3 Betablocker 35
3.3.4 Lipidsenker 35
3.3.5 Antiepileptika 35
3.3.6 Psychopharmaka 35

3.4 Massenbilanzen Kläranlagen 36
3.4.1 Grundsätze der Bilanzierung 36
3.4.2 Phosphorbilanz 37
3.4.3 CSB-Bilanz 39
3.4.4 Stickstoffbilanz 44
3.4.5 Feststoffbilanz 47
3.4.6 Massenbilanzierung der Arzneimittelwirkstoffe 48

4. Ergebnisse und Diskussion 51

4.1 Massenbilanzen 51
4.1.1 Phosphorbilanz 52
4.1.2 CSB-Bilanz 54
4.1.3 N-Bilanz 56
4.1.4 Feststoffbilanz 58
4.1.5 Massenbilanzen der Arzneiwirkstoffe 59

4.2 Vorkommen und Verbleib der Arzneiwirkstoffe 60
4.2.1 Analgetika 63
4.2.2 Antibiotika 65
4.2.3 Betablocker 69
4.2.4 Lipidsenker 72
4.2.5 Antiepileptika 74
4.2.6 Psychopharmaka 75

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung 77

6. Literaturverzeichnis 83

7. Anhang 88

8. Curriculum Vitae 93

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Mögliche Eintragspfade von Human- und Veterinärarzneien in die Umwelt; nach HEBERER (2002) 7
Abbildung 2 Abgrenzung verschiedener Membranverfahren hinsichtlich der trennbaren Wasserinhaltstoffe und Druckbereiche (nach KRAMPE in SCHRADER, 2007) 18
Abbildung 3 Schematische Darstellung der Kläranlage A; RS…Rücklaufschlamm, ÜS…Überschussschlamm 33
Abbildung 4 Schematische Darstellung der Kläranlage B; PS…Primärschlamm, ÜS…Überschussschlamm 34
Abbildung 5 Phosphorbilanz einer Kläranlage 38
Abbildung 6 Phosphorbilanz einer biologischen Stufe 39
Abbildung 7 CSB-Bilanz einer Kläranlage 40
Abbildung 8 CSB-Bilanz einer biologischen Reinigungsstufe 43
Abbildung 9 Stickstoffflüsse einer nitrifizierenden/denitrifizierenden Abwasserreinigungsanlage 45
Abbildung 10 Stickstoffflüsse einer nitrifizierenden/denitrifizierenden biologischen Stufe 47
Abbildung 11 Phosphorbilanz der Kläranlage A über die gesamte Kläranlage und die biologische Stufe, Phosphorfracht in kg/d 53
Abbildung 12 Phosphorbilanz der Kläranlage B über die gesamte Kläranlage, Phosphorfracht in kg/d 53
Abbildung 13 CSB-Bilanz der Kläranlage A über die gesamte Anlage und die biologische Reinigungsstufe, CSB-Fracht in kg/d 54
Abbildung 14 CSB-Bilanz der Kläranlage B über die gesamte Anlage und die biologische Reinigungsstufe, CSB-Fracht in kg/d 54
Abbildung 15 N-Bilanz der Kläranlage A über die gesamte Kläranlage und die biologische Stufe, N-Fracht in kg/d 57
Abbildung 16 N-Bilanz der Kläranlage B über die gesamte Kläranlage und die biologische Stufe, N-Fracht in kg/d 57
Abbildung 17 Bilanz der anorganischen Stoffströme der Schlammfaulung von KA A, Fracht in kg/d 58
Abbildung 18 Bilanz der anorganischen Stoffströme der Schlammfaulung von KA B, Fracht in kg/d 58
Abbildung 19 Kläranlagen A und B: Ergebnisse der Bilanzierungen der Analgetika in % der das Gesamtsystem Kläranlage, *… wurde im Schlamm nicht untersucht 64
Abbildung 20 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Analgetika in % der Zulauffracht für die biologische Stufe; *…wurde im Schlamm nicht untersucht 64
Abbildung 21 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Analgetika in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung 65
Abbildung 22 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Antibiotika in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage, *…nicht im Schlamm untersucht 66
Abbildung 23 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antibiotika in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe 67
Abbildung 24 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antibiotika in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung 68
Abbildung 25 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Betablocker in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage 70
Abbildung 26 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Betablocker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe 71
Abbildung 27 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Betablocker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung 72
Abbildung 28 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Antiepileptika und Lipidsenker in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage, * nicht im Schlamm untersucht 73
Abbildung 29 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antiepileptika und Lipidsenker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe 73
Abbildung 30 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antiepileptika und Lipidsenker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammbehandlung 74
Abbildung 31 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Psychopharmaka in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage, * nicht im Schlamm untersucht 75
Abbildung 32 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Psychopharmaka in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe, * nicht im Schlamm untersucht 76

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Verbrauchszahlen von Humanarzneimitteln (> 5.000 kg) für Österreich 1997 nach Indikationsgruppen (IMS in SATTELBERGER, 1999) und Deutschland (IMS in KOSCHORRECK et al., 2005) und Veterinärpharmaka für Deutschland 2003 (BfT in KOSCHORRECK et al., 2005) 5

Tabelle 2 Verbrauchsdaten jodhaltiger Diagnostika in Deutschland 2001 (BLAC, 2003) 8

Tabelle 3 Arzneimittelwirkstoffkonzentrationen in der Umwelt 23

Tabelle 4 Ablaufkonzentrationen und Entfernungsgrade Kläranlage B, Jahresmittel 2010 (Amt der Vorarlberger Landesregierung, 2010) 33

Tabelle 5 Analysierte Parameter in Proben der Kläranlage A 51

Tabelle 6 Analysierte Parameter in Proben der Kläranlage B 52

Tabelle 7 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Erfahrungswerten 56

Tabelle 8 Konzentrationen (3-Wochen-Mischproben) und Frachten der untersuchen Arzneimittelwirkstoffe in Kläranlage A und B 62

Tabelle 9 Konzentrationen (3-Wochen-Mischproben) und Frachten der untersuchten Arzneiwirkstoffe im Primär- bzw. Roh- und Klärschlamm in Kläranlage A und B 63

Tabelle 10 Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationen in Kläranlage A und B mit Daten aus der Literatur 78

Tabelle 11 Gegenüberstellung der Entfernungsraten in % der Zulauffrachten der untersuchten Arzneiwirkstoffe (KA A) und Entfernungsraten aus der Literatur 79

Akronyme und Abkürzungen

AOP	Advanced Oxidation Processes; Weitergehende Oxidationsverfahren
AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
ARA	Abwasserreinigungsanlage
ATV	Abwassertechnische Vereinigung
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
BSB_5	Biologischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
CAS-Nr.	Chemical Abstracts Service-Registrierungsnummer
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EMA	European Medicines Agency; Europäische Arzneimittelagentur
EW	Einwohnerwert
EW_{60}	Einwohnerwert organisch; 60 g BSB_5 pro Einwohner und Tag
FEDESA	European Federation of Animal Health
KA	Kläranlage
KS	Klärschlamm
NG	Nachweisgrenze
NOEC	No Observed Effect Concentration
NORMAN	Network Of Reference Laboratories For Monitoring Emerging Environmental Pollutants
OV	Gesamter Sauerstoffbedarf für einer biologischen Abwasserreinigung
OVC	Sauerstoffbedarf für die Kohlenstoffatmung
OVD	Sauerstoffbedarf für die Kohlenstoffatmung mit Nitrat als Elektronenakzeptor
OVN	Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation
PEC	Predicted Environmental Concentration; Theoretisch berechnete Umweltkonzentration
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Products; Arzneimittel und Kosmetika
PS	Primärschlamm
SRT	Sludge Retention Time, Schlammalter
TKN	Gesamter Kjeldahl-Stickstoff
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
aTS	Anorganische Trockensubstanz
oTS	Organische Trockensubstanz
ÜS	Überschussschlamm
VK	Vorklärung
WWTP	Waste Water Treatment Plant – Kläranlage

1. Einleitung und Zielsetzung

Seit mehr als dreißig Jahren ist bekannt, dass organische Spurenstoffe und als bedeutende Gruppe unter ihnen Arzneimittelwirkstoffe in der aquatischen Umwelt zu finden sind (DAUGHTON, 2001). Als pharmazeutisch aktive Verbindungen nehmen sie eine Sonderstellung bezüglich der Auswirkungen auf Lebewesen ein, da ihre biologische Aktivität eine gewollte Ausgangseigenschaft darstellt. In der Human- und Veterinärmedizin werden Arzneimittel in beträchtlichen Mengen eingesetzt. KÜMMERER (2004, in TERNES, 2006) schätzte den globalen Pharmakakonsum für das Jahr 2006 auf eine Menge von 100.000 Tonnen.

Hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf aquatische Lebewesen und ihrer Ausbreitung besitzen nach aktuellem Wissensstand hormonell aktive Substanzen, Zytostatika und Antineoplastika (beide finden Anwendung in der Krebstherapie) sowie Antiinfektiva die größte Relevanz (TERNES, 2006). Als so genannte *Emerging Substances* können Pharmazeutika für die zukünftige Gesetzgebung bezüglich ihrer Umweltkonzentrationen von Relevanz sein (NORMAN, 2013).

Der größte Eintrag an Humanarzneimittelwirkstoffen in die aquatische Umwelt findet über Abwässer statt. Die Abwasserreinigung kann für organische Spurenstoffe, wie Arzneimittel, ein relevanter Entfernungspfad aus dem Abwasser sein. Mögliche Entfernungsmechanismen in der Kläranlage sind der biologische Abbau durch Mikroorganismen, die Adsorption an den Belebtschlamm sowie die Entfernung über die Gasphase. Das Verhalten von Arzneiwirkstoffen bei der Abwasserreinigung ist für eine Vielzahl an Stoffen noch ungeklärt.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Vorkommen, den Rückhalt sowie den Abbau von ausgewählten Arzneiwirkstoffen während der Abwasserreinigung zu beleuchten. Es soll aufgezeigt werden, ob und inwieweit das System Kläranlage eine Barriere für Arzneiwirkstoffe darstellt. Dazu werden neunzehn Arzneiwirkstoffe sowie zwei Metabolite in zwei kommunalen österreichischen Kläranlagen betrachtet. Zur Ermittlung der Frachten der untersuchten Arzneiwirkstoffe werden Wasser- und Schlammfrachten der Kläranlagen benötigt. Dazu müssen Betriebsdaten aus der Eigenüberwachung der untersuchten Kläranlagen herangezogen werden. Mittels Massenbilanzen der Parameter Phosphor, Stickstoff und CSB werden diese Betriebsdaten auf ihre Plausibilität überprüft.

2. Arzneimittel

2.1 Einleitung

Arzneimittelwirkstoffe stellen aufgrund ihrer vielfältigen chemischen Zusammensetzung sowie der vielfältigen und komplexen Wirkungsweisen eine wichtige Stoffgruppe dar. Eine Eigenschaft, die sie auszeichnet, ist ihre biologische Aktivität. Sie werden mit dem Ziel in Mensch und Tier zu wirken hergestellt und eingesetzt.
Arzneimittelwirkstoffe werden mit anderen Stoffgruppen, wie beispielsweise Kosmetik-inhaltsstoffen, Nanopartikeln und oberflächenwirksamen Stoffen unter dem Begriff *Emerging Substances* zusammengefasst (NORMAN, 2006).

Zur ***Einteilung*** von Arzneimittelwirkstoffen gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. KERN (2007) nennt als zwei bedeutende Klassifikationsoptionen die ATC-Klassifikation (anatomisch-therapeutisch-chemische Klassifikation) der Weltgesundheitsorganisation (WHO) und die Rote Liste®. In der ATC-Klassifikation werden die Wirkstoffe in 5 Ebenen unterteilt. Ebene 1 gliedert die Wirkstoffe in 14 Hauptgruppen, welche in der 2. Ebene pharmakologischen/ therapeutischen Untergruppen zugewiesen werden. Die Ebenen 3 und 4 beschreiben chemische/pharmakologische/therapeutische Untergruppen und in der 5. Ebene werden die Substanzen nach ihren chemischen Strukturen klassifiziert (WHO, 2011). Im Gegensatz dazu wird im Arzneimittelverzeichnis für Deutschland, der Roten Liste®, eine Einteilung in 83 Wirkstoffgruppen verfolgt (KERN, 2007). Diese Wirkstoffgruppen sind beispielsweise Antiallergika, Antibiotika und Antiinfektiva, Diagnostika, Gichtmittel oder Vitamine.

Definition

Im österreichischen Arzneimittelgesetz (BGBl 185, 1983 i. d. g. F.) werden Stoffe bezeichnet als:

- *„chemische Elemente, chemische Verbindungen sowie deren Gemische und Lösungen*
- *Pflanzen, Pflanzenteile und Pflanzenbestandteile in jeglicher Form,*
- *Tierkörper sowie Körperteile, -bestandteile und Stoffwechselprodukte von Mensch oder Tier in jeglicher Form und*
- *Mikroorganismen und Viren sowie deren Bestandteile oder Produkte*

Arzneispezialitäten sind Arzneimittel, die im Voraus stets in gleicher Zusammensetzung hergestellt und unter der gleichen Bezeichnung in einer zur Abgabe an den Verbraucher oder Anwender bestimmten Form in Verkehr gebracht werden.“

Arzneimittel sind als „*Stoffe oder Zubereitungen aus Stoffen definiert, die bei Anwendung am oder im menschlichen oder tierischen Körper dazu dienen*

- *Krankheiten, Leiden, Körperschäden oder krankhafte Beschwerden zu heilen, zu lindern, zu verhüten oder zu erkennen,*

- *die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktionen des Körpers oder seelische Zustände erkennen zu lassen,*
- *vom menschlichen oder tierischen Körper erzeugte Wirkstoffe oder Körperflüssigkeiten zu ersetzen,*
- *Krankheitserreger, Parasiten oder körperfremde Stoffe abzuwehren, zu beseitigen oder unschädlich zu machen oder*
- *die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktionen des Körpers oder seelische Zustände zu beeinflussen.“*

Der jährliche, globale ***Verbrauch von Humanarzneimitteln*** ist aufgrund unzureichender Daten nicht bekannt. Arzneimittelhersteller sind zur Veröffentlichung von Produktionsmengen nicht verpflichtet. Daten für Österreich stammen aus einer Auftragsstudie des Umweltbundesamts an das Institut für Medizinische Statistik (IMS) aus dem Jahr 1997. Die Zahlen beinhalten Verkaufsdaten des Großhandels an Apotheken, Hausapotheken sowie Einkaufsdaten der Apotheken und Krankenhäuser vom Hersteller. (SATTELBERGER, 1999)

Für das Jahr 2006 wurde der globale Verbrauch auf rund 100.000 Tonnen geschätzt. Dies entspricht einem täglichen Konsum von 15 g pro Jahr und Person (KÜMMERER, 2004). 90 % des weltweiten Arzneimittelkonsums werden durch 15 % der Weltbevölkerung in Industrieländern verursacht (WHO, 2011). Mehrere Autoren bestätigen, dass ein Großteil des Verbrauchs durch ein kleines Spektrum an Arzneimitteln verursacht wird (z.B. KÜMMERER et. al, 1997; KAUFMANN et al. in TERNES, 2006). So geben GREINER und RÖNNEFAHRT (in KÜMMERER, 2008) an, dass von 50.000 zugelassenen Arzneien in Deutschland 2.700 (5 %) 90 % des Gesamtverbrauchs darstellen, welche wiederum rund 900 Wirkstoffe enthalten. Diese Tatsache spiegelt sich in der Literatur wider. Wie eine Analyse der hierzu vorliegenden Publikationen zeigte, repräsentieren 33 Wirkstoffe 80 % der erfassten Daten (MIÈGE et al., 2009).

2011 waren in Österreich 14.036 Humanarzneispezialitäten und 1.227 Veterinärarzneispezialitäten zugelassen. In Österreich lag der durchschnittliche Verbrauch 2011 bei 1.010,2 *Standard Units* pro Person. *Eine „Standard Unit“ ist jene Dosis, die der Patient pro Einnahme zu sich nimmt, wie zum Beispiel eine Tablette, 1 Messbecher oder 10 Tropfen.* Bei Extremwerten von 1.452,0 (FR) und 674,3 (NL) „Standard Units“ pro Einwohner und Jahr liegt Österreich im europäischen Vergleich (EU 15) im unteren Drittel. (ÖAK, 2012)

Länderunterschiede in Verbrauchsmustern ergeben sich unter anderem durch unterschiedliche Bestimmungen hinsichtlich des Erwerbs. So ist die Anzahl von verschreibungspflichtigen und so genannten „over the counter“ Arzneimitteln, die ohne ärztliche Verschreibung erhältlich sind, von Land zu Land verschieden. Ohne ärztliche Verschreibung sind in Österreich etwa 40 % aller Humanspezialitäten erhältlich (IPF in ÖAK, 2012).

Europaweit sind in etwa 3.000 unterschiedliche Arzneimittelwirkstoffe zugelassen. Die meist vertretenen Wirkstoffe zählen zu den Indikationsgruppen Analgetika (Schmerzmittel), Antibiotika, Antidiabetika, Beta-Blocker, Kontrazeptiva, Lipidsenker, Antidepressiva, Antineoplastika, Tranquillantien, Potenzmittel und Zytostatika (POSEIDON in TERNES, 2006). Die Indikationsgruppen mit einem Jahresverbrauch von mehr als 5.000 kg in Österreich im Jahr 1997 sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die verbrauchsstärkste Gruppe ist die der Schmerz- und Migränemittel mit über 150 Tonnen gefolgt von Röntgenkontrastmitteln, Antibiotika und Husten- und Erkältungsmitteln mit je etwa 50 Tonnen im Jahr 1997.

Tabelle 1 Verbrauchszahlen von Humanarzneimitteln (> 5.000 kg) für Österreich 1997 nach Indikationsgruppen (IMS in SATTELBERGER, 1999) und Deutschland (IMS in KOSCHORRECK et al., 2005) und Veterinärpharmaka für Deutschland 2003 (BfT in KOSCHORRECK et al., 2005)

Indikationsgruppen	**Verbrauch in kg**	
HUMANARZNEIMITTEL	***Österreich***	***Deutschland***
Analgetika (Schmerz- und Migränemittel)	163.373	1.836.880
Röntgenkontrastmittel	53.739	
Antibiotika (systemisch)	49.264	496.438
Husten- und Erkältungsmittel	45.706	
Antirheumatika	36.785	633.125
Antidepressive und Psychotonika	30.706	
Antidiabetika	28.763	
Neuroleptika, Tranquilizer und Hypnotika	19.089	
Herztherapeutika	18.988	
Antiepileptika	13.302	204.363
Lipidsenker	11.096	
Bronchodilatatoren und Antiasthmatika	9.357	
Gichtmittel	9.072	
Beta-Blocker (Bludrucksenker)	7.626	160.216
Kalziumantagonisten (Blutdrucksenker)	6.054	
VETERINÄRARZNEIMITTEL		
Antiinfektiva		668.800
Endoparasitika		31.280
Endektoparasitika		1.560
Ektoparasitika (Nutztiere)		13.430
Hormone		670
Nichtsteroidale Antiphlogistika		4.490

In der ***Nutztierhaltung*** werden Arzneimittel als Therapeutika zur Behandlung von Krankheiten eingesetzt. Auch als Prophylaxe finden sie verstärkt Anwendung (z.B. beim Ein- und Ausstallen, Absetzen der Ferkel,…). Bei Zugabe zu Futtermitteln unterliegen Stoffe dem Futtermittelgesetz, da sie keine Arzneimittel darstellen. Die mengenmäßig bedeutendsten Arzneiindikationsgruppen sind Antibiotika, sowie Mittel zur Behandlung von Parasiten. Die Anwendung von Antibiotika als leistungsfördernde Mittel ist seit 2006 in der EU verboten. (CLARA et al., 2010)

39 % der 1998 in Deutschlands Nutztierhaltung verwendeten Gesundheitsprodukte (Pharmaka, Futtermittelzusatzstoffe sowie Hygienemittel) fanden als Futterzusatzstoffe und Leistungsförderer Anwendung, 17 % waren jeweils Antibiotika sowie Impfstoffe und Diagnostika, 11 % wurden gegen Parasiten und 15 % zu sonstigen Zwecken eingesetzt (RUPALLA in SATTELBERGER, 1999). In Tabelle 1 finden sich Verbrauchsmengen von Veterinärarzneimitteln für Deutschland im Jahr 2003.

Die ***Pharmakokinetik*** umfasst alle Prozesse, denen ein Arzneiwirkstoff im Körper unterliegt. Diese Prozesse sind die Aufnahme (Resorption), Verteilung (Distribution), Um- und Abbauprozesse (Metabolisierung) sowie die Ausscheidung (Exkretion). Arzneimittel können oral, dermal (auf der Haut) oder auch intravenös angewendet werden. Je nach Applikationsform unterscheidet sich die Resorptionsrate (Aufnahme des Wirkstoffes im Körper) eines Stoffes. Im Körper unterliegt der aufgenommene Wirkstoff Transformations- und/oder Abbauvorgängen. Die ursprünglich aufgenommene Substanz kann teilweise oder vollständig abgebaut werden. Die chemische Veränderung einer Substanz im Körper wird als Metabolismus (Biotransformation) bezeichnet. Die dabei entstehenden Zwischen- oder Endprodukte sind die Metabolite. Metabolite können über Urin und Faeces ausgeschieden werden. Die Ausscheidungs- bzw. Metabolisierungsraten können zwischen 0 und 100 % liegen.

Durch den Vorgang der Biotransformation werden Arzneien oft in Verbindungen mit höherer Polarität und besserer Wasserlöslichkeit überführt. Im Vergleich zur Ausgangssubstanz besitzen sie im Allgemeinen eine verringerte pharmakologische Aktivität, sie können aber auch gleich stark oder stärker sein. (GARTISER et al., 2011) Eine pharmakologische Inaktivierung muss allerdings nicht mit einem Verlust der human- und ökotoxikologischen Bedeutung einhergehen, weshalb Metabolite und Transformationsprodukte von Arzneiwirkstoffen bei der Betrachtung von Arzneimittelrückständen in der Umwelt mit berücksichtigt werden müssen. (KOSCHORREK et al., 2005)

Bei der ***Metabolisierung*** werden zwei Phasen unterschieden. Zur Phase I – Metabolisierung zählen die Funktionalisierungsreaktionen Oxidation, Reduktion und Hydrolyse. Glukuronidierung, Acetylierung, Methylierung und Sulfatierung zählen zu den Konjugationsreaktionen der Phase II-Metabolisierung. Die Glukuronidierung ist die bedeutendste Reaktion, hierbei werden in der Leber funktionelle Gruppen (Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino-, Sulfhydryl-Gruppen) des auszuscheidenden (Fremd-)Stoffes mit Glukuronsäure gekoppelt. Die Metabolite der Glukuronidierung, sowie aller Konjugationsreaktionen weisen eine bessere Wasserlöslichkeit als ihre Ausgangssubstanz auf (KÜTTLER, 1996; HALLING-SØRENSEN et al., 1997). Auch die Polarität wird zugunsten der Ausscheidbarkeit erhöht (DAUGHTON und TERNES, 1999).

Glukuronide sind die häufigsten Metabolite von Pharmaka. Sie weisen die Fähigkeit auf, nach der Ausscheidung in die Ausgangsverbindung zurück umgewandelt zu werden. Dies kann während der Abwasserbehandlung durch enzymatische oder chemische

Hydrolyse geschehen. So kann z. B. Acetylsalicylsäure in freie Salicylsäure hydrolisiert werden (DAUGHTON und TERNES, 1999).
Auch während der Abwasserbehandlung können durch Konjugatspaltung der Glukuronide die ursprünglichen Wirkstoffe in die Umwelt gelangen (HEBERER, 2002). Dies bedeutet auch, dass Wirkstoffkonzentrationen im Kläranlagenablauf größer sein können, als im Zulauf. Ein Beispiel dafür ist das Antibiotikum Sulfamethoxazol. Im Kläranlagenzulauf liegt es hauptsächlich in Form seines Metaboliten Acetyl-Sulfamethoxazol vor; im Ablauf hingegen vorwiegend als Sulfamethoxazol. Die alleinige Betrachtung des Wirkstoffes Sulfamethoxazol würde eine negative Entfernung, also eine Zunahme des Stoffes ergeben.

2.2 Eintragspfade in die Umwelt

Arzneimittelrückstände können über verschiedene Pfade in die Umwelt gelangen. Mögliche Eintragspfade für Human- und Veterinärarzneimittel sind (Abbildung 1):

- Industrieabwässer
- Krankenhausabwässer
- Kommunales Abwasser
- Klärschlammverwertung
- Landwirtschaft (Gülleaufbringung)
- Sickerwasser aus Deponien

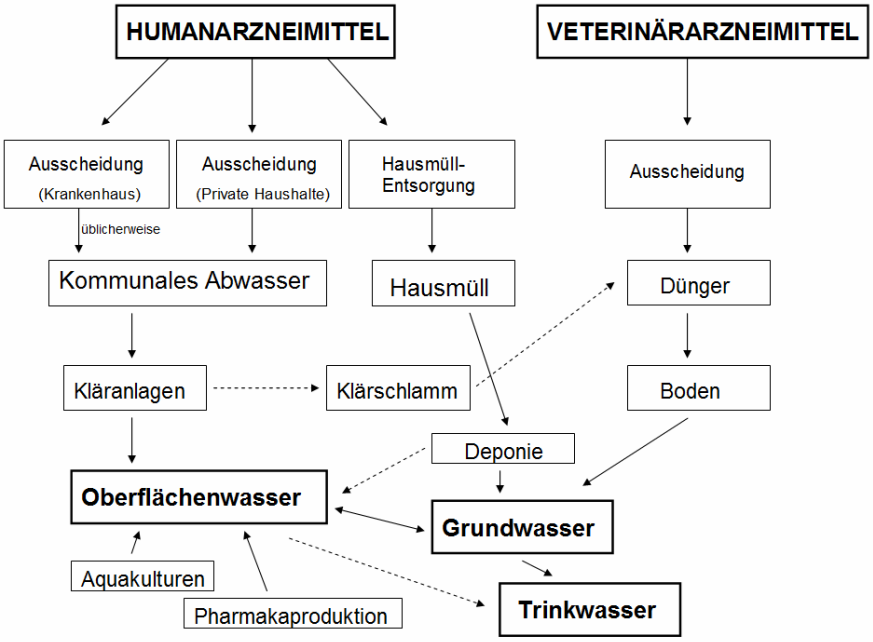


Abbildung 1 Mögliche Eintragspfade von Human- und Veterinärarzneien in die Umwelt; nach HEBERER (2002)

2.2.1 Industrieabwässer

Die Arzneimittel herstellende Industrie trägt punktuell zu Emissionen in Oberflächengewässer bei. Emissionen in Industrieländern werden oft mit dem Argument des hohen Reinigungsstandards und der gesetzlichen Bestimmungen bezüglich der Einträge in Vorfluter als unbedeutend gering angenommen und in der Literatur vernachlässigt. Eine Beschränkung der Ablaufwerte von Arzneiwirkstoffen für Hersteller gibt es in der EU nicht. Diese Tatsache steht in großem Widerspruch zur Stellung, die Arzneimittelrückstände in der Umwelt einnehmen. Erhöhte Konzentrationen nahe von Industrieanlagen konnten in einigen Studien bestätigt werden (z. B. TERNES, 2001). Europa und die USA dominieren betreffend die Verkaufszahlen von Arzneimitteln. Die Produktion hingegen fand 2005 bereits zu 44,6 % in China und Indien statt. Untersuchungen zu Emissionen aus der Pharmaindustrie in diesen Ländern sind allerdings rar. (KÜMMERER, 2008)

2.2.2 Krankenhausabwässer

Der Großteil verschreibungspflichtiger Arzneimittel wird von niedergelassenen Ärzten verordnet und vom Patienten in der Apotheke erworben. Abwässer aus Krankenanstalten werden großteils in kommunalen Kläranlagen behandelt. KÜMMERER et al. (2008) untersuchten den Anteil der Krankenhausabwässer in einer deutschen Kläranlage (650.000 EW, 350.000 Einwohner, 9 Krankenhäuser). Dies ergab, dass die Emissionen aus dem Spitalswesen nur 5 % an der Gesamtbelastung durch Arzneimittelrückstände im Abwasser betragen.
Arzneimittelwirkstoffe aus den Gruppen der Zytostatika, Röntgenkontrastmittel sowie ausgewählte Antibiotika werden vorrangig in Krankenhäusern verwendet. Für ausgewählte Kontrastmittel ist dies in Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2 Verbrauchsdaten jodhaltiger Diagnostika in Deutschland 2001 (BLAC, 2003)

Jodhaltige Kontrastmittel	**Verkauf 2001 in kg/a**	**Anteil Krankenhäuser in %**
Iomeprol	83.377	100
Iopamidol	42.994	97
Iopromid	64.056	100

2.2.3 Kommunales Abwasser

In der Humanmedizin eingesetzte Arzneimittel gelangen über das Abwasser in die aquatische Umwelt. Abläufe von Kläranlagen stellen somit einen bedeutenden Eintragspfad dar. In Österreich sind 93,9 % der Einwohner (Stand 2010) an die öffentliche Kanalisation und somit an eine kommunale Abwasserreinigungsanlage angeschlossen. Im

Jahr 2008 fielen im kommunalen Bereich ca. 1.000 Mio. m^3 Abwasser an, die in Gewässer eingeleitet wurden. (BMLFUW, 2012)

2.2.4 Klärschlammverwertung

Für einige Substanzen ist der Austrag aus dem Abwasser über den Klärschlamm ein bedeutender Entfernungspfad. Sorption an Belebtschlammpartikel führt Spurenstoffe aus der Wasser- in die Schlammlinie über. Wird der Klärschlamm (KS) einer landwirtschaftlichen Verwertung zugeführt, gelangen darin gebundene Arzneiwirkstoffe auf den Boden. Primär findet auf diese Weise eine Kontamination der terrestrischen Umwelt, sowie sekundär der aquatischen Umwelt statt (über Grundwasserinfiltration oder Oberflächenabfluss).
In Österreich ist die Aufbringung von KS auf landwirtschaftliche Flächen Ländersache, es gibt neun Klärschlammverordnungen. In den Bundesländern Salzburg, Tirol und Wien ist die Aufbringung von Klärschlamm verboten. In der Schweiz ist das Ausbringen von KS auf landwirtschaftliche Flächen seit 2003 verboten (SCHULTE-OEHLMANN et al., 2007).
In Österreich entstanden im Jahr 2008 ca. 254.000 Tonnen TS KS (ohne reinen Industrieanteil). 16 % davon, ca. 40.000 t TS KS wurden in der Landwirtschaft verwendet (BMLFUW, 2012).

2.2.5 Wirtschaftsdünger

In der intensiven Nutztierhaltung finden Arzneimittel großen Einsatz. Urin und Faeces werden als landwirtschaftliche Düngemittel genutzt, wodurch Pharmakarückstände auf den Boden gelangen können. In Form von Gülle (Gemisch aus tierischen Ausscheidungen, Einstreu, Futtermittelresten und Wasser), Jauche (Flüssigfraktion der Gülle; überwiegend Harn) oder Festmist wird der Wirtschaftsdünger auf die Ackerflächen aufgebracht.
Entscheidend für den Eintrag in die Umwelt sind die Stoffeigenschaften der Substanz. Je nach Lagerdauer und Temperatur von Gülle und Mist können Arzneiwirkstoffe und ihre Metabolite bereits vor der Ausbringung ganz, oder zu einem hohen Anteil abgebaut werden. Ausgangskonzentration und Stabilität einer Substanz sind bestimmend für ihre Umweltkonzentration.
Substanzen mit guter Wasserlöslichkeit sind in Abhängigkeit von ihrem Ladungszustand und ihren komplexbildenden Eigenschaften im Boden mobil (PAWELZICK, 2005). Eine gute Wasserlöslichkeit trifft für die meisten Arzneimittelwirkstoffe zu. Gelangen Arzneirückstände über Wirtschaftsdünger in den Boden, ist eine Infiltration ins Grundwasser bzw. eine Abschwemmung mit dem Oberflächenabfluss daher möglich. Für Wirkstoffe, die an Bodenpartikeln adsorbieren, ist ein Transport in die Wasserphase unwahrscheinlich. Dies trifft für die Minderheit der Arzneien zu. Beispielsweise ist die

Antibiotikagruppe der Chinolone zu nennen. Chinolone werden stark im Boden gebunden und sind nahezu immobil (SATTELBERGER et al., 2005).
In Oberflächengewässern gemessene Wirkstoffe können nur schwer bis kaum ihrer Herkunft zugeordnet werden, da viele Wirkstoffe sowohl in Tier- als auch in Humanarzneimitteln eingesetzt werden.

2.2.6 Sickerwasser aus Deponien

Als gefährliche Abfälle gelten gemäß ÖNORM S2100 „Abfallkatalog“ Abfälle von Arzneimittelerzeugnissen, Produktionsabfälle der Arzneimittelerzeugung, wassergefährdende, schwermetallhältige Zytostatika sowie unsortierte Arzneien. (http://www.ris.bka.gv.at; 2012) Arzneimittel, die nicht diesen Abfallarten zuzuordnen sind, gelten demnach als nicht gefährlich und können über den Hausmüll entsorgt werden. Werden sie nicht thermisch behandelt, können sie durch eine Deponierung Sickerwasseremissionen verursachen.
Zur Entsorgung unverbrauchter Arzneimittel durch Privathaushalte berichtet SATTELBERGER (1999) von einer Umfrage, die die Österreichische Apothekerkammer 1996 an das Institut für Markt- und Sozialforschung in Auftrag gegeben hat. Demnach wurden pro Kopf und Jahr 14 % der Altmedikamente über den Hausmüll entsorgt.

2.3 Umweltverhalten

Abwasserreinigungsanlagen stellen bedeutende punktförmige Einträge von Humanpharmazeutika in die aquatische Umwelt dar. Das Verhalten von Arzneiwirkstoffen während der verschiedenen in einer Kläranlage ablaufenden Vorgänge zu verstehen, ist deshalb von großem Interesse, wenn es gilt, Emissionen in der Umwelt zu charakterisieren. Die folgenden Prozesse werden näher besprochen:

- Biologischer Abbau und Persistenz
- Sorption
- Verflüchtigung und
- Photolyse

2.3.1 Biologischer Abbau und Persistenz

Persistenz bezeichnet den Widerstand einer Substanz, chemisch, physikalisch oder biologisch abgebaut zu werden. Sie beschreibt die Eigenschaft eines Stoffes, in der Umwelt nicht abgebaut zu werden und über längere Zeiträume in der Umwelt zu verbleiben. Diese Stabilität kann zu einer Anreicherung in unterschiedlichen

Kompartimenten, wie zum Beispiel zur Anreicherung in Organismen führen (siehe Kapitel 2.5.2.)

Unter dem biologischen Abbau eines Stoffes versteht man die vollständige oder teilweise Umsetzung von organischen Substanzen durch Mikroorganismen wie Bakterien oder Pilze. Die Mineralisierung ist der vollständige Abbau von organischen, hochmolekularen und energiereichen Stoffen in anorganische, niedermolekulare und energiearme Stoffe (v. a. CO_2, H_2O, H_2S und PO_4). Die daran beteiligten Mikroorganismen gewinnen aus diesem Stoffwechsel Energie. Sie nutzen die abzubauenden Substanzen somit als Energielieferanten (Energiestoffwechsel) oder für die Synthese von Zellsubstanz (Baustoffwechsel) (MUDRACK und KUNST, 2003; KÜMMERER et al., 2008).
Für diesen Stoffwechsel ist erforderlich, dass das Substrat (die abzubauende Verbindung) von Mikroorganismen benötigt wird. Des Weiteren ist das Vorhandensein der nötigen Enzyme von großer Bedeutung. Enzyme stellen ihrer Funktion nach Bio-Katalysatoren dar, die über verschiedene Mechanismen Reaktionen beschleunigen können (BANNWARTH et al., 2011). Für den Umbau einer Ausgangssubstanz in ein Endprodukt ist eine Kette von Reaktionen nötig, die jeweils spezifische Enzyme verlangen.
Enzyme sind reaktions- und substratspezifisch (MUDRACK und KUNST, 2003; BANNWARTH, 2011). Das Fehlen der entsprechenden Enzyme hat demnach zur Folge, dass eine Substanz nicht biologisch umgesetzt werden kann. Dieser Umstand wird, neben anderen Ursachen (Vgl. Kap. 2.5.1), als Persistenz bezeichnet (THUMM, 2005).

Das Eintreten biologischen Abbaus hängt einerseits von der Abbaufähigkeit der Substanz ab. Andererseits sind Eigenschaften des Belebtschlammes, wie seine Zusammensetzung (Diversität der aktiven Biomasse) und der Anteil der aktiven Biomasse darin maßgebend. Details über den biologischen Abbaupfad von Arzneiwirkstoffen sowie über die für deren Abbau verantwortlichen Bakteriengruppen scheinen noch weitgehend unbekannt zu sein (TERNES, 2006; MAJEWSKY, 2011). Die Annahme, dass Arzneiwirkstoffe kaum zum Wachstum der Biomasse im Belebungsverfahren bei der Abwasserreinigung beitragen, beruht auf den geringen Konzentrationen, in welchen sie im Abwasser vorliegen (DAUGHTON und TERNES, 1999; TERNES, 2006). Eher nehmen die Autoren an, dass diese Substanzen mithilfe von Enzymen abgebaut werden, die ursprünglich für den Abbau anderer Substrate vorhergesehen waren. Es muss also neben den organischen Spurenstoffen ein primäres Substrat vorhanden sein (SCHRADER, 2007). Dieser so genannte Kometabolismus beschreibt den teilweisen Abbau von Substraten. Nutzen die Bakterien die organischen Spurenstoffe vollständig als Energie- oder Kohlenstoffquelle und bauen sie dabei gänzlich ab, spricht man von einem Mischsubstratwachstum (TERNES in SCHRADER, 2007).

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Enzymreaktion ist ein Maß für die Enzymaktivität und somit für die Stoffwechselaktivität der Biomasse. Graphisch lässt sich die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Substratkonzentration in der Michaelis-Menten-Beziehung darstellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit (v) verhält sich zur Substratkonzentration (S) nicht linear. Lediglich im Bereich sehr niedriger

Konzentrationen folgt die Kinetik einem linearen oder annähernd linearen Anstieg. Mit steigender Konzentration an umzusetzendem Substrat nähert sich die (v) in einem hyperbolischen Kurvenverlauf asymptotisch einem Maximalwert (v_{max}) an. Aufgrund dieser Gesetzmäßigkeit kann für die maximale Reaktionsgeschwindigkeit keine zugehörige Substratkonzentration bestimmt werden. Als Maß für die Enzymaktivität wird deshalb die Substratkonzentration bei halbmaximaler Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Sie wird als Michaelis-Menten-Konstante K_m bezeichnet. K_m gibt an, *welche (S) vorliegen muss, damit die Hälfte aller vorliegenden Enzymmoleküle in einen Enzym-Substrat-Komplex überführt wird* (BANNWARTH et al., 2011).
Eine andere Darstellung der Kinetik von Enzymreaktionen ist die Monod-Beziehung. Anders als bei der Michaelis-Menten-Beziehung wird hier anstelle der Reaktionsgeschwindigkeit die Wachstumsrate gegen die Substratkonzentration aufgetragen. Beide Darstellungen veranschaulichen, dass unter optimalen Bedingungen jedes Enzym pro Zeiteinheit eine maximale Molekülzahl umsetzten kann. (MUDRACK und KUNST, 2003; BANNWARTH et al., 2011)

Die Vermehrung der Mikroorganismen und die Ausbildung einer diversen Biozönose sind des Weiteren vom ihnen dafür zur Verfügung stehenden Zeitraum abhängig. Dieser Zeitraum stellt ein wichtiges Kriterium für den biologischen Abbau dar. Er wird als Schlammalter (t_A oder SRT Sludge Retention Time) bezeichnet. Das Schlammalter beschreibt, wie lange eine Schlammflocke im Mittel im Belebungsbecken verweilt, bevor sie als Überschussschlamm aus dem System entfernt wird. Somit ist dieser Parameter maßgeblich für einen Abbau durch diese Organismen (GUJER, 1999). Für die Dimensionierung von Abwasserreinigungsanlagen stellt er eine wichtige Maßzahl dar. Ein hohes Schlammalter ermöglicht langsam wachsenden Bakterien (z. B. Nitrifikanten) sich zu vermehren und eine stabile Population auszubilden. Eine größere Biodiversität ermöglicht den Ablauf verschiedener Entfernungspfade (CLARA et al., 2005; GÖBEL in FORREZ et al., 2011).

Für die meisten Arzneimittelwirkstoffe kann ein erhöhter Abbau mit zunehmendem Schlammalter beobachtet werden (TERNES, 2006; CLARA, 2007; MIÈGE et al., 2009; MAJEWSKY et al., 2011).

Der biologische Abbau lässt sich durch eine Kinetik pseudo-erster Ordnung beschreiben (MAJEWSKY et al., 2011):

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_{biol} \times X_{bh} \times C_0 \qquad (1)$$

Die Abbaurate dC_t/dt (Konzentrationsänderung mit der Zeit) des Substrats ist proportional zur Konzentration der betrachteten Substanz in Lösung C_t (in $ng*L^{-1}$) zur Zeit (t) in Stunden (h). C_0 ist die Anfangskonzentration der Substanz, X_{bh} die Konzentration der aktiven, heterotrophen Biomasse (in $g*L^{-1}$). K_{biol} ist die Abbaukonstante in $L*gX_{bh}^{-1}*h^{-1}$ (SCHWARZENBACH et al. in TERNES, 2006)

$$k_{biol,\,T_{ref}} = k_{biol,\,T} * e^{K \times (T_{ref} - T)} \qquad (2)$$

Der Parameter k_{biol} beschreibt die Abbaugeschwindigkeit. Eine Beeinflussung durch die Temperatur wird in Gleichung 2 beschrieben.

K_{biol},T_{ref}	*Abbaukonstante bei Bezugstemperatur T*	$L*gSS^{-1}*d^{*-1}$
K_{biol},T	*Beobachtete Abbaukonstante bei T*	$L*gSS^{-1}*d^{*-1}$
K	*Temperaturkoeffizient, dimensionslos*	
T_{ref}	*Bezugstemperatur*	*°C*
T	*Gemessene Temperatur*	*°C*

JOSS et al. (2006) führen auf die Zulaufkonzentration bezogene Kriterien für nicht sorbierende Stoffe an:

K_{biol} <0,1 l*gSS^{-1}*d^{-1} kein bedeutender Abbau (< 20 %)
K_{biol} >10 l*gSS^{-1}*d^{-1} bedeutender Abbau (> 90 %)

Für Substanzen mit einer Abbaurate zwischen 0,1 und 10 l*gSS^{-1}*d^{-1} gilt teilweiser Abbau. In einer Studie wurden 35 Arzneiwirkstoffe hinsichtlich ihrer biologischen Abbaurate untersucht. Dabei konnte nur für 4 Substanzen ein Abbau von > 90 % festgestellt werden, während 17 Substanzen nur zu weniger als 50 % abgebaut wurden. (JOSS et al., 2006).

2.3.2 Sorptionsprozesse

Die Sorptionseigenschaften einer Substanz sind bedeutend im Hinblick auf die Abbaupfade in der Kläranlage sowie das Verhalten und den Verbleib in Boden und Sedimenten. Sorption ist ein stoffspezifischer physikalischer Prozess, der reversibler sein kann (Desorption). Das Sorptionsverhalten von Arzneimittelwirkstoffen kann mit den Koeffizienten K_d , K_{OC} und K_{OW} charakterisiert werden, die im Folgenden dargestellt werden.

Der Verteilungskoeffizient K_d wir in l/g angegeben. Er eignet sich zur Beschreibung des Verhältnisses zwischen der Konzentration einer Substanz in der Wasserphase und der Feststoffphase (z.B. Primär- oder Sekundärschlamm, Bodenmatrix). Er repräsentiert eine Summe von Sorptionsvorgängen, wie Adsorption (Anreicherung an der Oberfläche eines Feststoffes) und Absorption (Anreicherung im Inneren eines Feststoffes) an organischem Material (K_{OM}), Interaktion mit Mineralien, Bindung an verschiedenen Oberflächen und die Interaktion zwischen ionischer Biomasse und Feststoffen (SCHEYTT et al., 2005). Nach TERNES et al. (2004) wird der K_d definiert:

$$K_d = \frac{C_S}{SS \times C_{aq}} \qquad (3)$$

C_S	*Konzentration der sorbierten Substanz*	$g*L^{-1}$
C_{aq}	*Konzentration der Substanz in Lösung*	$g*L^{-1}$
SS	*Konzentration der suspendierten Stoffe*	$g*L^{-1}$

Für den Wirkungsgrad der Entfernung einer Substanz durch Sorption ($\eta_{Sorption}$) ist die Schlammproduktion (SP in kg TS pro m^3 behandeltes Abwasser) ausschlaggebend.
Für $\eta_{Sorption}$ gilt (TERNES et al., 2004 in SCHRADER, 2007):

$$\eta_{Sorption} = \frac{1}{(1 + K_d \times SP)} \quad (4)$$

Die experimentelle Ermittlung des K_d ist mit aufwendigen Schlammbeprobungen verbunden. In der Literatur wird deshalb der K_d oftmals über den K_{OW} bestimmt. Dieser beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Stoffes in n-Oktanol und der Konzentration in Wasser im Gleichgewicht der beiden Phasen. Er ist ein Maß für die Hydrophobie (bzw. Fettlöslichkeit) einer Substanz. ROGERS (1996, in CLARA, 2007) gibt das Adsorptionspotential einer Substanz in Abhängigkeit des $\log K_{OW}$ an:

Geringes Adsorptionspotential	$\log K_{OW} < 2,5$
Mittleres Adsorptionspotential	$\log K_{OW} > 2,5$ und $< 4,0$
Hohes Adsorptionspotential	$\log K_{OW} > 4,0$

Die Eigenschaft der Fettlöslichkeit ist für Pharmazeutika nicht charakteristisch, da diese mehrheitlich polar und wasserlöslich sind (YAMAMOTO, 2009). Die Sorptionsstärke steigt mit abnehmender Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Polarität, sowie mit zunehmendem Molekulargewicht (CLARA, 2007).
Ein weiterer Adsorptionskennwert ist der auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{OC}) bezogene Adsorptionskoeffizient K_{OC} (TOLLS, 2001).

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad (5)$$

JOSS et al. (2004) beschreiben die sorbierte Fracht für Stoffe mit einem K_d <0,5L*gSS-1 zu weniger als 20 % der Gesamtentfernung als vernachlässigbar klein. Dies gilt für die meisten Arzneimittelwirkstoffe. Hingegen scheint für Duftstoffe, die im Gegensatz zu Pharmaka nicht auf Wasserlöslichkeit ausgerichtet werden, die Elimination durch Sorption eher von Bedeutung zu sein. Untersucht wurden die Moschusverbindungen Galaxolid und Tonalid, die im Batchversuch K_d -Werte von ca. 2 $L*g^{-1}$ und in einer Festbettanlage eine maximale Sorption von K_d 10 bzw. 16 $L*g^{-1}$ (Galaxolid bzw. Tonalid) erreichten. Ab einem K_d von >1L*gSS-1 kann von einem starken Adsorptionspotential ausgegangen werden (TERNES, 2006).

Informationen zur Bioakkumulation finden sich in Kapitel 2.5.2.

2.3.3 Verflüchtigung (Strippung)

Bei der Verflüchtigung treten gelöste Stoffe aus der flüssigen (Wasser-) Phase in die Gasphase (Atmosphäre) über. In der Abwasserreinigung wird dieser Vorgang durch Einbringung von Luft in die Belebungsbecken verstärkt, da die Menge, die mit der Luft aus der Wasserphase austritt von der Luftmenge, die mit dem Abwasser in Kontakt tritt, abhängig ist (TERNES, 2006). Dieser Entfernungspfad ist für unpolare Stoffe mit einem geringen Molekulargewicht, geringem Dampfdruck sowie geringer Wasserlöslichkeit von Bedeutung (SCHRADER, 2007). Gegenteilige Charakteristika weisen jedoch die meisten Pharmaka auf.
Der Austausch eines gelösten Spurenstoffes oder Gases zwischen der Wasser- und der Gasphase kann durch das Henry-Dalton-Gesetz beschrieben werden. Durch den Henry-Koeffizienten (K_H, dimensionslos) ausgedrückt lautet es (TERNES, 2006):

$$K_H = \frac{C_{air}}{S} = \frac{MWG \times p_p}{S \times R \times T} \qquad (6)$$

C_{air}	*Konzentration der betrachteten Substanz in der Luft*	$\mu g*L^{-1}m^{-3}air$
S	*Gelöste Konzentration der betrachteten Substanz*	$\mu g*L^{-1}m^{-3}$
MWG	*Molekulargewicht*	$\mu g*Mol^{-1}$
P_p	*Partialdruck in der Luft*	*Pa*
R	*Gaskonstante; 8.314*	$J*Mol^{-1}*K^{-1}$
T	*Temperatur*	*K*

Bei Substanzen mit einem K_H $<3*10^{-3}$ spielt die Strippung keine bedeutende Rolle. Die meisten Pharmaka weisen einen K_H von $<10^{-5}$ auf, da sie im Allgemeinen hydrophil sind (TERNES, 2006). Rogers (1996) führt als Kriterium folgenden Zusammenhang an:

Hohes Verflüchtigungspotential	$K_H > 10$ und $K_H / K_{OW} > 10^{-4}$
Geringes Verflüchtigungspotential	$K_H < 10$ und $K_H / K_{OW} < 10^{-9}$

Umso größer der K_{OW}-Wert ist, umso ausgeprägter ist das Adsorptionspotential eines Stoffes. Bei solchen Stoffen ist daher nicht mit einer gasförmigen Emission in die Luft zu rechnen. Arzneimittelwirkstoffe weisen mehrheitlich gute Löslichkeiten in Wasser auf. Aus diesem Grund ist die Strippung über die Gasphase für die meisten Pharmaka kein bedeutender Entfernungspfad (POSEIDON, 2006).

2.3.4 Photolyse

Die oxidative Wirkung von UV(Ultraviolett)-Licht wird zu Desinfektionszwecken im Trinkwasserbereich schon lange eingesetzt. In Kläranlagen spielt die Photolyse keine besondere Rolle. Gelangen organische Spurenstoffe aber in Oberflächengewässer, kann dort ein weitergehender Abbau durch die Einwirkung des Sonnenlichts stattfinden. Für einige Substanzen ist der photolytische Abbau ein weiterer Entfernungspfad aus dem Wasser. Dies gilt beispielsweise für Antibiotika (z.B. Quinolone, Tetrazykline) (KÜMMERER, 2008).
BUSER et al. (in HEBERER, 2002) bestätigten einen signifikanten Abbau von Diclofenac in schweizer Oberflächengewässern durch Labortests. Weitere photolabile Verbindungen konnten von YAMAMOTO et al. (2009) identifiziert werden. Für sie betrug die Halbwertszeit < 24 Stunden (Propranolol, Indomethacin und Ifenprodil). Als photostabil hingegen bezeichnen die Autoren die Wirkstoffe Ibuprofen und Mefenaminsäure. Für sie konnte bei einer Halbwertszeit von > 72 Stunden kein bedeutender Abbau durch Sonnenlicht festgestellt werden (YAMAMOTO et al., 2009).
Für Carbamazepin finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. YAMAMOTO et al. (2009) konnten in zwei Testreihen Halbwertszeiten von 84 bzw. 2.100 Stunden beobachten. In den Untersuchungen von ANDREOZZI et al. (2002) erwies sich das Antiepileptikum als durch Sonnenlicht abbaubar. Die Autoren ermittelten eine Halbwertszeit von 121,6 Stunden. Zum Vergleich wurde das Verhalten ohne Einstrahlung von Licht untersucht. Dabei ergab sich, dass ohne Einstrahlung kein Abbau des Wirkstoffes festgestellt werden konnte.
Der photolytische Abbau wird einerseits durch die Strahlungsintensität und Fluenz (Raumbestrahlung pro Fläche) bestimmt. In natürlichen Gewässern ist eine Beeinflussung aufgrund der Jahreszeit, des Breitengrades und vor allem durch die Anwesenheit von Verbindungen wie Huminstoffen auf der anderen Seite bedeutend. Huminsäuren können bei der Photolyse inhibierend wirken, während Nitrit oftmals beschleunigend wirkt (SCHNEIDER, 2007). Andererseits sind Struktureigenschaften und besonders die Lichtabsorption der abzubauenden Wirkstoffe bedeutend.

2.4 Verfahren in der Abwasserreinigung

Der Verfahrenstyp einer Abwasserreinigungsanlage nimmt wesentlichen Einfluss auf die Entfernung von Spurenstoffen aus dem Abwasser. Biologische Reinigungsverfahren und unter ihnen das Belebtschlammverfahren mit Kohlen (C)- und Stickstoffentfernung (N), sind konventionelle Verfahren. Sie sind Stand der Technik und in der Europäischen Union die meist verbreiteten Verfahren.
Bei stickstoffentfernenden Anlagen nach dem Stand der Technik können für einige pharmazeutische Substanzen sehr hohe Abbauraten erzielt werden (60 bis > 90 %). Im Allgemeinen weisen N-entfernende Anlagen eine höhere Abbaueffizienz auf, als nur C-

abbauende. Viele Untersuchungen konnten dies belegen (z.B. SUAREZ et al., 2010). Maßgebliche Parameter hierfür sind das Schlammalter sowie eine dadurch ermöglichte Diversität der Biomasse (Vgl. 2.3.1).
SUAREZ et al. (2010) untersuchten auch die Verfahrensstufen Nitrifikation und Denitrifikation auf unterschiedliche Abbauraten, wobei in der anoxischen Stufe weitaus geringere Abbauraten von Arzneimittelwirkstoffen erzielt wurden (<40 % Abbau).

Folgende Verfahren für eine weitergehende Abwasserreinigung werden in diesem Kapitel beschrieben:

- Membranfiltration
- Oxidation
- Adsorption

Unter den Verfahren der ***Membranfiltrationstechnik*** (siehe Abbildung 2) sind die Nanofiltration (NF) und die Umkehrosmose (RO – Reverse Osmosis) bedeutend für die Entfernung von Spurenstoffen. Da Filter eine mechanische Barriere für Partikel darstellen, ist die Porengröße der Membran entscheidend für die Effizienz der zu entfernenden Stoffgruppe. Grundsätzlich kann zwischen Porenmembranen und Lösungs-Diffusionsmembranen unterschieden werden. Zu den Porenmembranen zählen die Mikro- (MF) und die Ultrafiltration (UF), welche keinen bedeutenden Rückhalt von organischen Spurenstoffe bewirken. In Belebungsbecken eingetauchte UF- und MF-Membranen werden als Membranbelebungsverfahren (oder auch MBR Membranbioreaktor) bezeichnet. GÖBEL et al. (2005) verglichen die Effizienz von Belebtschlammverfahren und Membranbelebungsverfahren. Für die 18 untersuchten Arzneiwirkstoffe konnten bei gleichem Schlammalter vergleichbare Entfernungsraten beobachtet werden (GÖBEL et al. in TERNES, 2006). MIÈGE et al. (2009) fanden in mehreren Untersuchungen eine signifikant höhere Entfernung im MBR für drei Substanzen bestätigt (Roxithromycin und 2 Moschusverbindungen). In beiden Verfahrensweisen waren Diclofenac, Sulfamethoxazol, Diazepam, Trimethoprim und Carbamazepin schwer abbaubar (TERNES, 2006).

RO und NF sind dichte Membranen ohne Poren und gehören zu den Lösungs-Diffusionsmembranen. Selbst Spurenstoffe mit einer Partikelgröße von bis zu 0,1 nm können vom Wasserstrom getrennt werden. PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products) haben eine Partikelgröße von etwa bis zu 0,001 µm. Für diese Verfahren werden sehr hohe Betriebsdrücke benötigt, die folglich einen hohen Energiebedarf verursachen. Ihre Einsatzfelder sind deshalb fast ausschließlich in der Vollentsalzung und Reinwassergewinnung zu Trinkwasserzwecken angesiedelt.

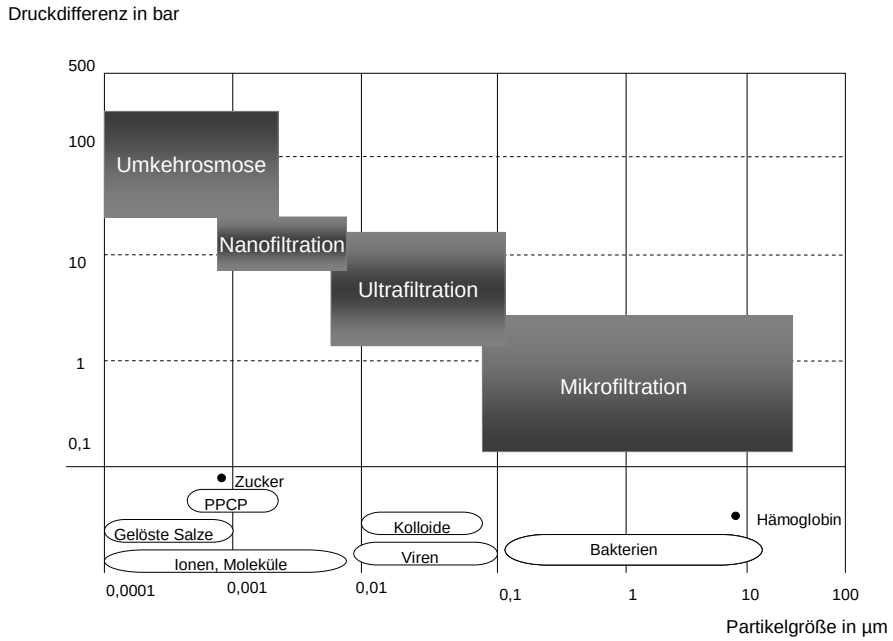


Abbildung 2 Abgrenzung verschiedener Membranverfahren hinsichtlich der trennbaren Wasserinhaltstoffe und Druckbereiche (nach KRAMPE in SCHRADER, 2007)

Zur weitergehenden Abwasserreinigung finden die Oxidationsverfahren sowie Adsorptionsverfahren Anwendung.

Oxidationsverfahren sind chemische Verfahren, deren Ziel die weitergehende Reinigung vor allem hinsichtlich von Spurenstoffen und hygienischer Eigenschaften eines Wasserstroms ist. Sie finden in der Trinkwasseraufbereitung sowie in der Abwasserreinigung Einsatz. Durch die Anwendung von Oxidationsmitteln, die oft zu Desinfektionszwecken eingesetzt werden, können organische und anorganische Spurenstoffe umgewandelt werden

Bei der ***Ozonung*** wird Ozon (O_3) als Oxidationsmittel eingesetzt. Aufgrund seines starken Oxidationspotentials eignet es sich sehr gut zur Entkeimung sowie Geruchsstoff- und Geschmackstoffentfernung von Trinkwasser (SCHRADER, 2007). Auch als nachgeschaltete Behandlungsstufe zur Entfernung von Spurenstoffen aus dem Abwasser ist die Ozonung effizient. HUBER et al. (2005) konnten in einer Pilotanlage Entfernungsgrade von 90 - 99 % für 11 ausgewählte PPCP erzielen. Die hierfür nötige Ozon-Konzentration betrug 2-5 mgO_3/L (BROSÉUS et al., 2009)

Eine an die ARA Regendsdorf (CH) in einem Pilotversuch angeschlossene Ozonstufe erzielte ebenfalls gute Entfernungsgrade für organische Spurenstoffe. Die Ozonung (0.62 ± 0.05 gO_3/gDOC) führte zu einer signifikanten Abnahme der Anzahl bestimmbarer Substanzen über 15 ng/L (von 53 auf 16). Auch Konzentrationen persistenter Stoffe wurden deutlich verringert. Carbamazepin konnte in der Ozonung zu 100 %, das Röntgenkontrastmittel Iopromid zu 24 ± 9 % eliminiert werden. (EAWAG, 2009) Darüber hinaus konnte für einige Substanzen eine bedeutende Reduktion der pharmakologischen

Aktivität und Toxizität bestätigt werden (17α-Ethinylestradiol, Carbamazepin, Sulfonamide, Markolide) (TERNES, 2006).

Biologisch gereinigtes Abwasser hat einen CSB zwischen ca. 15 und 50 mg CSB/l. Dieser Wert liegt weitaus über den Oxidationsäquivalenten, die für die Oxidation von PPCP benötigt werden. Dies führt dazu, dass Stoffe, die primär nicht Ziel der Ozonung sind, oxidiert werden. Dadurch entstehen aus hochmolekularen Verbindungen niedermolekulare Produkte, die biologisch gut abbaubar sind. Dies ist daran zu erkennen, dass die Ablaufkonzentrationen von Ozon und BSB_5 höher sind, als von nicht ozoniertem Wasser.

OH-Radikale sind weniger selektiv als Ozon und demnach reaktionsfreudiger. Fungieren sie als Oxidationsmittel, entsteht eine Vielzahl an Reaktionsprodukten, die weitgehend unbekannt sind (TERNES, 2006). Die Produkte dieser unvollständigen chemischen Oxidation erhöhen die Verfügbarkeit der biologisch abbaubaren Fraktion. Eine nachgeschaltete Filtration (Sandfilter, Bodenpassage) ist daher zu empfehlen.
Weitere Oxidationsmittel, die vor allem in Kombination Anwendung finden, sind O_3/H_2O_2 (Wasserstoffperoxid), UV/H_2O_2 oder Fe^{2+}/H_2O_2. Sie werden unter dem Begriff ***Advanced Oxidation Processes*** (AOP) zusammengefasst. Ziel ist die Bildung von OH-Radikalen, die zu den stärksten Oxidationsmitteln zählen (SCHRADER, 2007). Die Effizienz der Oxidation wird durch die unspezifische Reaktion der OH-Radikale beeinflusst. Wie bei der Ozonung kann nur ein Teil der zu eliminierenden Verbindungen oxidiert werden und ein Großteil der Oxidationsäquivalente wird durch die Restbelastung des behandelten Abwassers „verbraucht“. Ein unerwünschtes anorganisches Nebenprodukt ist Bromat. Eine steigende Konzentration an OH-Radikalen führt zu einer verstärkten Bildung von anorganischen Nebenprodukten (BUFFLE et al. in TERNES 2006).

Die Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid hat eine ähnliche Wirkung, wie die Anwendung von Ozon alleine. Die Verfahrensvarianten O_3/H_2O_2 und UV/H_2O_2 sind bezüglich der Elimination von PPCP vergleichbar. (TERNES, 2006)

Die Adsorption an ***Aktivkohle*** ist ein physikalischer Prozess, der eine weitergehende Entfernung von gelösten organischen schwer abbaubaren Stoffen aus dem Wasser ermöglicht. Aktivkohle zeichnet sich durch ihre sehr große (innere) spezifische Oberfläche aus (600-1.600 m^2/g) (NICOLET-MISSLBECK in SCHRADER, 2007). Sie kann in Form von Pulveraktivkohle oder granulierter Aktivkohle angewendet werden. Pulveraktivkohle kann dem Abwasser direkt zugegeben werden, wodurch auch die Dosis gut steuerbar ist. Granulierte Aktivkohle wird in Festbettadsorbern eingesetzt.
Die unpolare Oberfläche der Aktivkohle eignet sich vor allem zur Sorption von hydrophoben Stoffen. Ionische, polare gut wasserlösliche Substanzen sind weniger adsorbierbar. Neben substanzspezifischen Eigenschaften wie Molekulargewicht und –struktur, Löslichkeit, Ionisation und Polarität, die die Sorptionseigenschaften bestimmen, spielen vor allem die Prozessparameter pH-Wert und Temperatur bei der Adsorption eine wesentliche Rolle (PÖPEL in SCHRADER, 2007). Die beladenen Aktivkohlefilter können thermisch entsorgt oder reaktiviert werden. (TERNES, 2006)

2.5 Mögliche Auswirkungen auf die Umwelt

Im Folgenden werden die Stoffkriterien Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität (PBT) beschrieben, die laut EU-Wasserrahmenrichtlinie WRRL (siehe Kap. 2.7.1) unter anderem gefährliche Stoffe definieren.

Im Rahmen dieser Arbeit kann nicht tiefer auf die Thematik Ökotoxizität eingegangen werden. Die Publikation von FENT et al. (2006) bietet einen guten Überblick zu diesem Thema.

2.5.1 Persistenz (P)

Persistente Stoffe weisen eine hohe strukturelle Stabilität gegenüber Abbauprozessen in der Umwelt auf. Dies gilt sowohl für den mikrobiellen Abbau (siehe 2.3.1), als auch für chemisch-physikalische Prozesse, wie die Hydrolyse oder Photolyse. Ursachen können physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Molekülgröße und Struktur, oder biologische Merkmale, wie das Fehlen entsprechender Enzyme für einen mikrobiellen Abbau sein. Auch toxische Eigenschaften einer Substanz können ausschlaggebend für das Ausbleiben eines Abbaus durch Organismen sein.

Da persistente Verbindungen in der Umwelt verweilen, können sie dort über weite Strecken verlagert werden und sich über die Zeit in verschiedenen Kompartimenten anreichern. Solch akkumulierte Verbindungen können toxisch für Organismen sein. Zu einer Anreicherung und Verteilung im Körper, man spricht von Bioakkumulation, kann es vor allem an lipophilen Verbindungen kommen, da diese die Zellmembran überwinden können. (GARTISER et al., 2011)

2.5.2 Bioakkumulation (B)

Bei der Aufnahme einer Substanz durch den Organismus muss unterschieden werden zwischen der Aufnahme über die Nahrung (Biomagnifikation) und der direkten Aufnahme aus der abiotischen Umgebung (Biokonzentration) (SCHLECHTRIEM et al., 2011).

Die Fähigkeit einer Substanz, sich im Körper eines Organismus anzureichern (Bioakkumulation) kann durch den n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} ausgedrückt werden (siehe Kap. 2.3.2). Bioakkumulierende Substanzen haben eine hohe Affinität, sich an Lipiden/Körperfett oder Blutproteinen anzureichern. *Solche Substanzen könnten ein zusätzliches Risiko für solche Organismen darstellen, die am Ende der Nahrungskette stehen* (APEL und KOSCHORREK, 2005).

Neben physikalisch-chemischen Eigenschaften ist die Abschätzung über den im Tierversuch experimentell bestimmten Biokonzentrationsfaktors (BCF) aussagekräftiger. Dieser gibt das Verhältnis der Konzentration einer Substanz im Organismus zur Konzentration im Wasser an (bei aquatischen Organismen). (SCHLECHTRIEM et al., 2011)

Es gibt nach derzeitigem Wissensstand keine Hinweise auf Bioakkumulation von Arzneimittelwirkstoffen (FENT et al., 2006; KÜMMERER, 2008). Als vorwiegend polare Substanzen haben sie keine hohe Affinität zu Lipiden.
Allerdings wurden einige Ausnahmen in der Literatur berichtet. Es handelt sich unter anderem um das analgetische, antiinflamatorische Diclofenac. Hier wird auf FENT et al. (2006) sowie SCHWAIGER et al. (2004) verweisen.

2.5.3 Toxizität (T)

Zur Beurteilung möglicher toxischer Effekte durch Arzneimittelrückstände in den Kompartimenten Wasser und Boden müssen Wirkungsanalysen durchgeführt werden. Ziel dabei ist, die Umweltkonzentration festzustellen, unterhalb welcher keine nachteiligen Wirkungen auf die im jeweiligen Kompartiment lebenden Organismen erwartet werden können. Dies wird durch den PNEC- Wert (Predicted NO Effect Concentration) ausgedrückt. Er wird aus der Division eines Wirkungswertes (NOEC, EC, LC; siehe 2.7.4) durch einen Extrapolationsfaktor (Sicherheitsfaktor bzw. Assessment Factor) ermittelt. Der Extrapolationsfaktor gibt die Differenz *zwischen den für eine begrenzte Zahl von Spezies aus Laborversuchen abgeleiteten Wirkungswerten und dem PNEC-Wert für den Umweltbereich wieder* (REACH, 2011). Die Wirkungswerte werden mittels Toxizitätsdaten ermittelt.

Wichtig ist die Unterscheidung von Kurzzeit- (akut) und Langzeittoxizitätstests (chronisch). Die dabei meist verwendeten Endpunkte sind Mortalität, Reproduktionsfähigkeit und Immobilität. Toxizitätsdaten sind von Wasserorganismen über die drei trophischen Ebenen Pflanze (Alge), Wirbellose (Daphnie) und Wirbeltiere (Fisch) zu berücksichtigen.
Die wichtigsten Werte zur Charakterisierung der akuten Toxizität sind der EC (z. B. EC_{50}: Effect Concentration bei 50 % der Organismen) und der LC (Lethal Concentration). Die Langzeittoxizität kann mittels NOEC (No Observed Effect Concentration) und LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) beschrieben werden.

Langzeittoxizitätsdaten sowie die Untersuchung unterschiedlicher Lebensstadien einer Spezies sind für viele Stoffe nur unzureichend vorhanden (FENT et al., 2006). Untersuchte Organismen sind weitgehend die von internationalen Richtlinien und Empfehlungen (z. B. ISO, OECD) vorgeschlagenen. Eine Reihe weiterer Faktoren unterstreichen die Komplexität der Risikobeurteilung von Arzneimitteln. Die wichtigsten zu erwähnenden sind die ungenügende Kenntnis ihrer Wirkungsweisen vor allem in Hinblick auf niedere Organismen. Bezüglich der Wirkungsanalysen stehen viele Metabolite und Transformationsprodukte, wie Photolyseprodukte noch im Schatten ihrer Ausgangssubstanzen. Die Einflüsse von Umweltbedingungen im Gewässer, wie z. B. des pH-Wertes sind nicht ausreichend untersucht. (FENT et al., 2006) Auch die akkumulative Wirkung von Stoffgruppen (beispielsweise endokrin wirksamer Substanzen) sowie die Toxizität von Mischungen bedürfen weiterer Untersuchungen. (FENT et al., 2006; ARCEM, 2003)

Im Allgemeinen ist zu sagen, dass nach derzeitigem Wissensstand keine akut toxischen Wirkungen von Arzneimitteln auf Organismen festzustellen sind. Die akute Toxizität liegt weit über den gemessenen (MEC-Wert: Measured Environmental Concentration) und den theoretisch berechneten Umweltkonzentrationen (PEC-Wert: Predicted Environmentak Conc. = abgeschätzte, erwartete Umweltkonzentration.). Akute Effektkonzentrationen sind um den Faktor 10^3 bis 10^7 Mal höher, als gemessene Rückstände in der aquatischen Umwelt. Die EC_{50}- und LC_{50}-Konzentrationen von 24 untersuchten Arzneimittelwirkstoffen für verschiedene aquatische Organismen liegen im Bereich von 0,1 mg/l bis 1.000 mg/l, wobei sich für die Mehrheit dieser Stoffe die akuten Effektkonzentrationen zwischen 10 mg/l und 1.000 mg/l bewegen. (FENT et al., 2006).

In einer 2011 vom deutschen Umweltbundesamt veröffentlichten Studie konnte für 19 Arzneiwirkstoffe mit sehr guter bis ausreichender ökotoxikologischer Datenlage (Langzeit-toxizitätstests) ein MEC/PNEC von ≥ 1 ermittelt werden (darunter 12 Antibiotika, 2 Östrogene, 2 Anlgetika, 1 Betablocker, 1 Antiepileptikum und 1 Antikonvulsium) (BERGMANN et al., 2011). Das bedeutet, dass von diesen Stoffen ein Umweltrisiko ausgehen kann.

Indikationsgruppen, die hinsichtlich ihrer Verbreitung in der aquatischen Umwelt, sowie ihrer möglichen Umweltwirkungen im Blickfeld der Forschung stehen sind Zytostatika (Mittel zur Behandlung von Krebs) und Antiinfektiva. Hormonell wirksame Stoffe wirken bereits im Nanogramm-Bereich auf aquatische Organismen; in diesen Konzentrationen konnten sie in Kläranlagenabläufen und Gewässern bestimmt werden. Östrogene („verweiblichende“) Wirkung auf Fische in der Schwechat konnten bereits nachgewiesen werden (ARCEM, 2003). Zytostatika sind sehr reaktionsfreudige Verbindungen mit teilweise gentoxischer Wirkung. Antiinfektiva, zu denen auch Antibiotika zählen, können nachteilige Auswirkungen auf Mikroorganismen in Wasser und Boden haben. Des Weiteren konnte die Resistenzenbildung von Mikroorganismen als potentielles Problem identifiziert werden. (TERNES, 2006)

2.6 Vorkommen

Die Seiten 23 bis 26 geben einen tabellarischen Überblick über in verschiedenen Umweltkompartimenten vorgefundene Arzneimittelrückstände. Dies sind gemessene Konzentrationen im Kläranlagenzu- und –ablauf, sowie im Trinkwasser und in Oberflächengewässern aus der Literatur. Des Weiteren sind im Klärschlamm, Sediment und im Boden vorgefundene Arzneimittelrückstände aufgelistet.

Tabelle 3 Arzneimittelwirkstoffkonzentrationen in der Umwelt; a…Mittelwert; b…Maximalwert; *…Metabolit; **… µg/kg; [1]…SANTOS et al., 2009; [2]… HEBERER, 2002; [3]…TERNES, 2006; [4]...CLARA et al., 2013

Wirkstoff	CAS-Nummer	Land	NG (BG) ng/L	Gemessene Umweltkonzentration in ng/L					µg/kg TS			Referenz
				KA-Zulauf	KA-Ablauf	Oberflächen-wasser	Grund-wasser	Trink-wasser	Sediment	Boden	Klärschlamm	
Antibiotika												
Ciprofloxacin	85721-33-1	Portugal	(25)	418,8-667,1	100,8-309,2							Seifrtová et al. (2008)[1]
		Portugal	25			79,6-119,2						Pena et al. (2007)[1]
		USA	20,9**								6858a/10800b	McClellan und Halden (2010)
Clarithromycin	81103-11-9	Taiwan		59-1433	12-232							Lin et al. (2009)[1]
		Italien	0,3			0,49-20,30						Calamari et al. (2003)[1]
		USA	5,6**								66,2a/94,6b	McClellan und Halden (2010)
Erythromycin	114-07-8	Italien	0,3			1,40-15,90						Calamari et al. (2003)[1]
		Deutschland									36b	Gartiser et al. (2011)
		Deutschland		189a	252a							Roig et al. (2010)
		Schweiz		70a	68a							Roig et al. (2010)
		Österreich							6,3b			Scharf et al. (2004)
Erythromycin-H2O*		Deutschland			140a/6.000b	1a/460b						BLAC (2003)[3]
		USA	1,6**								81,5a/183b	McClellan und Halden (2010)
Sulfamethoxazol	723-46-6	Deutschland			120a/4.700b	13a/377b						BLAC (2003)[3]
		Deutschland		742a	307a							Roig et al. (2010)
		Frankreich		225a	206a							Roig et al. (2010)
		Italien	9			402		13-80				Perret et al. (2006)[1]
		Deutschland									68b	Gartiser et al. (2011)
Roxithromycin	80214-83-1	Deutschland			40a/1.700b	<BGa/60b						BLAC (2003)[3]
		Österreich		187a	98b							Roig et al. (2010)
		Deutschland		163a	101a							Roig et al. (2010)
		Schweiz		20a	11a							Roig et al. (2010)
		Deutschland									85b	Gartiser et al. (2011)
Trimethoprim	738-70-5	Serbien	0,34			25	100					Grujic et al. (2009)[1]
		Korea	10	<10-496	<10-174	<10-26						Choi et al. (2008)[1]
		Deutschland								100b	41b	Gartiser et al. (2011)
		USA	10,6**								26a/60,5b	McClellan und Halden (2010)
Analgetika												
Diclofenac	15307-79-6	Schweiz	6	1300-2900	1300-2400							Tauxe-Wuersch et al. (2005)[1]
		Deutschland				30[a]/470[b]						BLAC (2003)[3]
		Brasilien	10			20-60		<10-50				Stumpf et al. (1999)[1]
		Deutschland	29				590					Sacher et al. (2001)[1]
		Deutschland									212b	Gartiser et al. (2011)
Ibuprofen	15687-27-1	Deutschland			430a/3.700b	<BGa/92b						BLAC (2003)[3]
		Schweiz	8	1750-4500	100-1200							Tauxe-Wuersch et al. (2005)[1]

Fortsetzung Tabelle 3 Arzneimittelwirkstoffkonzentrationen in der Umwelt; a…Mittelwert; b…Maximalwert; *…Metabolit; **… µg/kg; [1]…SANTOS et al., 2009; [2]… HEBERER, 2002; [3]…TERNES, 2006; [4]...CLARA et al., 2013

Wirkstoff	CAS-Nummer	Land	NG (BG) ng/L	Gemessene Umweltkonzentration in ng/L					µg/kg TM			Referenz
				KA-Zulauf	KA-Ablauf	Oberflächen-wasser	Grund-wasser	Trink-wasser	Sediment	Boden	Klärschlamm	
Analgetika												
Diclofenac	15307-79-6	Schweiz	6	1300-2900	1300-2400							Tauxe-Wuersch et al. (2005)[1]
		Deutschland				30[a]/470[b]						BLAC (2003)[3]
		Brasilien	10			20-60		<10-50				Stumpf et al. (1999)[1]
		Deutschland	29				590					Sacher et al. (2001)[1]
		Deutschland									212b	Gartiser et al. (2011)
Ibuprofen	15687-27-1	Deutschland			430a/3.700b	<BGa/92b						BLAC (2003)[3]
		Schweiz	8	1750-4500	100-1200							Tauxe-Wuersch et al. (2005)[1]
		Rumänien	(30)			<30-115,2						Moldovan et al. (2006)[1]
		USA	18				3110					Barnes et al. (2008)[1]
		Brasilien	10			<NG		<NG				Stumpf et al. (1999)1
		Deutschland									29b	Gartiser et al. (2011)
		USA	122**								246a/359b	McClellan und Halden (2010)
Paracetamol	103-90-2	Spanien	32	29.000-246.000	<32-4300							Gómez et al. (2007)1
		USA	9				380					Barnes et al. (2008)1
Acetylsalizylsäure	50-78-2	Japan	(10)	470-19.400	38,0-111							Nakada et al. (2006)[1]
		Deutschland			220[a]	<NG						Ternes (1998)[2]
Salizylsäure	69-72-7	Kanada	10	2820-12.700	10-320	130,4-371,5						Lee et al. (2005)[1]
		Kanada			3600[a]/59600[b]							Metcalfe et al. (2004)[3]
		Deutschland		340[a]	40[a]							Heberer (2002)
Ketoprofen	22071-15-4	Kanada	10	60-150	40-90							Lee et al. (2005)[1]
		Slovenien	26					<26				Hernando et al. (2006)1
		Deutschland	26			<26						Hernando et al. (2006)1
		Deutschland									14b	Gartiser et al. (2011)
Naproxen	22204-53-1	Deutschland			70a/940b	<BGa/110b						BLAC (2003)[3]
		Brasilien	10			<10-50		<10-30				Stumpf et al. (1999)1
		USA	24,3**								119a/273b	McClellan und Halden (2010)
		Deutschland									18b	Gartiser et al. (2011)
Phenazon	60-80-0	Deutschland		171a/450b	88a/900b							Roig et al. (2010)

Fortsetzung Tabelle 3 Arzneimittelwirkstoffkonzentrationen in der Umwelt; a…Mittelwert; b…Maximalwert; *…Metabolit; **… µg/kg; [1]…SANTOS et al., 2009; [2]… HEBERER, 2002; [3]…TERNES, 2006; [4]...CLARA et al., 2013

Wirkstoff	**CAS-Nummer**	**Land**	**NG (BG) ng/L**	**Gemessene Umweltkonzentration in ng/L**					**µg/kg TM**			**Referenz**
				KA-Zulauf	KA-Ablauf	Oberflächen-wasser	Grund-wasser	Trink-wasser	Sediment	Boden	Klärschlamm	
Betablocker												
Atenolol	29122-68-7	Finnland	11,8	510-800	40-440	<11,8-25						Vieno et al. (2006)1
		USA	0,25					0,47				
		Deutschland									28b	Gartiser et al. (2011)
		Österreich									4,3-9,0a	Jelic et al. (2011)4
Bisoprolol	66722-44-9	Deutschland	74	74a/500b	73a/2.000b	0a/2.900b						Roig et al. (2010)
Sotalol	959-24-0	Finnland	3,9	640-830	160-300	<3,9-52						Vieno et al. (2006)1
		Deutschland	8				560					Sacher et al. (2001)1
		Deutschland									40b	Gartiser et al. (2011)
		Österreich									9,3-12a	Jelic et al. (2011)4
Metoprolol	83-43-2	Finnland	3,8	980-1350	910-1070	<3,8-116						Vieno et al. (2006)1
		Österreich									52a	Clara et al. (2012)4
Propranolol	525-66-6	Großbritannien	10	60-119	195-373	35-107						Roberts et al. (2006)1
Lipidsenker												
Bezafibrat	41859-67-0	Brasilien	25			<25		<25				Stumpf et al. (1999)1
		Deutschland									640b	Gartiser et al. (2011)
		Österreich		3.526a/9.430b	50a/130b	8a/20b						Roig et al. (2010)
		Österreich									130a	Clara et al. (2012)4
Clofibrinsäure*	882-09-7	Brasilien	10			<10-30		<10-20				Stumpf et al. (1999)1
		Deutschland	(2)				2-40					Reddersen et al. (2002)1
		Deutschland									4b	Gartiser et al. (2011)
Gemfibrozil	25812-30-0	Kanada	10	120-36.530	80-2090							Lee et al. (2005)1
		Deutschland			120a/730b	<BGa/45b						BLAC (2003)3
		USA	12,2**								152a/159b	McClellan und Halden (2010)
Antiepileptika												
Carbamazepin	298-46-4	Finnland	1,4	290-400	380-470	<1,4-66						Vieno et al. (2006)1
		Schweden		1680	1180	<1-500						Bendz et al. (2005)1
		Deutschland	32				900					Sacher et al. (2001)1
		USA	0,5					6,8				Benotti et al. (2009)[1]
		USA	5,6**								163a/238b	McClellan und Halden (2010)

Fortsetzung Tabelle 3 Arzneimittelwirkstoffkonzentrationen in der Umwelt; a…Mittelwert; b…Maximalwert; *…Metabolit; **… µg/kg; [1]…SANTOS et al., 2009; [2]… HEBERER, 2002; [3]…TERNES, 2006; [4]...CLARA et al., 2013

Wirkstoff	CAS-Nummer	Land	NG (BG) ng/L	Gemessene Umweltkonzentration in ng/L					µg/kg TM			Referenz
				KA-Zulauf	KA-Ablauf	Oberflächen-wasser	Grund-wasser	Trink-wasser	Sediment	Boden	Klärschlamm	
Sexualhormone												
Estron		Österreich				1,5a/76b	1,6b					ARCEM (2003)
		Österreich	(0,011-0,058)**						0,2b			Scharf et al. (2004)
17-α-Estradiol	57-91-0	USA	5			30	0,21b					Kolpin et al. (2002)[1]
		Frankreich	0.03				0,8-3,5					Vulliet et al. (2008)[1]
		Österreich	(0,004-0,026)**						0,05b			Scharf et al. (2004)
17-β-Estradiol	50-28-2	USA	0,5				0,13a/0,79b	<50				Benotti et al. (2005)[1]
		Japan	(0,1)	13,3-25,8	0,49-12,4							Nakada et al. (2006)[1]
		Österreich				0,3a/8,9b						ARCEM (2003)
		Österreich	(0,003-0,024)**						0,09b			Scharf et al. (2004)
Estriol		Österreich				14b	0,16b					ARCEM (2003)
17-α-Ethinylestradiol		Österreich				5,2b	0,94b					ARCEM (2003)
Kontrastmittel												
Iopamidol	60166-93-0	Deutschland	14				300					Sacher et al. (2001)[1]
Iopromid	73334-07-3	Australien	200	430-1350	<200							Busetti et al. (2008)[1]
		Deutschland	40			76-100						Seitz et al. (2006)[1]
		Deutschland	50			1600		<50				Putschew et al. (2000)[1]
PSYCHOPHARMAKA												
Diazepam	439-14-5	Deutschland		0	0	0a/33b						Roig et al. (2010)
Cocain	50-36-2	Belgien		10-753		<1-114,9						Vsn Nuijs et al. (2009)
Benzoylecgonin	519-09-5	Belgien				<0,5-520,2						Vsn Nuijs et al. (2009)

2.7 Rechtliche Rahmenbedingungen

2.7.1 Gewässerschutz

Auf Ebene der europäischen Union schafft die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL; 2000/60/EG) einen einheitlichen, gesetzlichen Ordnungsrahmen zum Schutz der Gewässer. Umweltziel ist die Erreichung eines guten chemischen und ökologischen Zustands für alle Oberflächengewässer bis 2015. Diese Umweltziele sind rechtsverbindliche Planungsziele, zu deren Erreichung Maßnahmen zur Verringerung der Einleitung gefährlicher Stoffe notwendig sind. Der Eintrag prioritärer und prioritär gefährlicher Stoffe in die aquatische Umwelt soll schrittweise vermindert oder beendet werden. Als Instrument zur Zielerreichung dienen unter anderem Emissionsgrenzwerte.

Prioritäre Stoffe sind Stoffe, die ein erhebliches Risiko für bzw. durch die aquatische Umwelt darstellen. Prioritär gefährliche Stoffe sind nach Art. 2 WRRL Stoffe oder Stoffgruppen, die persistent, bioakkumulierbar und toxisch sind (PBT-Stoffe), sowie sonstige, die in ähnlichem Maße Anlass zur Besorgnis geben. Zu den „Emerging Substances“ zählend können Arzneimittelwirkstoffe sowie endokrin wirksame Stoffe und Kosmetikinhaltstoffe für die zukünftige Gesetzgebung von Relevanz sein.

2.7.2 Bodenschutz

Zum Schutz des Bodens vor Verunreinigung durch organische Spurenstoffe sind auf europäischer Ebene die Klärschlammrichtlinie 86/278 EWG (RL über den Schutz der Umwelt und insbesondere der Böden bei der Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft) und die Nitratrichtlinie 91/676 EWG (RL zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen) als wichtigste Instrumente zu nennen. Ziel der Klärschlamm-RL ist es, *die Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft so zu regeln, dass schädliche Auswirkungen auf Böden, Vegetation, Tiere und Menschen verhindert und zugleich eine ordnungsgemäße Verwendung von Klärschlamm gefördert werden.* Schadstoffbegrenzungen, Aufbringungsverbote und Anforderungen an die aufzubringenden Schlämme sind darin festgelegt.

In Österreich unterliegt der Schutz des Bodens als Teilbereich des Umweltschutzes der Kompetenz der Länder. Es gibt derzeit 5 Landes-Bodenschutzgesetze (BGLD, NÖ, OÖ, SBG, STMK). Klärschlammverordnungen gibt es in allen 9 Bundesländern. In der oberösterreichischen Klärschlammverordnung sind beispielsweise klärschlammseitige Grenzwerte (Schwermetalle) und bodenseitige Grenzwerte aufgelistet. Des Weiteren finden sich Bestimmungen, wann, wie oft und in welchen Mengen das Aufbringen welcher Klärschlammarten und mit welchen einzuhaltenden Parametern erfolgen darf.

2.7.3 Zulassung von Arzneimitteln

In den 1970er Jahren wurde erstmals von den USA die Erfordernis einer Risikobeurteilung an die Zulassung von Arzneimitteln geknüpft (TERNES, 2006).
In der EU wurde die Beurteilung von Umweltrisiken durch Human- und Veterinärarzneimittel erstmals 1993 bzw. 1990 in den Richtlinien 93/39/EWG (Humanarzneimittel) bzw. 90/676/EWG (Tierarzneimittel) verankert. Die erste europäische Richtlinie (65/65/EWG), die für die Regelung der Zulassung von Human- und Tierarzneimitteln geschaffen wurde, berücksichtigte Auswirkungen auf die Umwelt noch nicht (KERN, 2007).
Bedeutende Änderungen der Richtlinien 93/39/EWG und 90/676/EWG wurden in den Jahren 2001 und 2004 sowohl für Human- als auch Veterinärarzneien veröffentlicht (2001/83/EG bzw. 2001/82/EG sowie 2004/27/EG bzw. 2004/28/EG). Diese beinhalteten die Ausweitung der Risikobewertung von neu zugelassenen Pharmazeutika auf alle neuen Anwendungen, wie z.B. auch Generika. Die neue Grundlage für die Zulassung findet sich in der Verordnung VO (EG) 726/2004 zur Festlegung eines Gemeinschaftsverfahrens für die Genehmigung und Überwachung von Human- und Tierarzneimitteln und zur Errichtung einer Europäischen Arzneimittelagentur.

Im österreichischen Arzneimittelgesetz (AMG – Bundesgesetz vom 2. März 1983 über die Herstellung und das Inverkehrbringen von Arzneimitteln, BGBl. Nr. 185/1983 i. d. g. F.) werden die europäischen Richtlinien in nationales Recht umgesetzt.
Die Zulassung von Arzneimitteln in der Europäischen Gemeinschaft kann über verschiedene Verfahrenswege erfolgen. Das zentralisierte Zulassungsverfahren wird von der Europäische Arzneimittelagentur (EMA) durchgeführt und ist im Raum der gesamten EG zulässig. Es wird durch die VO (EG) 726/2004 geregelt. Ein dezentralisiertes Verfahren kann bei Arzneimitteln zur Anwendung kommen, die in einem anderen Mitgliedsstaat bereits zugelassen wurden. Es ermöglicht außerdem die gleichzeitige Zulassung eines Mittels in mehreren EU-Staaten.
Das nationale Zulassungsverfahren gilt für Arzneimittel, die noch in keinem anderen Mitgliedsstaat der EG zugelassen wurden. Eine Prüfung erfolgt über die zuständige Behörde. In Österreich ist dies das Bundesamt für Sicherheit im Gesundheitswesen (BASG) (TRUMMER, 2010).

2.7.4 Risikobeurteilung von Arzneimitteln

Im Art.8 Abs.3 der Richtlinie 2001/83/EG wird die Beurteilung möglicher Umweltrisiken eines Arzneimittels als Bestandteil des Antrages auf Genehmigung angeführt. Die Umweltgefährdungen beziehen sich auf die Verwendung und/oder Beseitigung von Humanarzneimitteln, nicht aber auf deren Erzeugung. Auf Basis dieses Artikels veröffentlichte die Europäische Arzneimittelagentur EMA 2006 eine *Guideline on the Environmental Risk Assessment Of Medicinal Products for Human Use* (EMA, 2006).

Dieses Dokument beinhaltet Empfehlungen zur Beurteilung von Umweltrisiken durch Humanarzneimittel, ist jedoch nicht rechtsverbindlich. Des Weiteren stellen festgestellte Umweltfolgen kein Kriterium für die Zulassung eines Humanarzneimittels dar. Dies ist der entscheidende Unterschied zu Tierarzneimitteln, denn die Zulassung einer Tierarznei kann aufgrund der Umweltrisiken untersagt werden.

Eine ökotoxikologische Risikobeurteilung ist ein mehrstufiges Verfahren. EMA teilt das Beurteilungsverfahren in zwei Phasen:

PHASE I

Im ersten Schritt geht es um die Abschätzung der ***Exposition*** eines Stoffes in der Umwelt. Die Umweltkonzentration wird durch den PEC-Wert (Predicted Environmental Concentration) rechnerisch abgeschätzt. In Phase I ist er auf aquatische Kompartimente beschränkt. Die Richtlinie empfiehlt dazu die folgende Formel, die auf der Verbrauchsmenge des Wirkstoffes, der Einwohnerzahl, einer definierte Abwassermenge pro Kopf und Tag sowie auf einem definierten Verdünnungsfaktor von 10 basiert (BLAC, 2003).

$$\mathrm{PEC}_{\mathrm{SURFACEWATER}} = \frac{\text{Wirkstoffverbrauch} \times (100 - \text{Entfernung}) * 10^{9}}{\text{Einwohnerzahl} \times \text{Abwasser pro Einwohner} \times \text{Verdünnung} \times 100} \quad (7)$$

PEC_{SW}	*Mögliche Konzentration in einem Oberflächengewässer*	*µg/l*
	Wirkstoffverbrauch	*kg/d*
	Abwasseranfall pro Einwohner (E)	*l/(E*d)*
	Verdünnungsfaktor	

Das Ergebnis des PEC entscheidet über die weitere Vorgehensweise. Liegt der PEC_{sw} unter 0,01 $\mu g*l^{-1}$ sind keine weiteren Schritte notwendig. Es wird davon ausgegangen, dass die Substanz nur unwahrscheinlich Risiken für die Umwelt darstellt. Beträgt der Wert 0,01 $\mu g*l^{-1}$ oder darüber, geht die Beurteilung in Phase II über. Dieses Handlungslimit gilt nicht für den Ausnahmefall, dass eine Substanz bei Konzentrationen unter 0,01 $\mu g*l^{-1}$ ökotoxikologische Effekte hervorruft (gilt z.B. für endokrine Substanzen, die unter 10ng wirksam sind). Dann ist eine stoffspezifische Risikobeurteilung in Phase II anzuwenden.

PHASE II, STUFE A

Aufgrund eines Datensatzes an physikalisch-chemischen Eigenschaften der betrachteten Substanz gilt es, ***Verbleib und Verhalten*** des Wirkstoffs in der Umwelt abzuschätzen. Wichtige Eigenschaften sind physikalisch-chemische Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Verflüchtigungskoeffizient, Adsorptionskoeffizient, Bioakkumulation und Lipophilie),

pharmazeutische Gruppe, chemische Gruppe sowie die chemische Struktur. Daten zur Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität der Substanz sind erforderlich.

Zur Analyse der ***Wirkung*** sind Tests zur akuten und chronischen Toxizität erforderlich. Die zu berücksichtigenden Lebewesen (Algen und/oder Makrophyten, Daphnien und Fische) sollen alle Trophiestufen eines Ökosystems widerspiegeln. Die Toxizitätsdaten geben Auskunft über die Dosis-Wirkungs-Beziehung eines Stoffes und somit auch über den NOEC-Wert (No Observed Effect Concentration). Der NOEC-Wert ist die höchste Konzentration, bei der keine Wirkung auftritt (KÜTTLER, 1996).

Der NOEC-Wert dient als Grundlage zur Ermittlung des PNEC-Wertes (Predicted No Effect Concentration). Dieser Wert steht für die Konzentration eines potentiell giftigen Stoffes, bei der keine Schadwirkung zu erwarten ist (BURSCH, 2002).

Der nun folgende Schritt eines *Environmental Risk Assessments* ist die Ableitung des potentiellen Risikos. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis von Umweltkonzentration (PEC) zur Konzentration ohne negativem Effekt (PNEC-Wert). Daraus ergibt sich, dass der Quotient <1 sein muss. Es gilt für Oberflächengewässer:

$PEC_{Surface\ water} : PNEC_{Water} < 1$	Keine Schadwirkung zu erwarten
$PEC_{Surface\ water} : PNEC_{Water} \geq 1$	Fortsetzung der Risikobeurteilung in Stufe B

Des Weiteren sind die Bioakkumulation sowie die Adsorption zu betrachten. Hierzu gibt es unterschiedliche Vorschläge in den Richtlinien.

PHASE II, STUFE B

Die Stufe B kommt zur Anwendung, wenn in Stufe A ein Umweltrisiko identifiziert werden konnte. Vertiefende Toxizitätsstudien werden durchgeführt. Eine Verfeinerung des PEC sowie eine erneute Überprüfung des PEC/PNEC- Verhältnisses mit diesem sollen ermittelt werden.

Ergibt sich ein Umweltrisiko auch in dieser Stufe, so gilt eine Genehmigung unter strengeren Auflagen bzw. mit einer Kennzeichnung. Gültig ist dies im Rahmen der Zulassung neuer Arzneimittel. Altarzneien sind davon ausgenommen. (KERN, 2007)
Ein bestehendes Umweltrisiko hat keinen Einfluss auf die Zulassung eines Humanarzneimittels. Die menschliche Gesundheit ist eindeutig höher zu bewerten, als Auswirkungen auf die Umwelt.

3. Methodik

3.1 Einleitung und Zielsetzung

Zwei österreichische Kläranlagen wurden auf Rückstände von achtzehn Arzneimittelwirkstoffen und zwei Metaboliten untersucht. Die dabei erzielten Messergebnisse geben Aufschluss über deren Verbleib bzw. Rückhalt im System Kläranlage. Zur Ermittlung der zu- und abfließenden Arzneimittelfrachten müssen Betriebsdaten der Kläranlage herangezogen werden. Da die Analyse von Inhaltstoffen des Wassers sowie des Klärschlamms oft mit Fehlern und Unsicherheiten behaftet ist, müssen die Daten erst auf ihre Plausibilität überprüft werden. Um die Plausibilität der Messwerte zu überprüfen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Einerseits können die einbezogenen Betriebsdaten einer Kläranlage mittels Bilanzierungen von Abwasserinhaltsstoffen (z.B. Phosphor) überprüft werden. Auf der anderen Seite ist ein Vergleich der Messwerte mit Erfahrungswerten aus anderen Untersuchungen ein hilfreiches Instrument zur Überprüfung der Plausibilität von Daten.

Zur Überprüfung der Kläranlagenbetriebsdaten aus der Eigenüberwachung wurden Massenbilanzen der Parameter Phosphor, CSB und Stickstoff erstellt. Die anorganischen Feststoffe wurden über das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung bilanziert.
Basierend auf den Betriebsdaten (Wassermengen und Schlammfrachten) wurden dann Bilanzen für die untersuchten Arzneimittel und Metabolite erstellt.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Vorkommen sowie das Verhalten ausgewählter Arzneiwirkstoffe in der Kläranlage zu betrachten. Es soll anhand von Bilanzen aufgezeigt werden, welche Wirkstoffe durch welche Mechanismen (z. B. biologischer Abbau oder Adsorption) in der Kläranlage aus dem Abwasser entfernt werden können. Anhand eines Vergleichs mit Literaturangaben anderer Untersuchungen und anhand stoffspezifischer Eigenschaften der Arzneiwirkstoffe werden die Ergebnisse der durchgeführten Bilanzen besprochen.

3.2 Untersuchte Kläranlagen

3.2.1 Kläranlage A

Kläranlage A ist eine durch kommunales Abwasser charakterisierte 2-stufige Belebungsanlage. Sie ist auf 80.000 EW_{60} ausgelegt, die mittlere BSB_5-Auslastung des Jahres 2009 betrug allerdings nur 52 %, die des CSB 49 %. Die Abwassersammlung erfolgt über ein Mischwassersystem. Die mechanische Vorbehandlung besteht aus einer Rechenanlage. Die biologische Abwasserreinigung erfolgt über ein zweistufiges Belebungsverfahren. In der ersten Stufe (Hochlast) erfolgen der Abbau von

Kohlenstoffverbindungen sowie die Denitrifikation (N-Entfernung). In der zweiten Stufe (Niederlast) ermöglicht ein höheres Schlammalter die Ammonium(NH_4)-Entfernung über die Nitrifikation. Die Phosphorentfernung geschieht chemisch mittels Fällmittel. Ablaufwerte und Entfernungsgrade sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4 Ablaufkonzentrationen und Entfernungsgrade Kläranlage A , Jahresmittel 2010 (Amt der Vorarlberger Landesregierung, 2010)

	Ablauf mg/l	Grenzwert mg/l	Entfernung %	Geforderte Entfernung %
BSB_5	4	15	98	95
CSB	21	60	95	90
Ammoniumstickstoff	0,9	5	72	70
Gesamtphosphor	0,37	0,5	94	95

Die Behandlung des Überschussschlammes geschieht mittels anaerober Schlammstabilisierung (Faulung). Eine Eindickung des Schlammes erfolgt davor sowie -danach. Zwei Blockheizkraftwerke sorgen für eine energetische Nutzung des Faulgases. Eine Entwässerung durch eine Siebbandpresse stellt den letzten Schritt der Schlammbehandlung dar. Eine weitergehende Behandlung des Klärschlammes erfolgt in der eigenen Kompostieranlage der Kläranlage. Abbildung 3 zeigt eine schematische Darstellung der Kläranlage.

Das Schlammalter beträgt für die erste biologische Reinigungsstufe > 5 Tage, für die zweite Stufe > 10 Tage und wurde gemäß ATV A-131 mit Gleichung 8 ermittelt nach:

$$t_{TS} = \frac{V_{BB} * TS_{BB}}{Q_{ÜS} * TS_{ÜS} + Q_d * X_{TS,AN}} \qquad (8)$$

V_{BB}	*Volumen Belebungsbecken*	m^3
TS_{BB}	*Trockensubstanz des Belebtschlamms*	kg/m^3
$Q_{ÜS}$	*Anfall Überschussschlamm*	m^3/d
$TS_{ÜS}$	*Trockensubstanz des ÜS*	kg/m^3
Q_d	*Tageszufluß*	m^3/d
$X_{TS, AN}$	*TS der abfiltrierbaren Stoffe Nachklärung*	kg/m^3

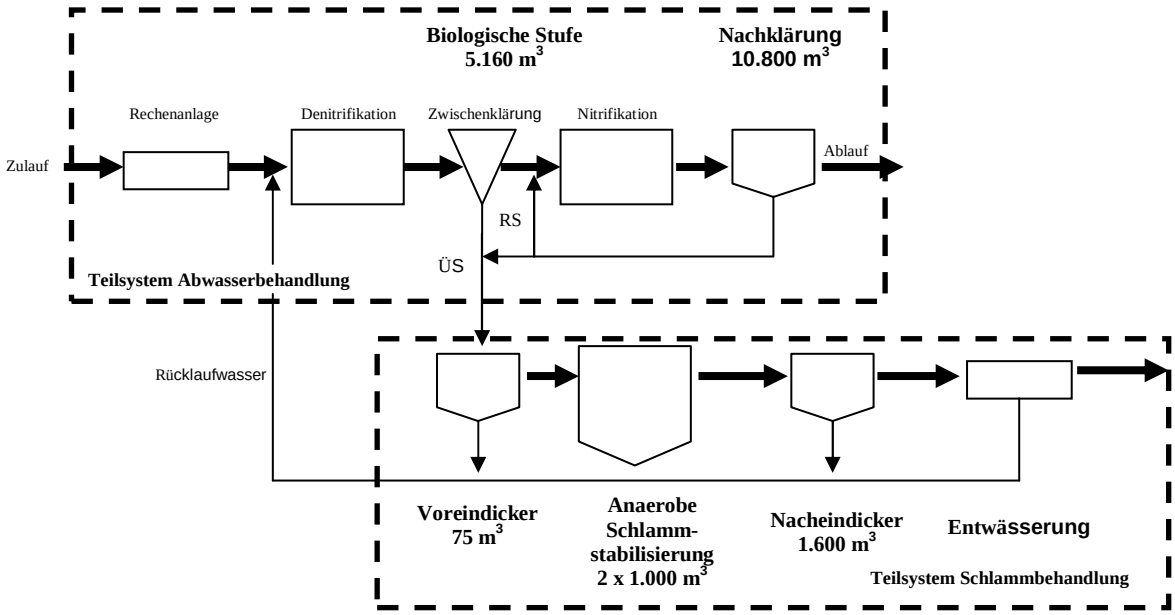


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Kläranlage A; RS…Rücklaufschlamm, ÜS…Überschussschlamm

3.2.2 Kläranlage B

Kläranlage B ist eine hoch belastete, einstufige Belebungsanlage. Sie ist für 138.150 EW_{60} ausgebaut und war 2010 mit 133.623 EW_{60} zu 97 % ausgelastet. Die CSB-Auslastung betrug 2010 115 %. Zwar konnten die Entfernungsgrade eingehalten werden, allerdings wurden die Ablaufkonzentrationen aller Parameter überschritten. Die Kläranlage entsprach im Jahr 2010 sowie den Jahren davor nicht mehr dem Stand der Technik. Ein Ausbau der Anlage wurde seit den dargestellten Untersuchungen realisiert. Das Schlammalter der Anlage beträgt 14 Tage und wurde nach Gleichung 7 berechnet.

Die mechanische Reinigung umfasst eine Rechenanlage sowie eine Vorklärung. Im Belebungsbecken findet eine simultane Denitrifikation statt. Die Behandlung des Klärschlammes erfolgt anaerob. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der Kläranlage.

Tabelle 4 Ablaufkonzentrationen und Entfernungsgrade Kläranlage B, Jahresmittel 2010 (Amt der Vorarlberger Landesregierung, 2010)

	Ablauf mg/l	Grenzwert mg/l	Entfernung %	Geforderte Entfernung %
BSB_5	7	15	98	95
CSB	39	60	94	90
Ammoniumstickstoff	1,6	5	82	70
Gesamtphosphor	0,41	0,5	95	95

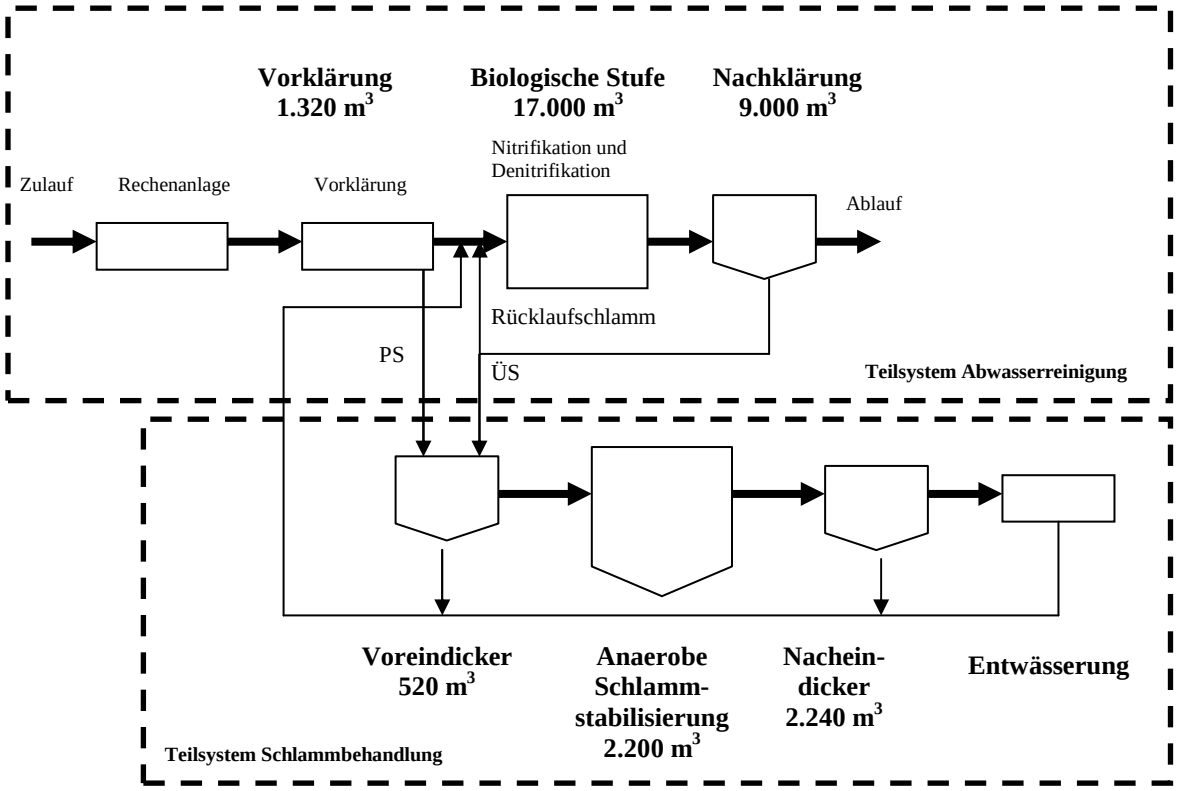


Abbildung 4 Schematische Darstellung der Kläranlage B; PS…Primärschlamm, ÜS…Überschussschlamm

3.3 Untersuchte Substanzen

Die Stoffeigenschaften der beschriebenen Arzneiwirkstoffe sind im Anhang 7 aufgelistet. Für das Verhalten bei der Abwasserreinigung wichtige Eigenschaften wie die Molekülmasse, der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit sind dort tabellarisch aufgelistet. Es sind weiters die für den biologischen Abbau (K_{biol}) sowie für das Adsorptionspotential (K_d, K_{OW}) einer Substanz wichtigen Kennzahlen zu finden.

3.3.1 Analgetika (Antiphlogistika und Antirheumatika)

Analgetika zählen zu den am meisten eingesetzten Arzneimitteln. Sie wirken schmerzstillend, sowie meist auch entzündungshemmend und fiebersenkend. Ihre Wirkung beruht auf der Blockade von an Schmerzen, Fieber und Entzündungen beteiligten hormonähnlichen Substanzen. (SATTELBERGER, 1999)
Die in den betrachteten Kläranlagen untersuchten Analgetika sind **Diclofenac**, **Ibuprofen** sowie **Phenazon**.

3.3.2 Antibiotika

Antibiotika werden zur Therapie von Infektionskrankheiten eingesetzt. Im engeren Sinn zählen zu Antibiotika nur Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen, wie Schimmelpilzen oder Bakterien. Ihr Wirkmechanismus beruht auf der Hemmung oder Tötung anderer Mikroorganismen. (SATTELBERGER, 1999)
Die in den betrachteten Kläranlagen untersuchten Antibiotika sind **Clarithromycin, Erythromycin**, **Roxithromycin, Sulfadiazin, Sulfadimidin** (Veterinärarzneiwirkstoff), **Sulfamethoxazol** und dessen Metabolit **Acetylsulfamethoxazol** sowie **Trimethoprim**.

3.3.3 Betablocker

Betablocker sind blutdrucksenkende Mittel. Sie werden unter anderem zur Behandlung von Bluthochdruck, Angina pectoris, Herzschwäche und Herzrhythmusstörungen eingesetzt. (Pharmawiki, 2013)
Die in dieser Arbeit betrachteten Wirkstoffe aus der Gruppe der Betablocker sind **Atenolol, Sotalol, Metoprolol, Bisoprolol** und **Propranolol**.

3.3.4 Lipidsenker

Lipidsenkende Mittel werden zur Therapie und Prophylaxe von Fettstoffwechsel- sowie Herz-Kreislauferkrankungen eingesetzt. Da sie Blutfette reduzieren, sind sie wirksam gegen Fettanreicherung in Arterien (Arteriosklerose) und Bluthochdruck. (SATTELBERGER, 1999; Pharmawiki, 2013). Der in dieser Arbeit betrachtete Wirkstoff ist **Bezafibrat**.

3.3.5 Antiepileptika

Antiepileptika werden zur Behandlung von Epilepsie verordnet. Ihre Wirkung ist des Weiteren krampflösend sowie zum Teil beruhigend und schlaffördernd. Sie werden auch bei Nervenschmerzen sowie als Migräneprophylaxe eingesetzt. (Pharmawiki, 2013)
In den betrachteten Kläranlagen wurde das Antiepileptikum **Carbamazepin** untersucht.

3.3.6 Psychopharmaka

Psychopharmaka sind Mittel, die die Psyche beeinflussen. Es gibt eine Vielzahl von psychoaktiven Arzneimittelgruppen. Die wichtigsten sind Antidepressiva, Tranquillantien (Beruhigungsmittel), Neuroleptika, Hypnotika (Schlafmittel) sowie Stimulanzien.

Die in dieser Arbeit betrachteten Wirkstoffe der Gruppe der Psychopharmaka sind:
Diazepam, bekannt unter dem Handelsnamen Valium®, ist ein Beruhigungsmittel, das beruhigend, angstlösend, muskelentspannend sowie krampflösend wirkt.
Cocain zählt zur Gruppe der Stimulanzien. Wurde es früher als Lokalanästhetikum verwendet, so ist es heute aufgrund seiner stimulierenden und euphorisierenden Wirkung ein illegales Rauschgift. (Pharmawiki, 2013) Auch sein Metabolit **Benzoylecognin** wird in dieser Arbeit betrachtet.

3.4 Massenbilanzen Kläranlagen

Dieses Kapitel wurde basierend auf Erläuterungen von SCHWEIGHOFER (1994), SVARDAL et al. (1998), MÜLLER (1999) und NOWAK (2012) verfasst.

3.4.1 Grundsätze der Bilanzierung

Grundlage einer Massen- und auch Energiebilanzierung ist der Erhaltungssatz (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Dieser besagt, dass Masse und Energie innerhalb eines Systems nicht vernichtet werden können. Demnach müssen alle Stoff- oder Energiefrachten (Masse oder Energie pro Zeiteinheit), die in das betrachtete System eingetragen werden, das System entweder wieder verlassen oder im System gespeichert werden. Zur Erfassung der ein- und austretenden Stoffströme ist eine klare Festlegung der Systemgrenzen notwendig. Die an diesen Grenzen auftretenden Frachten sind in die Bilanz mit einzubeziehen. Die Kläranlage/das betrachtete System kann als „Black Box“ gesehen werden. Das bedeutet, dass alle Änderungen in den Massenspeichern (wie im Belebungsbecken oder Faulbehälter) vernachlässigt werden können. Für diese Annahme ist die Wahl des Bilanzzeitraumes entscheidend, denn sie gilt nur, wenn der Bilanzzeitraum lange genug gewählt wurde und die Änderung der im System gespeicherten Menge gegenüber den transportierten Frachten vernachlässigt werden kann. Dann gilt die quasi stationäre Annahme, dass die Summe aller zufließenden Frachten gleich der Summe aller abfließenden Frachten ist.
Der Bilanzzeitraum sollte mehreren Aufenthaltszeiten des betrachteten Stoffes entsprechen (GUJER in SCHWEIGHOFER, 1994). Die Aufenthaltszeiten werden vor allem vom Aggregatzustand des Stoffes bestimmt und reichen von Minuten (gasförmige Stoffe) über einige Stunden (flüssige Stoffe, entspricht der hydraulischen Aufenthaltszeit) bis zu Wochen (Feststoffe) (SCHWEIGHOFER, 1994).
Ist die messtechnische Erfassung aller Input- und Outputströme an den betrachteten Systemgrenzen nicht möglich, so kann die Bilanz nicht „geschlossen“ erstellt werden. Eine solche offene Bilanz „erlaubt daher keine Verifikation der dafür verwendeten Daten“. (SCHWEIGHOFER, 1994)

Eine Abwasserreinigungsanlage kann als ein System betrachtet werden, das aus den zwei Teilsystemen Abwasserreinigung und Schlammbehandlung besteht. Auch diese können in weitere, kleinere Systeme unterteilt werden (z. B. Betrachtung der biologischen Stufe). Wichtig ist eine klare Definierung der Schnittstellen zwischen den Systemen. An diesen Schnittstellen sollte eine messtechnische Erfassung der Stoffströme möglich sein. (SVARDAL et al., 1998).

Zur Überprüfung der in den Kläranlagen gemessenen Wasser- und Schlammfrachten sowie der Nährstoffkonzentrationen in den jeweiligen Kompartimenten wurden Bilanzierungen über den Zeitraum eines Monats erstellt. Folgende Parameter wurden betrachtet:

- Gesamtphosphor (GesP)

Mit Einschränkungen:

- CSB
- Gesamtstickstoff (GesN)

Sowie in entsprechenden Teilsystemen:

- Feststoffe

3.4.2 Phosphorbilanz

Die gesamte Phosphorfracht einer Kläranlage kann vollständig erfasst werden. Im Abwasser liegt Phosphor als Ortho-Phosphat, kondensiertes Phosphat (Di-, Tri-, und Polyphosphat) und zum Teil organisch gebunden vor. Bei der Abwasserreinigung wird der Phosphor zu Ortho-Phosphat hydrolisiert oder in den Klärschlamm (KS) eingebunden.
Eine P-Bilanz kann daher als „geschlossene“ Bilanz erstellt werden. Phosphor ist nicht biologisch abbaubar und auch gasförmig kann er die Wasserphase nicht verlassen. Phosphor kann das System Kläranlage nur über den Ablauf oder im KS gebunden verlassen kann.

1. Phosphorbilanz einer gesamten Kläranlage

Wird die gesamte Kläranlage als Systemgrenze betrachtet, ergeben sich für den Phosphor als Stofffrachten in das System der Ges.-P im Abwasser, als Austrag aus dem System der Ges.-P im Abwasser sowie der P im Klärschlamm (Abbildung 5).
Der Wirkungsgrad der Phosphorentfernung im Abwasserstrom kann nach Gleichung 9 ermittelt werden:

$$\eta GesP = Q_{zu} * GesP_{zu} - Q_{ab} * GesP_{ab} \quad (9)$$

Die Differenz zwischen dem Zu- und Ablaufwert entspricht der Phosphormenge, die bei der Abwasserbehandlung entfernt, also im Schlamm gebunden wird. Dieser Anteil gelangt mit dem Rohschlamm, also der Summe aus Überschuss- und Primärschlamm in das Teilsystem Schlammbehandlung und entspricht somit dem Gesamt-Phosphor, der die Faulung über den Faulschlamm wieder verlässt (siehe Gleichung 10) (da in der Faulung kein Phosphor entfernt wird).

$$\eta GesP = Q_{zu} * GesP_{zu} - Q_{ab} * GesP_{ab} = Q_{TS} * TS_{FS} * P/FS \quad (10)$$

Q_{zu}	*Zulaufmenge*	m^3/d
Q_{ab}	*Ablaufmenge Nachklärung*	m^3/d
Q_{FS}	*Faulschlammmenge*	m^3/d
$GesP_{zu}$	*Gesamter Phosphor im Zulauf zur Biologie*	kg/m^3
$GesP_{ab}$	*Gesamter Phosphor im Ablauf der Nachklärung*	kg/m^3
P/TS	*Phosphorgehalt des Belebtschlamms*	*kgP/kgTS*
TS_{FS}	*Trockensubstanzgehalt des Faulschlammes*	kg/m^3

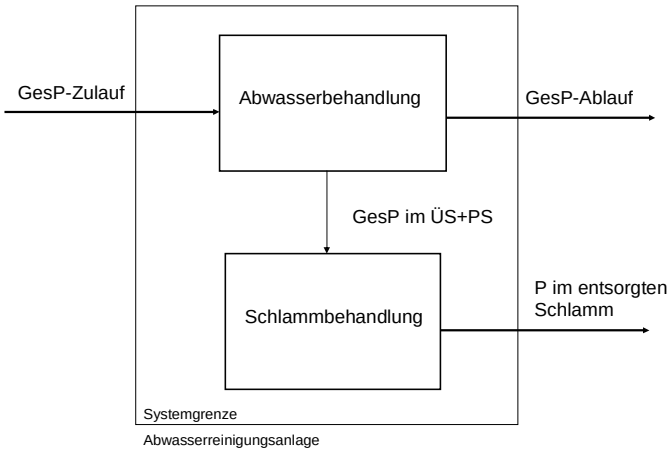


Abbildung 5 Phosphorbilanz einer Kläranlage

2. Phosphorbilanz über eine biologische Stufe

Die Phosphorbilanz kann auch über das Teilsystem der biologischen Stufe erstellt werden. Die dabei betrachteten Stoffflüsse sind in Abbildung 6 dargestellt.

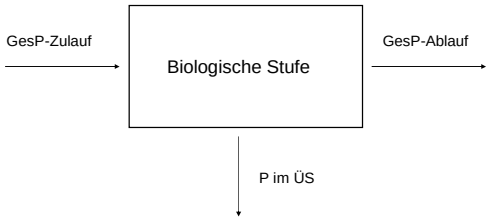


Abbildung 6 Phosphorbilanz einer biologischen Stufe

Die Summe der P-Fracht im Ablauf und dem P im Überschussschlamm muss dem gesamten P-Zulauf entsprechen. Für die P-Bilanz über die biologische Stufe einer ARA ergibt sich hiermit:

$$\eta GesP = Q_{zu} * GesP_{zu} - Q_{ab} * GesP_{ab} = Q_{ÜS} * TS_{ÜS} * P/TS \tag{11}$$

Zur oben genannten Gleichung kommen folgende Bestimmungsstücke hinzu:

$Q_{ÜS}$	*Abgezogene Überschussschlammenge*	m^3/d
$TS_{ÜS}$	*Trockensubstanzgehalt des Überschussschlammes*	kg/m^3

Der Überschussschlammanfall, angegeben in kgTS/d ergibt sich aus der Differenz zwischen Rohschlamm und Primärschlamm (ÜS=RS–PS). Die einfache Verifizierbarkeit der Überschussschlammproduktion (QÜS*TSÜS) wird als Vorteil der Phosphorbilanzierung einer biologischen Stufe hervorgehoben (SVARDAL et al., 1998)

$$Q_{ÜS} * TS_{ÜS} = \frac{Q_{zu} * GesP_{zu} - Q_{ab} * GesP_{ab}}{P/TS} \tag{12}$$

3.4.3 CSB-Bilanz

Der CSB (Chemische Sauerstoff-Bedarf) ist ein bedeutender Summenparameter zur Charakterisierung organischer Kohlenstoffverbindungen in einer Abwasser-reinigungsanlage. In g O_2 / l ausgedrückt gibt der CSB an, wieviel Sauerstoff zur Oxidation der im Abwasser enthaltenen Verbindungen benötigt wird.
Berücksichtigt werden dabei die Oxidation organischer Kohlenstoffverbindungen sowie reduzierter anorganischer Verbindungen (z.B. H_2S oder NO_2). (SVARDAL et al., 1998) Der CSB ist im Abwasser in gelöster sowie in partikulärer Form vorhanden. Im Ablauf enthaltene Schwebstoffe (CSB_{af} - abfiltrierbarer CSB, aus der Nachklärung abtreibende

Bakterien) werden dem Überschussschlamm zugerechnet. Aufgrund ihrer geringen Menge werden sie in den in dieser Arbeit durchgeführten Bilanzen vernachlässigt.

1. CSB-Bilanz einer gesamten Kläranlage

Der CSB wird nur zu einem Teil in der Kläranlage entfernt. Der nicht oxidierte restliche Teil verlässt das System über den Ablauf. Der entfernte CSB (ηCSB) kann unterteilt werden in jenen Anteil, der für den Aufbau neuer Biomasse verwendet wird ($CSB_{ÜS}$) und in jenen, der für den Energiestoffwechsel (Sauerstoffverbrauch CSB_{OV}) benötigt wird. (SCHWEIGHOFER, 1994) Die Differenz zwischen den der Kläranlage zufließenden und den abfließenden CSB-Frachten (ηCSB) muss der Summe aus einem definierten Sauerstoffverbrauch (Teilsystem Abwasserreinigung) und dem CSB im entsorgten Schlamm sowie dem CSB im Faulgas (bei anaerober Schlammstabilisierung) (Teilsystem Schlammbehandlung) entsprechen.

Die Bestimmung des Sauerstoffbedarfs der Mikroorganismen kann über eine Sauerstoffzehrungsmessung (Atmungsmessung) oder durch Abschätzung über den Energieverbrauch für die Belüftung der biologischen Stufe erfolgen.

Für eine gesamte Kläranlage (Abwasserreinigung und Schlammbehandlung) lässt sich die CSB-Bilanz wie folgt in Abbildung 7 darstellen.

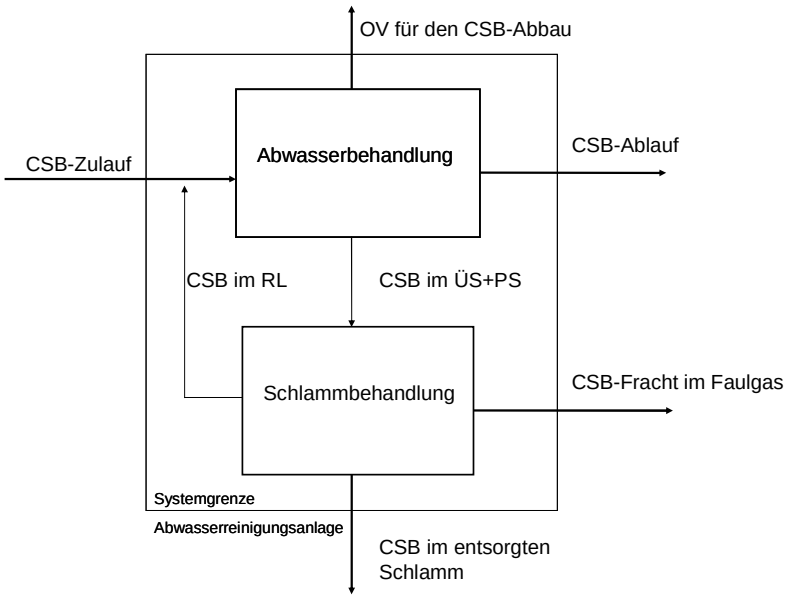


Abbildung 7 CSB-Bilanz einer Kläranlage

Betrachtet man die gesamte KA ergibt sich der Wirkungsgrad für den Abbau organischer Kohlenstoffverbindungen wie folgt in Gleichung 13:

$$\eta GesCSB = Q_{zu} * GesCSB_{zu} - Q_{ab} * GesCSB_{ab} = CSB_{KS} + OVC_S - Fr + CSB - Fr(CH_4) \quad (13)$$

Q_{zu}	*Zulaufmenge*	m^3/d
Q_{ab}	*Ablaufmenge Nachklärung*	m^3/d
$GesCSB_{zu}$	*Gesamter CSB im Zulauf zur KA*	kg/m^3
$GesCSB_{ab}$	*Gesamter CSB im Ablauf der Nachklärung*	kg/m^3
CSB_{KS}	*CSB-Fracht des Klärschlamms*	*kg/d*
OVCs-Fracht	*Sauerstoffbedarf für die Kohlenstoffsubstratatmung*	*kg/d*
CSB-CH_4-Fr	*CSB des Faulgases = CH4-Gehalt x 2,86*	*kgCSB/Nm_3CH_4*

Eines der wichtigsten Bestimmungsstücke ist der Sauerstoff, den die Mikroorganismen für die CSB-Entfernung benötigen. Messtechnisch kann dieser durch eine Sauerstoffzehrungsmessung (Atmungsmessung) erfasst werden. Üblicherweise, sowie auch in den betrachteten Kläranlagen wurde dieser Parameter nicht bestimmt. Eine andere Möglichkeit, den Sauerstoffverbrauch zu ermitteln, ist, ihn über den Energieverbrauch für die Belüftung abzuschätzen. Der Sauerstoffeintrag entspricht näherungsweise dem Sauerstoffverbrauch. Für den Sauerstoffverbrauch OV (kg O_2/d) ergibt sich Gleichung 14:

$$OV = Op * P * (c_s - c_x)/c_s \quad (14)$$

Op	*Sauerstoffertrag*	*kg O_2/kWh*
P	*Energieverbrauch für die Belüftung*	*kWh/d*
cs	*Sättigungswert*	gO_2/m^3
cx	*Sauerstoffkonzentration im Belebungsbecken*	g/m^3

Der Sauerstoffertrag liegt zwischen 1,5 und 2,8 kg O_2/kWh (NOWAK, 2012) für Kläranlage A wurde ein Wert von 1,8 kg O_2/kWh, für Kläranlage B 2,35 kg O_2/kWh angenommen. Der Sättigungswert bei gegebener Temperatur im Belebungsbecken wurde aus der ÖNORM EN 25814 (1992) ermittelt.

Bei Anlagen, die nitrifizieren, muss dieser Sauerstoffverbrauch in den Verbrauch für die Kohlenstoffatmung und den O_2-Verbrauch für die Nitrifikation unterteilt werden. Der Sauerstoffbedarf der Nitrifikanten darf in der CSB-Bilanz nicht berücksichtigt werden. Der bei der Denitrifikation rückgewonnene Sauerstoff muss hingegen hinzugezählt werden, da dieser zur Oxidation zur Verfügung steht (Gleichung 15). Hier greifen die CSB- und die N-Bilanz ineinander über.

$$OVC = OV - OVN + OVD \quad (15)$$

Der für die Nitrifikation benötigte Sauerstoffbedarf (OVN) muss vom über den Energieverbrauch für die Belüftung ermittelten gesamten Sauerstoffverbrauch OVC abgezogen werden, um den für den Kohlenstoffabbau benötigten Anteil zu ermitteln. Eine

Abschätzung erfolgt über Gleichung 16, die auch den bei der Denitrifikation rückgewonnenen Sauerstoff (OVD) berücksichtigt

$$OVN = 1{,}5 * (TKN_{zu} - N_{\ddot{U}S} - TKN_{ab}) * Q_{zu} + 2{,}9 * NO_3 - N_{ab} * Q_{zu} \quad (16)$$

Der für die Nitrifikation eines Gramms Ammoniumstickstoff benötigte Sauerstoff beträgt 4,57 g. Davon müssen 0,24 g abgezogen werden, da sie in der aufgebauten Biomasse der Oxidation wieder zu Verfügung stehen. Des Weiteren werden die bei der Denitrifikation rückgewonnenen 2,86 g O_2 pro Gramm Stickstoff abgezogen, da um diesen Betrag weniger Sauerstoff benötigt wird. Somit ergibt sich der Faktor 1,5 (4,57–0,24-2,86=1,47). Bei Anlagen, die auch denitrifizieren, können die oxidierten Stickstoffverbindungen im Ablauf nicht mit der nitrifizierten Fracht gleichgesetzt werden. Das im Ablauf vorliegende Nitrat liefert keinen rückgewonnenen Sauerstoff (da es nicht denitrifiziert wurde). Deshalb wird der Nitratablauf in der Gleichung mit dem Faktor 2,9 wieder dazugezählt.
Kann der Sauerstoffbedarf für den Kohlenstoffabbau nicht ermittelt werden, kann die Bilanz durch den Vergleich mit Erfahrungswerten dennoch auf Plausibilität getestet werden. Für das Verhältnis $CSB_{\ddot{U}S}/\eta CSB$ geben NOWAK und SVARDAL (1990 in 1992 in SVARDAL et. al, 1998) an:

- Für Anlagen ohne Vorklärung

$$CSB_{\ddot{U}S}/\eta CSB = 0{,}45 - 0{,}60 \quad (17)$$

- Für Anlagen mit Vorklärung

$$CSB_{\ddot{U}S}/\eta CSB = 0{,}35 - 0{,}55 \quad (18)$$

Der CSB im OVC kann ebenso überprüft werden, da gilt:

$$CSB_{\ddot{U}S}/\eta CSB + CSB_{OVC}/\eta CSB = 1 \quad (19)$$

In den Faulbehälter gelangt der CSB im Primär- und Überschussschlamm (Rohschlamm). Dort wird der organische Kohlenstoff in Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) umgewandelt. Sind der Faulgasanfall oder auch der Methangehalt bekannt, lässt sich der CSB des Faulgases berechnen. Dabei entspricht 1 Nm^3 CH^4 einem CSB von 2,86 kg.

$$1\,Nm^3 CH_4 = 2{,}86\,kg CSB \quad (20)$$

Der Methananteil im Faulgas kann über die Stromproduktion des Blockheizkraftwerkes ermittelt werden. Aus einem Normkubikmeter Faulgas lassen sich 10 KWh erzeugen. Des Weiteren ist der elektrische Wirkungsgrad zu berücksichtigen.

2. CSB-Bilanz über die biologische Stufe

Die für die CSB-Bilanz einer biologischen Reinigungsstufe nötigen Stoffströme sind in Abbildung 8 dargestellt. Analog zur CSB-Bilanz über die gesamte ARA muss der in der biologischen Reinigungsstufe entfernte CSB (ηCSB) der Summe aus CSB im Überschussschlamm (CSBÜS) und dem Sauerstoffbedarf zur Oxidation organischer Substanzen (OVCs) entsprechen.

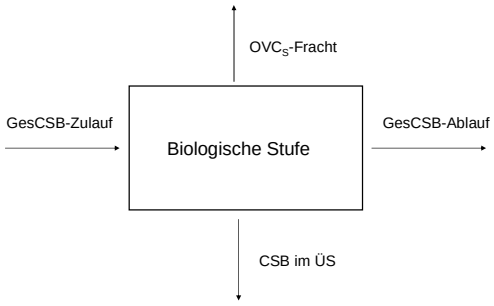


Abbildung 8 CSB-Bilanz einer biologischen Reinigungsstufe

Die CSB-Bilanz über eine biologische Reinigungsstufe kann nach folgender Gleichung (21) aufgestellt werden:

$$\eta CSB = Q_{zu} * CSB_{zu} - Q_{ab} * CSB_{ab} = Q_{\ddot{U}S} * TS_{\ddot{U}S} * CSB/TS + OVC_S - Fr \qquad (21)$$

Zu den oben genannten Gleichungen kommen folgende neue Bestimmungsstücke hinzu:

CSBzu	*roher, homogenisierter CSB im Zulauf zur biologischen Stufe*	*kg/ m^3*
CSBab	*roher, homogenisierter CSB im Ablauf Nachklärung*	*kg/ m^3*
$Q_{\ddot{U}S}$	*Abgezogene Überschussschlammenge*	*m^3/d*
$TS_{\ddot{U}S}$	*Trockensubstanzgehalt des Überschussschlammes*	*kg/ m^3*
CSB/TS	*CSB des Belebtschlammes*	*kg CSB /kg TS*
OVC_S-Fr	*Sauerstoffverbrauch*	*kg/d*

In der Literatur wird zum Zulauf der CSB-Eintrag durch das autotrophe Wachstum der Nitrifikanten hinzugerechnet. Dieser Betrag ist vernachlässigbar gering und wird deshalb in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.
Die Plausibilität des Überschussschlammanfalls sollte in der Phosphor-Bilanz bereits überprüft worden sein. Dies ist vor allem bei einer „offenen" CSB-Bilanz sehr wichtig.
Die Bestimmung des CSB-Gehalts im Überschussschlamm (CSB/TS) gilt als fehleranfällig, weshalb in der Literatur die Verwendung der organischen Trockensubstanz oTS empfohlen wird. Diese kann mittels Glühverlust berechnet werden. Typische

Erfahrungswerte für das Verhältnis CSB/oTS liegen zwischen 1,4 und 1,5 g CSB/g oTS (SCHWEIGHOFER, 1994).

3.4.4 Stickstoffbilanz

In dieser Arbeit wurde die Stickstoffbilanz durchgeführt, um den Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation sowie den durch die Denitrifikation rückgewonnenen Sauerstoff zu ermitteln. Diese Bestimmungsstücke fließen in die CSB-Bilanz von Kläranlagen ein, in denen sowohl eine Nitrifikation, als auch eine Denitrifikation stattfindet.

Im kommunalen Abwasser liegt Stickstoff hauptsächlich als Ammonium und organisch gebunden vor (NH_4-N und orgN). Die Summe aus anorganischem Ammonium und organisch gebundenem Stickstoff wird als TKN – Total Kjehldahl Stickstoff bezeichnet.
Bei Anlagen, die nitrifizieren und denitrifizieren kann Stickstoff über drei Pfade aus dem System Kläranlage entfernt werden. Über das gereinigte Abwasser als Ammonium, in oxidierter Form (NO_2, NO_3) sowie organisch gebunden; über den Klärschlamm; und gasförmig (N_2) als Endprodukt der Denitrifikation.
Aus diesem Grund kann eine Stickstoffbilanz in den allermeisten Fällen nur „offen“ erstellt werden. Der Anteil an gasförmigem Stickstoff ist „mit vertretbarem Aufwand“ messtechnisch nicht erfassbar, weshalb eine Abschätzung über andere Größen erfolgen muss. Eine geschlossene Bilanz wäre theoretisch für Anlagen, die nur auf Kohlenstoffentfernung ausgerichtet sind, möglich. Allerdings kann auch in diesen Anlagen eine nicht erkannte teilweise Nitrifikation stattfinden. Auch eine Denitrifikation kann in „ausschließlich“ nitrifizierenden Anlagen „unbeabsichtigt“ stattfinden. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Kläranlagen handelt es sich um nitrifizierende/denitrifizierende, weshalb auf diese Problematik nicht näher eingegangen wird.

1. Stickstoffbilanz einer gesamten Kläranlage

Die in einer Kläranlage entfernte Stickstofffracht entspricht der Summe aus N-Fracht im entsorgten Schlamm und der in der biologischen Reinigungsstufe denitrifizierten N-Fracht. Abbildung 9 zeigt die Stickstoffströme einer gesamten Kläranlage.

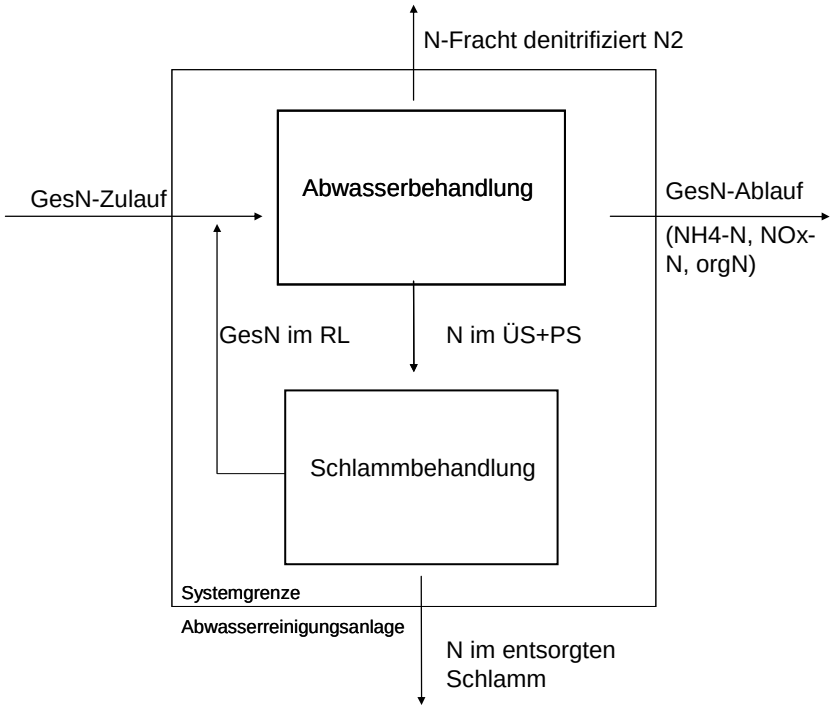


Abbildung 9 Stickstoffflüsse einer nitrifizierenden/denitrifizierenden Abwasserreinigungsanlage

Demnach ergibt sich die in Gleichung 22 aufgestellte Bilanz:

$$\eta N = Q_{zu} * GesN_{zu} - Q_{ab} * GesN_{ab} = Q_{KS} * TS_{KS} + N_{deni} \quad (22)$$

Q_{zu}	*Zulaufmenge*	m^3/d
Q_{ab}	*Ablaufmenge Nachklärung*	m^3/d
$GesN_{zu}$	*Gesamter N im Zulauf zur KA*	kg/m^3
$GesN_{ab}$	*Gesamter N im Ablauf der Nachklärung*	kg/m^3
N_{KS}	*N-Fracht des Klärschlamms*	*kg/d*
N/TS	*N-Gehalt des Klärschlamms*	*kg N/kg TS*
N_{deni}	*Denitrifizierte Stickstofffracht (gasförmiges N_2)*	*kg/d*

Eine direkte Überprüfung der denitrifizierten N-Fracht ist nicht möglich, denn dies würde die Messung des dabei entstehenden elementaren Stickstoffs voraussetzen. Allerdings ist eine Abschätzung aus den Zu- und Ablauffrachten sowie aus der Schlammproduktion möglich. Die denitrifizierte Fracht muss der Differenz aus entfernter N-Fracht und N im ÜS entsprechen. Somit wird der fehlende Pfad der offenen Bilanz über Gleichung 23 ermittelt:

$$N_{deni} = Q_{zu} * GesN_{zu} - Q_{ab} * GesN_{ab} - Q_{ÜS} * TS_{ÜS} * N/TS \quad (23)$$

Diese Gleichung verdeutlicht die Bedeutung der Überprüfung der Überschussschlammfracht durch eine zuvor durchgeführte Phosphor- oder CSB-Bilanz.

Fehler in der Überschussschlammfracht führen dann zu einer Fehleinschätzung der Denitrifikation. Eine Plausibilitätsüberprüfung der Stickstoffbilanz und folglich der Messergebnisse kann dennoch durchgeführt werden:

Eine Überprüfung der nitrifizierten N-Fracht durch den Vergleich mit der Fracht an oxidierten Stickstoffverbindungen im Ablauf wird in Gleichung 24 beschrieben:

$$N_{nitr} = Q_{zu} * TKN_{zu} - Q_{ÜS} * TS_{ÜS} * N/TS - Q_{ab} * (NH_4 - N_{ab} + orgN_{ab}) \geq Q_{ab} * (NO_x - N_{ab}) \quad (24)$$

Bei nitrifizierenden/denitrifizierenden Anlagen ist die nitrifizierte N-Fracht immer größer als die Fracht an oxidierten N-Verbindungen im Ablauf, andernfalls ist von Fehlern in der Frachtbestimmung auszugehen. Der zufließende TKN kann dem Gesamtstickstoff im Zulauf gleichgesetzt werden, da die oxidierten N-Verbindungen Nitrat und Nitrit im Zulauf kommunalen Abwassers im Allgemeinen vernachlässigt werden können.

Ein weiterer Schritt ist die Abschätzung der Nitratatmung aus der denitrifizierten Stickstofffracht. Unter der Nitratatmung versteht man den Sauerstoffverbrauch für die Kohlenstoffatmung mit Nitrat als Elektronenakzeptor (OVD).

$$OVD = 2{,}86 * N_{deni} \quad (25)$$

An dieser Stelle schließt sich der Kreis zur CSB-Bilanz. Der Sauerstoff, der für die Nitrifikation benötigt wird, sowie der bei der Denitrifikation rückgewonnene Sauerstoff müssen bei der Ermittlung des Sauerstoffbedarfs für die Oxidation der organischen Kohlenstoffverbindungen über den Energieverbrauch in der biologischen Stufe berücksichtigt werden.
Bei Anlagen, in denen die Nitrifikation und Denitrifikation simultan stattfinden, ermöglicht das Verhältnis der Frachten von OVD zu OVC eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung der Plausibilität der Ergebnisse. Es gilt nach Gleichung 26 (SVARDAL et al., 1998)

$$OVD/OVC < 1 \quad (26)$$

Konkreter sollte in der Regel nach Gleichung 27 gelten (NOWAK, 2012):

$$OVD \leqslant 0{,}55 * OVC \quad (27)$$

2. Stickstoffbilanz einer nitrifizierenden/denitrifizierenden biologischen Stufe

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Stickstoffbilanz über eine biologische Stufe schon vorweggenommen. Abbildung 10 stellt die einer biologischen Reinigungsstufe zu- und abfließenden Stickstofffrachten dar.

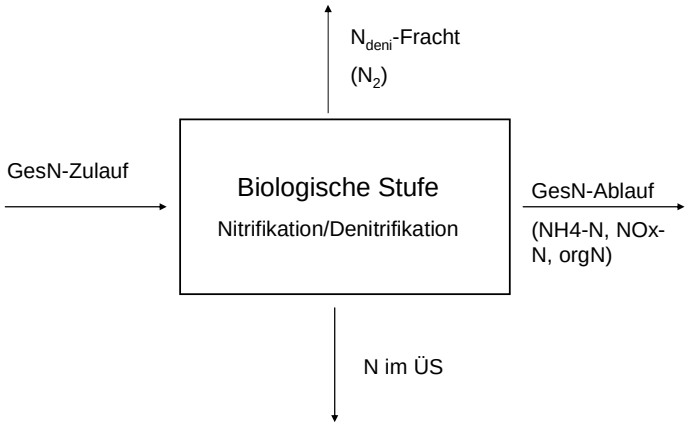


Abbildung 10 Stickstoffflüsse einer nitrifizierenden/denitrifizierenden biologischen Stufe

Die entfernte Stickstofffracht entspricht der Summe der N-Fracht im Überschussschlamm und der denitrifizierten N-Fracht.

$$\eta N = Q_{ÜS} * TS_{ÜS} * N/TS + N_{deni} \qquad (28)$$

3.4.5 Feststoffbilanz

Bilanzierungen der Feststoffe können nur über mechanische Teilsysteme einer Abwasserreinigungsanlage erstellt werden. Die einer Kläranlage zugeführten Feststoffe unterliegen zum Teil der Hydrolyse, wodurch sie in lösliche Verbindungen umgewandelt werden. Zum anderen werden im Abwasser gelöste Stoffe zum Aufbau von Biomasse, also Feststoffen, benötigt und dadurch in solche umgebaut.

Feststoffbilanz einer Schlammfaulung

Eine Bilanzierung der gesamten Feststoffströme einer Schlammfaulung ist nicht möglich. Die organischen Feststofffrachten einer Schlammfaulung lassen sich über eine CSB-Bilanz verifizieren. Das aus den bei der Faulung abgebauten organischen Substanzen entstehende Faulgas konnte bei den betrachteten Kläranlagen nicht verifiziert werden.
Allerdings lässt sich der Faulgasanfall über die Verminderung des Glühverlustes (entspricht der organischen Trockensubstanz) überprüfen. Demnach liegt der spezifische Faulgasanfall zwischen 0,9 und 1 m^3 Gas pro kg abgebauter Trockensubstanz (GUJER, 2007).

Auch die Betrachtung der anorganischen Feststofffrachten ermöglicht eine vereinfachte Bilanzierung. Es wird davon ausgegangen, dass die anorganischen Stoffe durch den anaeroben Abbau in der Faulung keiner Veränderung unterliegen, sofern keine

chemischen Lösungs- oder Fällungsvorgänge stattfinden. Demnach gilt, dass der Zulauf anorganischer Stoffe zur Faulung dem Ablauf anorganischer Stoffe entspricht.

$$Q_{FBzu} * TS_{Fr.zu} = Q_{FBab} * TS_{Fr.ab} \quad (29)$$

Q_{FBzu}	*Zulaufmenge Schlammfaulung*	m^3/d
Q_{FBab}	*Ablaufmenge Schlammmenge*	m^3/d
$TS_{Fr.zu}$	*Trockensubstanz des Rohschlamms*	kg/m^3
$TS_{Fr.ab}$	*Trockensubstanz des ausgefaulten Schlamms*	kg/m^3

3.4.6 Massenbilanzierung der Arzneimittelwirkstoffe

Die Arzneiwirkstoffe können das System Kläranlage entweder über das gereinigte Abwasser oder über den Klärschlamm verlassen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe ist ein Austrag über die Gasphase nicht von Relevanz (siehe 2.3.3 Verflüchtigung und Stoffeigenschaften im Anhang).
Die aus der Kläranlage entfernte Fracht eines Stoffes setzt sich aus der Summe der biologisch abgebauten Fracht und der am Schlamm adsorbierter Fracht zusammen. Diese Summe muss der Differenz aus Zu- und Ablauf der betrachteten Substanz entsprechen.

$$Entfernte\ Fracht = Zulauffracht - Ablauffracht = Biolog.\ Abbau + Adsorption$$

Ein Abbau kann in der biologischen Stufe sowie in der Schlammfaulung stattfinden. Der Wirkungsgrad für den Abbau eines Arzneiwirkstoffes im System Kläranlage ergibt sich demnach:

$$\eta X = \left(Q_{zu} * C_{Xzu} - Q_{ab} * C_{Xab} - Q_{KS} * C_{X_{KS}}\right) / Q_{zu} * C_{Xzu} \quad (30)$$

X	*Arzneimittelwirkstoff*	
C_X	*Konzentration des Arzneiwirkstoffes*	*g/l*
Q_{zu}	*Zulaufmenge*	*l/d*
Q_{ab}	*Ablaufmenge Nachklärung*	*l/d*
QKS	*Stabilisierter Klärschlamm*	*kg TS/d*
C_{XKS}	*Konzentration des Arzneiwirkstoffes im Klärschlamm*	*g/kgTS*

Die Differenz aus der Fracht im Zulauf und der Summe aus der Fracht im Ablauf sowie im Überschussschlamm ergibt jenen Anteil, der in der biologischen Reinigungsstufe abgebaut worden sein muss (siehe Gleichung 31). Dieser Anteil wurde von der Biozönose im Belebungsbecken als Substrat für den Stoffwechsel verwendet. Somit kann die Entfernung in der biologischen Stufe von Kläranlage A in eine Entfernung mit dem

Überschussschlamm und in eine Entfernung durch biologischen Abbau unterscheiden werden. Analog zu Gleichung 30 gilt für den Wirkungsgrad der Entfernung eines Arzneiwirkstoffes im System Abwasserreinigung:

$$\eta X = (Q_{zu} * C_{Xzu} - Q_{ab} * C_{Xab}) / Q_{zu} * C_{Xzu} \quad (31)$$

X	*Arzneimittelwirkstoff*	
C_X	*Konzentration des Arzneiwirkstoffes*	*g/l*
Q_{zu}	*Zulaufmenge*	*l/d*
Q_{ab}	*Ablaufmenge Nachklärung*	*l/d*

Der Anteil, der in der biologischen Stufe abgebaut wird lässt sich aus Gleichung 32 ermitteln:

$$X_{abgebaut} = Q_{zu} * C_{Xzu} - Q_{ab} * C_{Xab} - Q_{ÜS} * C_{X_{ÜS}} \quad (32)$$

$X_{abgebaut}$	*In der biolog. Stufe abgebaute Fracht von X*	*g/d*
C_X	*Konzentration des Arzneiwirkstoffes*	*g/l*
$Q_{ÜS}$	*Abgezogene Überschussschlammmenge*	*l/d*

Ein weiterer Abbau kann im Teilsystem der Schlammbehandlung stattfinden. Es gilt (Gleichung 33):

$$\eta X_{Faulung} = (Q_{RS_{zu}} * C_{Xzu} - Q_{KS_{ab}} * C_{Xab}) / Q_{RS_{zu}} * C_{Xzu} \quad (33)$$

Q_{RS}	*Rohschlammenge, Zulauf Faulung*	*l/d*

Nicht nachweisbare Substanzen wurden in den Berechnungen durch Null ersetzt. Für Konzentrationen, die unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, wurde ein errechneter Wert verwendet. Dieser wurde aus dem Mittelwert aus Bestimmungs- und Nachweisgrenze ermittelt. Substanzen, die im Zulauf nicht nachweisbar waren, werden nicht dargestellt. Metabolite wurden in den Berechnungen gemeinsam mit ihrem Ausgangsstoff betrachtet. Die berechneten Entfernungsraten wurden immer auf den Zulauf des jeweils betrachteten Systems bezogen. Die Entfernungsraten wurden mit den Arzneimittelfrachten im jeweiligen Kompartiment berechnet. Ist die Fracht einer Substanz im Ablauf größer als im Zulauf, ergibt sich eine Summe größer 100 %.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt und besprochen: Es erfolgt eine Gliederung in folgende Unterpunkte:

- Phosphorbilanz
- CSB-Bilanz
- Stickstoffbilanz
- Arzneimittelwirkstoffe

4.1 Massenbilanzen

Zur Bilanzierung der Parameter Phosphor, CSB und Stickstoff wurden Daten aus der Eigenüberwachung der Kläranlagen A und B sowie im Zuge der Probenahmen analysierte Referenzparameter herangezogen. Für Kläranlage A wurden diese Daten über einen Zeitraum von 2 Monaten verwendet (01.06.2010 – 01.08.2010). Die Betriebstagebücher der Kläranlage B standen aus dem Monat Juni 2010 (01.06.2010 – 01.07.2010) und den Monaten Jänner bis April 2009 zur Verfügung. Aufgrund von Dateninkonsistenz konnte nicht für alle Parameter ein Vier-Monatsmittel ermittelt werden. Sofern möglich wurde für alle Berechnungen das Mittel der einzelnen Monatsmittel (Jan. bis April 2009) verwendet.

In Tabelle 5 und 6 sind die für die Berechnungen relevanten Analyseergebnisse der Parameter Phosphor, CSB, Stickstoff und allgemeiner Parameter zusammengefasst. Mehrheitlich sind dies Daten aus der Eigenüberwachung der Kläranlagen, teilweise wurden auch die im Zuge der Probenahmen zur Analyse der Arzneiwirkstoffe analysierten Referenzparameter verwendet.

Tabelle 5 Datenbasis: Parameter aus der Eigenüberwachung und Referenzparameter der Kläranlage A; *…Referenzparameter, **…nicht verwendeter Referenzparameter

Parameter	**Zulauf**			**Ablauf**			**Zulauf Faulung**			**Klärschlamm entwässert**		
EW_{60}	80.000 (CSB-Auslastung 39.200)											
Q (m^3/d)	9.023			9.023			406			59		
	mg/l	**kg/d**	**g/EW*d**	**mg/l**	**kg/d**	**g/EW*d**	**g/kg**	**kg/d**	**g/EW*d**	**g/kg**	**kg/d**	**g/EW*d**
CSB	485	4.372	112	20	183	5	85** g/l	2.598	66	49** g/l	1.418	36
CSB-filtr.	180*	1,6	0,04	27*	0,2		-	-	-	-	-	-
TOC	110*	1,0	0,03	7,6*	0,1		370*	961	25	290*	83	2
N_{ges}	58	523	13	19	172	4	41*	107	3	32*	45	1
NH_4-N	35	316	8	0,4	3,6	0,1	-	-	-	-	-	-
NO_3-N	-	-	-	17	157	4	-	-	-	-	-	-
P_{ges}	5,7	52	1,3	0,38	3,5	0,1	25*	65	2	35	50	1
TS	-	-	-	-	-	-	6,4 kg/m^3	2.598	66	24,2 kg/m^3	1.418	36
oTS	-	-	-	-	-	-	4,6 kg/m^3	1.863	48	14,1 kg/m^3	824	21

Tabelle 6 Datenbasis: Parameter aus der Eigenüberwachung und Referenzparameter der Kläranlage B; *…Referenzparameter, **…nicht verwendeter Referenzparameter

Parameter	**Zulauf**			**Ablauf**			**Primärschlamm**			**Klärschlamm entwässert**		
EW_{60}	138.150											
Q (m^3/d)	27.350			27.350			872			211		
	mg/l	**kg/d**	**g/EW*d**	**mg/l**	**kg/d**	**g/EW*d**	**g/kg**	**kg/d**	**g/EW*d**	**g/kg**	**kg/d**	**g/EW*d**
CSB	653	17.864	129	29	805	6	49* g/l	4.500	33	9,7** g/l	5.200	38
CSB-filtr.	230*	6,3	0,16	28*	0,8	0,01	-	-		-	-	-
TOC	150*	4,1	0,03	11*	0,3	0,00	370*	1665	12	270*		
N_{ges}	42	1.152	8	11	300	2	29*	131	201	33*	109	0,8
NH_4-N	23	641	5	1,5	42	0,3	-	-	-	-	-	-
NO_3-N	-	-	-	7,13	195	7,1	-	-	-	-	-	-
P_{ges}	9,3	254	1,8	0,29	7,9	0,1	12*	10	0,1	32*	166	1,2
TS	-	-	-	-	-	-	5,2 kg/m^3	4.500	33	24,7 kg/m^3	5.200	38
oTS	-	-	-	-	-	-	3,7 kg/m^3	3.227	23	14,4 kg/m^3	3.021	22

4.1.1 Phosphorbilanz

Die Phosphorfrachten wurden mittels Gleichung 6 für die gesamte Kläranlage, sowie mittels Gleichung 8 für die biologische Stufe ermittelt. Abbildung 11 und 12 zeigen, dass die Phosphorbilanzen nur für Kläranlage A geschlossen erstellt werden konnten. Es bestätigt sich die gute Durchführbarkeit sowie die in der Literatur beschriebene einfache Überprüfung des Überschussschlammanfalls für Anlage A. Durch die geschlossene Erstellung der Phosphor-Bilanz konnten die Wasserfrachten im Zu- und Ablauf der Kläranlage A überprüft werden. Dies gilt insbesondere auch für die Frachten des Überschussschlammes.

Die Phosphorbilanzierungen der Anlage B konnten nicht geschlossen werden. Bei der Bilanz über die gesamte Anlage mit der Schlammfaulung als Systemgrenze ergibt die Phosphorfracht im Klärschlamm nur etwa die Hälfte der Phosphorfracht im Zulauf. Dies deutet auf Fehler in der Klärschlammerfassung hin. Die erfasste Klärschlammmenge scheint deutlich zu gering zu sein. Da der Phosphorgehalt im Überschussschlamm der Anlage B nicht gemessen wurde, konnte keine Bilanzierung über die biologische Stufe gemacht werden.

In Kläranlage A wurde der Phosphorgehalt im Rohschlamm (Überschussschlamm; Beschickung Faulung) bezogen auf die Trockensubstanz gemessen. Er beträgt 0,025 kg P/kg TS. Rechnerisch ergibt sich dieser Wert aus der in der Anlage entfernten P-Fracht (Differenz aus Zu- und Ablauffracht) bezogen auf die Rohschlammfracht mit 0,019 kg P/kg TS. Diese Abweichung von ca. 24 % spiegelt sich in der berechneten Phosphorfracht des Überschussschlamms (siehe Abbildung 11) wider, die mit dem gemessen P/TS von 0,025 ermittelt wurde.

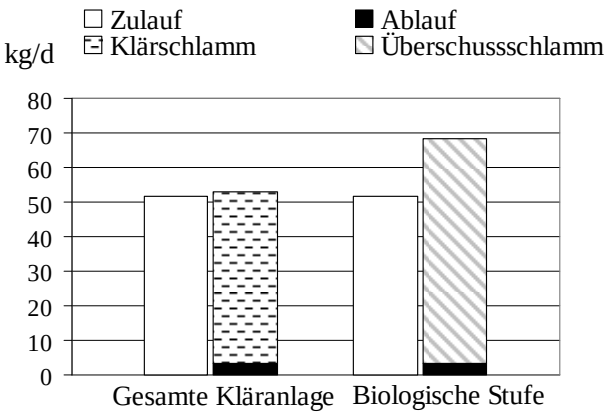


Abbildung 11 Phosphorbilanz der Kläranlage A über die gesamte Kläranlage und die biologische Stufe, Phosphorfracht in kg/d

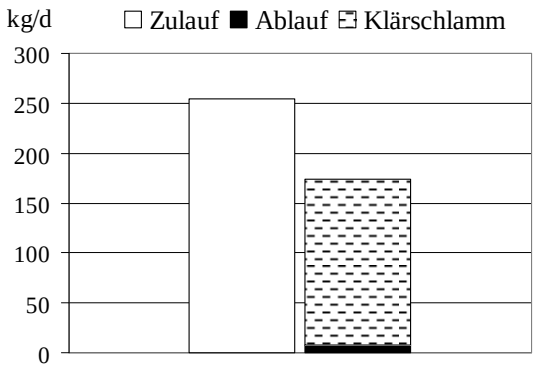


Abbildung 12 Phosphorbilanz der Kläranlage B über die gesamte Kläranlage, Phosphorfracht in kg/d

Bezogen auf den stabilisierten und entwässerten Schlamm (Klärschlamm) wurde ein Phosphorgehalt von 0,035 kg P/kg TS gemessen. Dies stimmt sehr gut mit dem errechneten Phosphorgehalt von 0,035 kg P/kg TS überein, welcher aus der entfernten P-Fracht bezogen auf die Trockensubstanz des Klärschlammes ermittelt wurde.

Für Kläranlage B konnte im Rohschlamm (Primärschlamm und Überschussschlamm; Beschickung Faulung) ein Phosphorgehalt berechnet werden. Aus der Differenz des Zu- und Ablaufgehaltes des Phosphors bezogen auf die Trockensubstanz des Rohschlammes ergibt sich ein P/TS-Gehalt von 0,027 kg P/kg TS. Dieser Wert stimmt gut mit Erfahrungswerten aus der Literatur überein (CLARA et al., 2013). Im stabilisierten Klärschlamm wurde ein Phosphorgehalt von 0,032 kg P/kg Trockensubstanz gemessen. Rechnerisch wurde ein Wert von 0,062 kg P/kg TS, bezogen auf die Trockensubstanz des stabilisierten Klärschlamms, bestimmt. Dies zeigt eine deutliche Abweichung vom gemessenen Phosphorgehalt und bildet die Grundlage zur Annahme, dass die im Zuge der Eigenüberwachung gemessenen Klärschlammmengen nicht korrekt sind. Auf dieser Grundlage wurden die Klärschlammmengen der Kläranlage B für die Berechnungen der Arzneimittelfrachten adaptiert (siehe 4.1.5).

Wie in der Literatur berichtet, erweist sich die Phosphorbilanz als ein einfach anwendbares und geeignetes Instrument zur Überprüfung der Wasser- und Schlammfrachten einer Kläranlage. Ein Vorteil der P-Bilanz ist, dass für ihre Durchführung wenige Bestimmungsstücke nötig sind. Im Vergleich zum Parameter CSB ist die Messung des Phosphorgehaltes ist weniger fehleranfällig.
Für Kläranlage A konnte die Phosphorbilanz über die Gesamtanlage und die biologische Stufe geschlossen erstellt werden. Der gemessene Phosphorgehalt im Überschussschlamm weicht um ca. 24% von der berechneten P-Fracht im Überschussschlamm ab. Dennoch konnten mittels der P-Bilanz die Wasser- und Schlammfrachten der KA A verifiziert werden.

Für KA B konnte die Klärschlammfracht nicht verifiziert werden, weshalb diese aufgrund von Erfahrungswerten berechnet wurde (siehe 4.1.5).

4.1.2 CSB-Bilanz

Die CSB-Bilanzen wurden nach Gleichung 11 bis 20 ermittelt. Die Ergebnisse der Bilanzierungen über die biologische Stufe sowie über die gesamte Kläranlage (Systemgrenze anaerobe Schlammbehandlung) sind in Abbildung 13 und 14 dargestellt. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Bestimmungsstücke der CSB-Bilanzen besprochen und mit Erfahrungswerten aus der Literatur verglichen.

Die CSB-Konzentration der stabilisierten Klärschlämme (KS) wurde gemessen, allerdings war es im Zuge der Berechnungen nicht möglich, auf eine plausible CSB-Fracht im Klärschlamm zu kommen. Hier ergaben sich durch die Ermittlung aus Klärschlammanfall und aus den gemessenen CSB-Konzentrationen im Klärschlamm für Anlage A deutlich zu große, für Anlage B deutlich zu kleine Werte. Eine Beurteilung der Größenordnung ist einfach möglich, da der CSB im Klärschlamm in etwa der Trockensubstanz entsprechen sollte. Die Trockensubstanz des Klärschlamms wurde in beiden Anlagen bestimmt (siehe Tabelle 9 und 10). Das Verhältnis von CSB/TS ist ca. 1. Dieser Faktor wurde zur Abschätzung des CSB-Gehaltes im Klärschlamm verwendet. Es ergibt sich somit für Anlage A eine Fracht von ca. 1.400 kg CSB/d, sowie für Anlage B eine Fracht von ca. 3.700 kg CSB/d im Klärschlamm. Auf die Einwohnerwerte bezogen ergeben sich spezifische Frachten von 36 g CSB/(EW*d) bzw. 38 g CSB/(EW*d). Diese Werte liegen im Vergleich zur Literatur etwas über den Erfahrungswerten (25 bis 30 g CSB/(EW*d) in KROISS und SVARDAL, 2009).

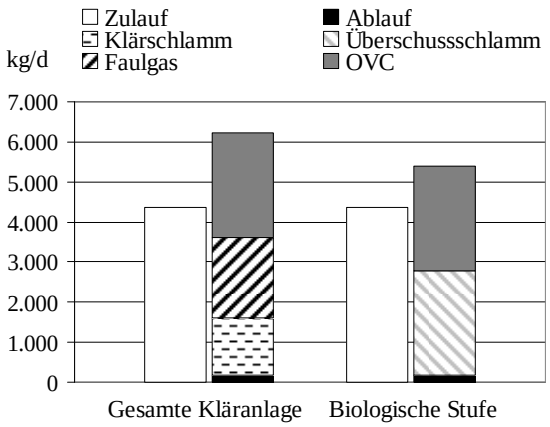


Abbildung 13 CSB-Bilanz der Kläranlage A über die gesamte Anlage und die biologische Reinigungsstufe, CSB-Fracht in kg/d

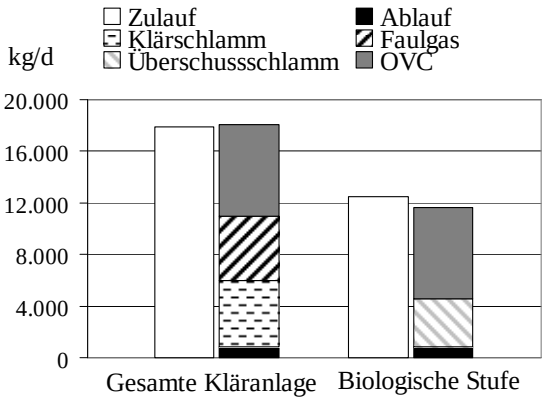


Abbildung 14 CSB-Bilanz der Kläranlage B über die gesamte Anlage und die biologische Reinigungsstufe, CSB-Fracht in kg/d

Die Ermittlung des Faulgasanteils erfolgte über die Stromproduktion des Blockheizkraftwerks, mit dem beide untersuchten Kläranlagen ausgestattet sind. Für Anlage A bzw. B ergab sich ein Methananfall von 700 Nm^3/d bzw. 1.750 Nm^3/d. Nach Gleichung 19 erhält man daraus die dem Methananfall entsprechende CSB-Fracht (siehe Abbildung 13 und 14). Die Einwohnerwert (EW)-spezifische Fracht beträgt für Kläranlage A 50 bzw. 37 g CSB/(EW*d) für Kläranlage B. KROISS und SVARDAL (2009) berichten für Anlagen mit Vorklärung von 30 bis 40 g CSB/(EW*d) im Faulgas. Der Wert von Anlage B stimmt gut mit diesen Erfahrungswerten überein.

Der für die CSB-Entfernung in der biologischen Stufe von den Mikroorganismen benötigte Sauerstoffbedarf (OVC) wurde mit Gleichung 13 über den Energiebedarf für die Belüftung ermittelt. Der OVC beträgt für Kläranlage A ca. 3.000, für Kläranlage B ca. 7.000 kgO_2 pro Tag. Werden der für die Nitrifikation (OVN) benötigte, sowie der bei der Denitrifikation (OVD) rückgewonnene Sauerstoff nach Gleichung 14 und 15 berücksichtigt, erhält man ein Gesamtergebnis von 2.600 (A) bzw. 7.069 (B) kg O_2 bzw. kg CSB pro Tag. Die Ergebnisse des OVN und OVD werden in Kapitel 4.1.3 näher beschrieben. Der OVC sollte erfahrungsgemäß das 1,5- bis 2,1-Fache des Energieverbrauchs für die Belüftung betragen (SVARDAL et al., 1998). Kläranlage A ist mit 1,0 deutlich unter diesem Verhältnis, Kläranlage B liegt mit 2,1 im Bereich der Erfahrungswerte.

Diese Bestimmungsstücke (CSB im KS, im Faulgas und OVC) ergeben die Pfade, auf denen der CSB die Kläranlage (Gesamtsystem) verlassen kann. Verglichen mit dem in der Kläranlage gesamt entfernten CSB weicht ihre Summe um plus 30 % (KA A) bzw. minus 5 % (KA B) ab.

Zur Bestimmung des CSB-Gehalts im Überschussschlamm wurde die Trockensubstanz des Überschussschlamms herangezogen. Wird davon ausgegangen, dass ein Gramm CSB einem Gramm Trockensubstanz entspricht, ergibt sich für Kläranlage A eine CSB-Fracht von ca. 2.600 kg CSB/d, für Kläranlage B ca. 3.700 kg CSB/d. KROISS und SVARDAL (2009) geben für Anlagen mit Vorklärung Einwohnerwert-spezifische CSB-Frachten im ÜS von 27 bis 34 g CSB/(EW*d) an. Dieser Wert beträgt für Kläranlage B 27 g CSB/(EW*d), was gut mit der Literatur übereinstimmt. Für Kläranlage A beträgt der CSB im ÜS 65 g CSB/(EW*d).

Die Summe aus CSB im Überschussschlamm ($CSB_{ÜS}$) und Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen für die CSB-Entfernung (CSB_{OVC}) muss nach Gleichung 18 dem in der biologischen Stufe entfernten CSB entsprechen. In Kläranlage A übersteigt diese Summe den Sollwert um 23 %. Dies liegt an dem deutlich zu hohen CSB_{OVC} (siehe Tabelle 7), wobei Abweichungen von ± 20 % noch tolerabel sind. Die Ergebnisse von Kläranlage B stimmen sehr gut mit der Literatur überein. Die Summe aus $CSB_{ÜS}$ und CSB_{OVC} ergibt 93 % (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit Erfahrungswerten (SVARDAL et al, 1998): *…Erfahrungswerte für Druckbelüftung, **…GUJER (2007), ***… MÜLLER (1999)

	Erfahrungswerte	Kläranlage A	Kläranlage B
CSB/oTS	1,4-1,5	1,4	1,4
CSBÜS/ηCSB			
ohne VK	0,45-0,6	0,6	
mit VK	0,33-0,55		0,33
CSBOVC/ηCSB			
ohne VK	0,4-0,55	0,62	
mit VK	0,45-0,67		0,60
CSBÜS/ηCSB + CSBOVC/ηCSB	1	1,23	0,93
OVC/P	1,5-2,1*	1,0	2,1
$\eta TS_{FT}/TSzu_{FT}$	ca. 0,5**	0,45	0,56
Spezif. Faulgasanfall Nm3/kgTSFTabgeb	0,9-1**	0,99	0,63
ηN/CSBzu	0,09-0,1***	0,08	0,11

Die Durchführung der CSB-Bilanz erwies sich als deutlich komplexer als die P-Bilanz. Es sind nicht nur mehr Bestimmungsstücke erforderlich; auch die Anforderungen an die Qualität der einzelnen Parameter sind höher. Ebenso ist die Messung des CSB-Gehaltes im Allgemeinen fehleranfälliger als die Bestimmung des Phosphorgehaltes. Diese Problematik zeigt sich bei der Ermittlung der CSB-Frachten in den stabilisierten Klärschlämmen. Mit den darin gemessenen CSB-Gehalten konnten keine plausiblen CSB-Frachten ermittelt werden und die Frachten mussten folglich mittels Erfahrungswerten angepasst werden. Auch die Ermittlung des Parameters OVC, die indirekt über den Energiebedarf für die Belüftung erfolgte, ist aufgrund der Vielzahl an nötigen Parametern, schwierig und fehleranfällig.
Insgesamt stimmen die CSB-Frachten der Kläranlage B sehr gut mit Erfahrungswerten aus der Literatur überein. Die Bilanzierungen der Anlage A weisen höhere Abweichungen von den Erwartungswerten auf (siehe Tabelle 7). Möglich Ursachen für diese Unterschiede liegen in der Qualität der Betriebsaufzeichnungen.

4.1.3 N-Bilanz

Die Stickstoffbilanzen wurden nach Gleichungen 21, 22 und 23 als „offene“ Bilanz erstellt. Eine Plausibilitätsprüfung der Bilanzgrößen konnte mittels Gleichung 24, 25 und 26 durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 und 16 dargestellt.

Bei Betrachtung der gesamten Kläranlage erfolgt die Abschätzung des denitrifizierten Stickstoffs aus der Differenz des in der Anlage entfernten Stickstoffs und des im Überschussschlamm abgezogenen Stickstoffs. Der Stickstoffgehalt wurde im Überschussschlamm bezogen auf die Trockensubstanz gemessen. In Kläranlage A beträgt er 0,041 kg N/kg TS. Für Kläranlage B wurde ein Wert von 0,042 kg N/kg TS aus früheren

Schlammuntersuchungen angenommen (Fehler bei der Beprobung, siehe 4.1.5). Daraus ergibt sich nach Gleichung 22 für Kläranlage A eine denitrifizierte N-Fracht von 245 kg N/d bzw. 696 kg N/d für Kläranlage B. Die nitrifizierte Fracht wurde nach Gleichung 23 ermittelt und ergab für Anlage A ca. 400 kg N/d sowie 1.010 kg N/d für Anlage B.

Der durch die Denitrifikation rückgewonnene Sauerstoff wurde mit Gleichung 24 berechnet und beträgt 700 kg O_2/d (A) bzw. 1.989 kg O_2/d (B). Dieser Wert soll nicht mehr als 55 % des OVC – Sauerstoffbedarfs für die Kohlenstoffatmung, betragen. Mit 19 % (A) bzw. 28 % (B) ist dieses Kriterium erfüllt.

Der Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation (OVN) beträgt für Kläranlage A 1.060 kg O_2/d bzw. 1.910 kg O_2/d für Kläranlage B. Die auf den Einwohnerwert bezogene Fracht des OVN beträgt 13 g O_2/(EW*d) bzw. 14 g O_2/(EW*d) für Kläranlage A bzw. B. KROISS und SVARDAL (2009) ermittelten diese mit ca. 8 g O_2/(EW*d) für eine 2-stufige Belebungsanlage. Im Vergleich dazu liegen die Werte der Anlagen A und B darüber.

Auch im Klärschlamm wurde der Stickstoffgehalt gemessen. Auf die Trockensubstanz bezogen beträgt er 0,0315 bzw. 0,0329 kg N/ kg TS. Somit ergibt sich eine Stickstofffracht von 45 kg N/d (A) bzw. 170 kg N/d (B) im Klärschlamm der beiden Kläranlagen.

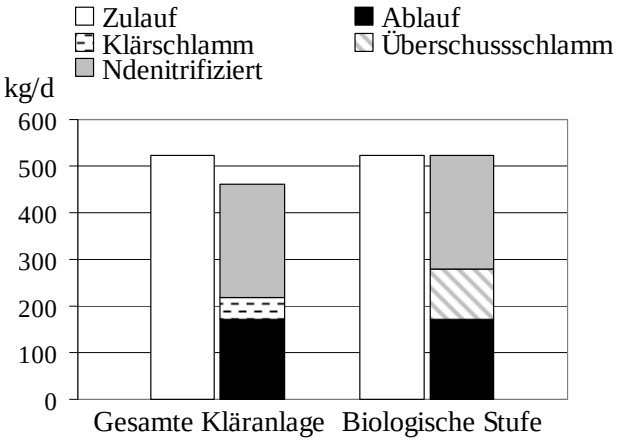


Abbildung 15 N-Bilanz der Kläranlage A über die gesamte Kläranlage und die biologische Stufe, N-Fracht in kg/d

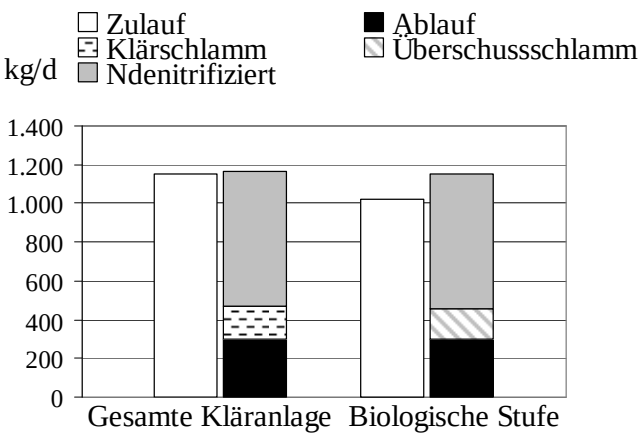


Abbildung 16 N-Bilanz der Kläranlage B über die gesamte Kläranlage und die biologische Stufe, N-Fracht in kg/d

Die Stickstoffbilanzen der untersuchten Kläranlagen konnten als „offene“ Bilanzen erstellt werden. Ein wesentliches Bestimmungsstück ist jener Stickstoffanteil, der die Anlage gasförmig verlässt. Dieser wird in Kläranlagen nicht bestimmt. Die N-Bilanz wurde zur Ermittlung des OVN und OVD, die der Berechnung des OVC dienen, durchgeführt (siehe 4.1.2). In dieser Arbeit spielt die Stickstoffbilanz ansonsten eine untergeordnete Rolle.

4.1.4 Feststoffbilanz

Die Bilanzierung der anorganischen Stoffe über die Schlammfaulung wurde nach Gleichung 29 berechnet. Die der Schlammfaulung zufließende anorganische (aTS-) Fracht muss der aTS-Fracht im Ablauf entsprechen.

Der Zulauf zur Schlammfaulung der KA A bzw. B beträgt 2.600 kg TS/d bzw. 7.500 kg TS/d. Über den Glührückstand (KA A u. B: GR = 28,3 Gew.-%) kann die anorganische Trockensubstanz des Zulaufs ermittelt werden. Die anorganische TS wird auch für den stabilisierten Schlamm (1.400 kg TS/d), der den Faulbehälter verlässt, berechnet (KA A: GR = 41,9 Gew.-%; KA B: GR = 42,9 Gew.-%). Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 für KA A und Abbildung 18 für KA B dargestellt. Die aTS-Fracht im ausgefaulten Schlamm der KA A ist um 20 % kleiner, als im Rohschlamm.

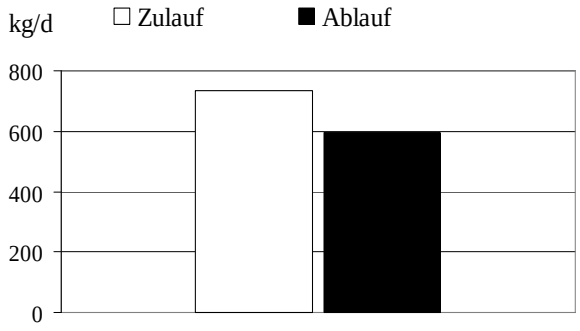


Abbildung 17 Bilanz der anorganischen Stoffströme der Schlammfaulung von KA A, Fracht in kg/d

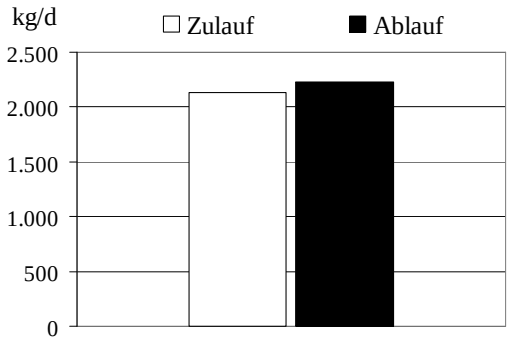


Abbildung 18 Bilanz der anorganischen Stoffströme der Schlammfaulung von KA B, Fracht in kg/d

4.1.5 **Massenbilanzen der Arzneiwirkstoffe**

Durch die Massenbilanzierungen der Parameter P, N und CSB (siehe Kapitel 4.1.1 bis 4.1.4) konnte auf die Plausibilität der verwendeten Betriebsdaten geschlossen werden.
Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass in Kläranlage B Fehler in der Klärschlammerfassung liegen. Tatsächlich wurde in Kläranlage B anstelle des Zulaufs zur Schlammfaulung der Primärschlamm beprobt. Aufgrund dieses Fehlers können die Bilanzen für Anlage B nicht in den Teilsystemen Abwasserreinigung und Schlammbehandlung durchgeführt werden. Eine Bilanzierung über die gesamte Kläranlage ist aber möglich. Eine Betrachtung der biologischen Stufe sowie der Schlammfaulung erfolgt aus diesem Grund nur für Kläranlage A.
Des Weiteren konnten im Zuge der Plausibilitätsüberprüfung die Klärschlammfrachten aus der Eigenüberwachung von Kläranlage B nicht verifiziert werden (siehe auch 4.1). Für die Bilanzierung der Arzneiwirkstoffe wurde deshalb ein Wert ermittelt. Mit der Annahme einer spezifischen Schlammproduktion von 40 g TS/(EW*d) (CLARA et al., 2013) wurde eine Schlammproduktion von rund 1.900 t TS/Jahr bzw. rund 5.200 t TS/Tag berechnet.

Nun werden die Frachten der Arzneimittelwirkstoffe auf ihren Pfaden in der Kläranlage berechnet. Als Ausgangsdaten dafür dienen die gemessenen Konzentrationen der Arzneiwirkstoffe an folgenden Punkten der Kläranlagen:

- Wasserlinie: Zulauf, Ablauf – Untersuchung aller Wirkstoffe
- Schlammlinie: Rohschlamm und stabilisierter Klärschlamm – Phenazon, Diazepam, Cocain, Benzoylecognin Sulfadiazin und Sulfadimidin wurden nicht untersucht,

sowie die in den Bilanzierungen verifizierten Wassermengen und Schlammfrachten aus der Eigenüberwachung der Kläranlagen (mit Ausnahme des stabil. KS der Kläranlage B):

Kläranlage A:

- Abwassermenge: 9.023 m^3/d
- Überschussschlamm: 2.600 kg TS/d
- Stabilisierter Schlamm: 1.400 kg TS/d

Kläranlage B:

- Abwassermenge: 27.350 m^3/d
- Überschussschlamm: 3.736 kg TS/d
- Stabilisierter Schlamm: 5.200 kg TS/d

Die Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe wurden in Drei-Wochenmischproben aus mengenproportionalen Tagesmischproben untersucht. Mit dem Konzentrationswert aus

dieser einen 3-Wochenmischprobe wurde die Fracht des jeweiligen Wirkstoffes berechnet. Hierbei gibt es keine Vergleichswerte oder Information über die Streuung der Konzentrationen, anhand derer mögliche Fehler bei der chemischen Analytik beurteilt werden könnten. Die Interpretierbarkeit der Arzneimittelbilanzen ist daher stark eingeschränkt.

4.2 Vorkommen und Verbleib der Arzneiwirkstoffe

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen von Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf, Ablauf, Primär- und Klärschlamm sowie der Bilanzierungen der Arzneiwirkstoffe dargestellt. Die Bilanzen wurden mit den Gleichungen 30 bis 33 berechnet.

In Tabelle 9 sind die Messergebnisse der Beprobungen des Zu- und Ablaufs sowie in Tabelle 10 des Primärschlamms bzw. Rohschlamms (Zulauf zur Schlammfaulung) und des Klärschlamms zu sehen. Des Weiteren sind in den Tabellen 7 und 8 die berechneten Frachten der Arzneiwirkstoffe angegeben. Die Arzneiwirkstoffe werden nach Indikationsgruppen geordnet dargestellt, besprochen und mit der Literatur verglichen.

- das Vorkommen im wasserseitigen Kläranlagenzu- und -ablauf
- das Verhalten in der Kläranlage:
    - Gesamtsystem Kläranlage - KA A und KA B
    - Abwasserreinigung (Wasserlinie) – KA A
    - Schlammfaulung (Schlammlinie) – KA A

Bei der Bilanzierung für das Gesamtsystem Kläranlage kann die Gesamtentfernung eines Arzneiwirkstoffes in die Adsorption an den stabilisierten Klärschlamm sowie in den durch biologische Prozesse abgebauten Anteil unterschieden werden. Ein biologischer Abbau kann in der Belebungsstufe der Abwasserreinigung und in der anaeroben Schlammfaulung stattfinden. Eine Unterscheidung dieser beiden Anteile ist bei einer Bilanzierung über die gesamte Kläranlage nicht möglich.

Für Kläranlage A wird der Abbau in der Belebungsstufe bei der Bilanzierung für das Teilsystem der biologischen Stufe berechnet. Auch für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung kann für Kläranlage A der anaerob abgebaute Anteil der Arzneiwirkstoffe berechnet werden. Aufgrund eines Messfehlers bei der Schlammbeprobung konnte für KA B keine Unterscheidung in Wasser- und Schlammlinie gemacht werden (siehe 4.1.5).

Zwischen den Ergebnissen der Bilanzierungen für die biologische Stufe und für die Gesamtanlage sind für die Mehrheit der untersuchten Arzneiwirkstoffe keine Unterschiede festzustellen. Dies liegt daran, dass die Adsorption für sie kein bedeutender

Entfernungspfad aus der Kläranlage ist. Der Adsorptionsanteil liegt für die meisten untersuchten Stoffe deutlich unter 10 % der Gesamtzulauffracht zur Kläranlage. Deutliche Unterschiede zwischen den Entfernungsraten in der Belebungsstufe und der Gesamtanlage sind bei Stoffen erkennbar, für die die Adsorption mit > 20 % der Zulauffracht relevant ist. Wird ein großer Anteil der gesamt zulaufenden Fracht in die Faulung eingetragen und dort zu einem hohen Anteil abgebaut, dann ist dieser Anteil in der Summe aus Abbau in der Biologie und Abbau in der Faulung erkennbar. Der in der Kläranlage gesamt abgebaute Anteil ist dann größer, als der nur in der biologischen Stufe abgebaute Anteil.

Verweise auf Stoffkonzentrationen aus der Literatur sind der Tabelle 3, Verweise auf Entfernungsraten in der Literatur sind der Tabelle 11 zu entnehmen, sofern nicht eine andere Referenz angegeben wurde.

Das Verhalten der Stoffe in der Kläranlage wird anhand ihrer Eigenschaften besprochen, die im Anhang 7 in einer Tabelle angeführt sind. Dabei wird nach folgenden Kriterien beurteilt:

Der biologisch abgebaute Anteil einer Substanz auf den Zulauf bezogen wird mit der Abbaukonstante K_{biol} in l/(gSS*d) beurteilt. Analog zu den Erläuterungen in 2.3 wird unterschieden (JOSS et al., 2006):

- $K_{biol} < 0{,}1$ L/(gSS*d) Kein biologischer Abbau < 20 %
- $0{,}1 \leq K_{biol} \geq 10$ L/(gSS*d) Teilweiser Abbau 20 – 90 %
- $K_{biol} > 10$ L/(gSS*d) Guter Abbau > 90 %

Der adsorptiv entfernte Anteil einer Substanz auf den Zulauf bezogen wird anhand der Verteilungskoeffizienten K_d oder K_{OW} beurteilt. Es gilt (JOSS et al., 2004 in TERNES et al., 2006):

- $K_d < 0{,}5$ L/(gSS*d) Kein Adsorptionspotential < 20 %
- $0{,}5 \leq K_d \geq 1$ L/(gSS*d) Mittleres Adsorptionpotential 20 – 90 %
- $K_d > 1$ L/(gSS*d) Hohes Adsorptionspotentail > 90 %

Für den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW} gilt nach ROGERS (1996 in CLARA 2007):

- Log $K_{OW} < 2{,}5$ Geringes Adsorptionspotential
- log $K_{OW} > 2{,}5$ und $< 4{,}0$ Mittleres Adsorptionspotential
- log $K_{OW} > 4{,}0$ Hohes Adsorptionspotential

Tabelle 8 Konzentrationen (3-Wochen-Mischproben) und Frachten der untersuchen Arzneimittelwirkstoffe in Kläranlage A und B, BG = Bestimmungsgrenze, NG = Nachweisgrenze, n.n. = nicht nachweisbar

	Zulauf					**Ablauf**				
	A		**B**		**BG/NG**	**A**		**B**		**BG/NG**
	ng/l	**g/d**	**ng/l**	**g/d**	**ng/l**	**ng/l**	**g/d**	**ng/l**	**g/d**	**ng/l**
Analgetika										
Diclofenac	1100	9,93	1100	30,09	20/10	1500	13,54	1100	30,09	20/10
Ibuprofen	2700	24,36	2000	54,70	20/10	n.n.	0,00	n.n.	0,00	20/10
Phenazon	52	0,47	63	1,72	25/12,5	80	0,72	69	1,89	25/12,5
Antibiotika										
Clarythromycin	830	7,49	990	27,08	10/5	120	1,08	520	14,22	10/5
Erythromycin	120	1,08	44	1,20	20/10	84	0,76	27	0,74	10/5
Roxithromycin	<BG	<BG	33	0,90	10/5	<BG	<BG	26	0,71	10/5
Trimethoprim	30	0,27	n.n.	0,00	10/5	99	0,89	96	2,63	10/5
Sulfamethoxazol	48	0,43	29	0,79	10/5	57	0,51	31	0,85	10/5
Acetyl-Sulfam.	160	1,44	66	1,81	30/15	n.n.	0,00	<BG	<BG	30/15
Sulfadimidin	n.n.	0,00	n.n.	0,00	40/20	n.n.	0,00	n.n.	0,00	20/10
Sulfadiazin	n.n.	0,00	22	0,60	20/10	n.n.	0,00	<BG	<BG	20/10
Betablocker										
Atenolol	240	2,17	200	5,47	25/12,5	98	0,88	230	6,29	25/12,5
Bisoprolol	170	1,53	120	3,28	10/5	120	1,08	100	2,74	10/5
Metoprolol	420	3,79	500	13,68	30/15	420	3,79	520	14,22	30/15
Propanolol	38	0,34	17	0,46	10/5	29	0,26	15	0,41	10/5
Sotalol	370	3,34	130	3,56	25/12,5	290	2,62	120	3,28	25/12,5
Lipidsenker										
Bezafibrat	900	8,12	160	4,38	40/20	n.n.	0,00	n.n.	0,00	40/20
Psychopharmaka										
Diazepam	6,5	0,06	9,7	0,27	4/2	3,1	0,03	10	0,27	2/1
Kokain	6	0,05	<BG	0,08	4/2	n.n.	0,00	n.n.	0,00	2/1
Benzoylecognin	260	2,35	110	3,01	10/5	n.n.	0,00	n.n.	0,00	10/5
Antiepileptika										
Carbamazepin	850	7,67	950	25,98	10/5	660	5,96	640	17,50	2/1

Tabelle 9 Konzentrationen (3-Wochen-Mischproben) und Frachten der untersuchten Arzneiwirkstoffe im Primär- bzw. Roh- und Klärschlamm in Kläranlage A und B, BG = Bestimmungsgrenze, NG = Nachweisgrenze, n.n. = nicht nachweisbar

	Rohschlamm		**Primärschlamm**			**Klärschlamm**				
	A		**B**		**BG/NG**	**A**		**B**		**BG/NG**
	µg/kgTS	**g/d**	**µg/kgTS**	**g/d**	**Mg/kgTS**	**µg/kgTS**	**g/d**	**µg/kgTS**	**g/d**	**µg/kgTS**
Analgetika										
Diclofenac	160	0,42	150	0,68	50/25	360	0,51	290	1,51	50/25
Ibuprofen	63	0,16	<BG	0,17	50/25	300	0,43	220	1,14	50/25
Antibiotika										
Clarythromycin	380	0,99	180	0,81	10/5	54	0,08	n.n.	0,00	10/5
Erythromycin	21	0,09	n.n.	0,00	10/5	17	0,00	n.n.	0,00	10/5
Roxithromycin	<BG	0,05	18	0,08	10/5	<BG	<BG	n.n.	0,00	10/5
Trimethoprim	34	0,68	21	0,09	5/2,5	n.n.	0,12	n.n.	0,00	5/2,5
Sulfamethoxazol	14	0,00	<BG	0,02	5/2,5	<BG	<BG	11	0,06	5/2,5
Acetyl-Sulfam.	260	0,04	n.n.	0,00	10/5	83	0,01	140	0,73	10/5
Betablocker										
Atenolol	<BG	0,02	9,8	0,04	4/2	n.n.	0,01	n.n.	0,00	4/2
Bisoprolol	<BG	0,01	n.n.	n.n.	20/10	<BG	<BG	n.n.	0,00	20/10
Metoprolol	130	0,04	170	0,77	15/7,5	170	0,02	180	0,94	15/7,5
Propanolol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	50/25	n.n.	0,24	n.n.	0,00	50/25
Sotalol	9,4	0,00	n.n.	n.n.	4/2	16	0,00	5,5	0,03	4/2
Lipidsenker										
Bezafibrat	n.n.	n.n.	110	0,50	50/25	220	0,31	220	1,14	50/25
Antiepileptika										
Carbamazepin	530	1,38	1600	7,20	1/0,5	1900	2,70	1600	8,32	1/0,5

4.2.1 Analgetika

Die Konzentrationen der untersuchten Analgetika stimmen mit der Literatur gut überein. Diclofenac und Ibuprofen sind im Kläranlagenzu- und –ablauf ähnlich, wie in anderen Untersuchungen. Im Zulauf der beiden Anlagen wurden 1.100 ng/l Diclofenac und 2.000 ng/l bzw. 2.700 ng/l Ibuprofen gemessen. Im Ablauf beider Anlagen liegt Diclofenac in Höhe der Zulaufkonzentrationen vor. Ibuprofen lag in beiden Kläranlagenabläufen unter der Nachweisgrenze von 10 ng/l. Phenazon liegt mit ca. 50 bzw. 60 ng/l im Zulauf unter den Mittelwerten aus der Literatur. Die Ablaufkonzentrationen mit 80 bzw. 70 ng/l sind größer als die Zulaufwerte, stimmen jedoch mit Literaturangaben gut überein.

Die Ergebnisse der Bilanzierungen für die Gesamtanlage, die biologische Reinigungsstufe und die Schlammfaulung sind in Abbildung 19, 20 und 21 dargestellt. Bezogen auf die Gesamtanlage kann in beiden Kläranlagen für alle Analgetika ein ähnliches Verhalten festgestellt werden. Diclofenac wird in keiner der beiden Kläranlagen abgebaut. Dieses Verhalten ist auf den geringen K_{biol} von $\leq$ 0,1 l/(gSS*d) zurückzuführen. Auch für Phenazon konnte keinerlei Entfernung beobachtet werden. Ibuprofen wurde in beiden Kläranlagen zur Gänze entfernt. Sein Abbaukoeffizient K_{biol} von 21- 35 l/(gSS*d) weist auf einen hohen (> 90 %) biologischen Abbau hin. Aufgrund der geringen Adsorptionskoeffizienten der untersuchten Analgetika stellt die Adsorption keinen

bedeutenden Entfernungspfad aus der Wasserphase dar. Die Ergebnisse für die Gesamtanlage entsprechen daher den Ergebnissen der biologischen Stufe. Die berechneten Entfernungsraten für Diclofenac und Ibuprofen stimmen gut mit der Literatur überein (TERNES et al., 2006). Für Phenazon wurden in der Literatur keine Angaben gefunden.

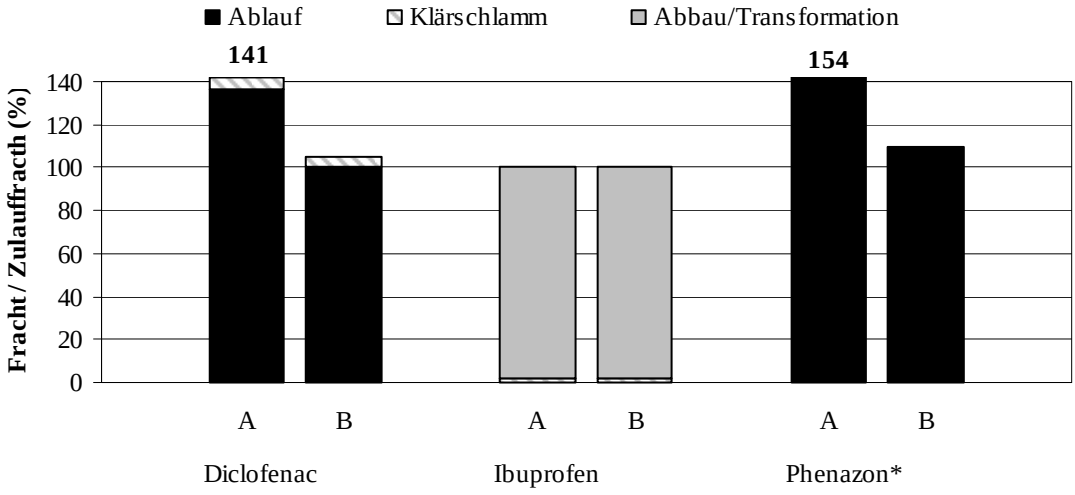


Abbildung 19 Kläranlagen A und B: Ergebnisse der Bilanzierungen der Analgetika in % der Zulauffracht über das Gesamtsystem Kläranlage, *… wurde im Schlamm nicht untersucht

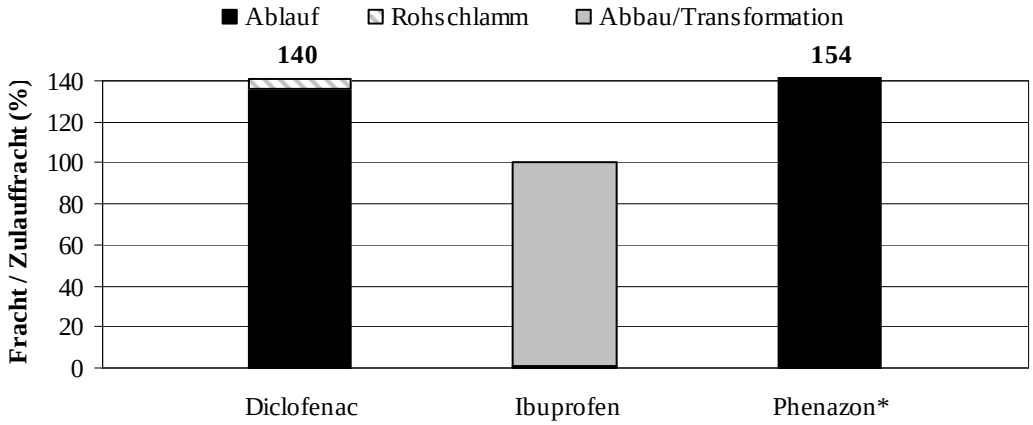


Abbildung 20 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Analgetika in % der Zulauffracht für die biologische Stufe; *…wurde im Schlamm nicht untersucht

Die gemessenen Konzentrationen im stabilisierten und entwässerten Schlamm der KA A bzw. KA B liegen für Diclofenac bei 360 bzw. 290 µg/kg TS und für Ibuprofen bei 300 bzw. 220 µg/kg Trockensubstanz (TS). Im Vergleich zu Mittelwerten aus der Literatur sind die Werte beider Kläranlagen deutlich höher. Im Rohschlamm der KA A (Zulauf zur Faulung) wurden weitaus geringere Konzentrationen als im stabilisierten Schlamm gemessen. Diese sind in KA A für Diclofenac 160 µg/kg TS bzw. für Ibuprofen 300 µg/kg TS. Auch im Primärschlamm der KA B konnten geringere Konzentrationen gemessen werden (Diclofenac 150 µg/kg TS, Ibuprofen < 50 (BG) µg/kg TS).

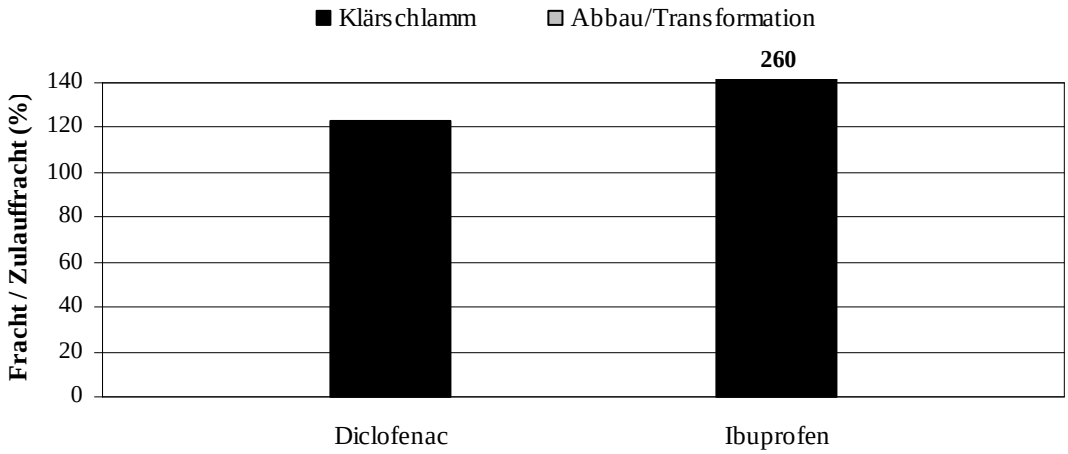


Abbildung 21 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Analgetika in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung

Eine höhere Konzentration im stabilisierten Schlamm im Vergleich zum Rohschlamm ist vor allem bei Stoffen, die in der Faulung nicht abgebaut werden, erklärbar. In der anaeroben Schlammbehandlung wird organische Trockensubstanz abgebaut. Wird der untersuchte Arzneiwirkstoff in der Faulung nicht abgebaut, so wird er durch diesen Prozess sozusagen „aufkonzentriert", da die Konzentration auf die Trockensubstanz bezogen ist.
In der Schlammfaulung der KA A konnten weder Diclofenac noch Ibuprofen abgebaut werden (siehe Abbildung 21). Im Widerspruch dazu berichten CARBALLA et al. (2007) für Ibuprofen Entfernungsraten von rund 50 bis 80 % und für Diclofenac zwischen 30 und 40 % bei der mesophilen Schlammfaulung. Die Ursache für diese unterschiedlichen Ergebnisse ist nicht bekannt.
Phenazon wurde im Schlamm nicht untersucht.

4.2.2 Antibiotika

Die Konzentrationen der untersuchten Antibiotika im Zu- und Ablauf der Kläranlagen stimmen gut mit Literaturangaben überein. Der Vergleich der Kläranlagen A und B untereinander zeigt zum Teil deutliche Unterschiede. Die Messergebnisse stimmen jedoch mit den in der Literatur angegebenen Spannweiten überein. Im Zulauf wurden folgende Konzentrationen in KA A/B gemessen: Clarythromycin 830/990 ng/l, Erythromycin 120/44 ng/l, Trimethoprim 30/< 5 (NG) ng/l, Roxithromycin < 10 (BG)/33 ng/l, Sulfamethoxazol 48/29 ng/l, Acetyl-Sulfamethoxazol 160/66 ng/l, Sulfadimidin A und B: < 20 (NG) ng/l und Sulfadiazin < 10 (NG)/22 ng/l.
Die Konzentrationen im Ablauf der Anlagen A/B sind: Clarythromycin 120/520 ng/l, Erythromycin 84/27 ng/l, Trimethoprim 99/96 ng/l, Roxithromycin < 10 (BG)/26 ng/l, Sulfamethoxazol 57/31 ng/l, Acetyl-Sulfamethoxazol < 15 (NG)/< 30 (BG) ng/l, Sulfadimidin A und B: < 10 (NG) ng/l und Sulfadiazin < 10 (NG)/< 20 (BG) ng/l.

Der Wirkstoff Sulfamethoxazol ist in beiden Kläranlagenabläufen, Trimethoprim im Ablauf der KA A größer als im Zulauf zur Anlage. Roxithromycin lag in KA A im Zu- und im Ablauf unter der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l. Beide Werte wurden durch den Mittelwert aus BG und NG mit 7,5 ng/l ersetzt. Da der Ablauf sowie auch die Entfernungsraten durch biologischen Abbau oder Adsorption auf den Zulauf bezogen werden ergibt sich für jene Stoffe, die im Ablauf größer sind als im Zulauf, eine Summe größer 100 %.

Die Ergebnisse der Bilanzierungen für die Gesamtanlage, die biologische Reinigungsstufe und die Schlammfaulung sind in Abbildung 22, 23 und 24 dargestellt. Betrachtet man das Verhalten der Stoffe bezogen auf die Gesamtanlage, stimmen die Ergebnisse der beiden Anlagen für Erythromycin und Roxithromycin gut überein.

Bezogen auf die Gesamtanlage konnten für Roxithromycin in beiden Kläranlagen kein Abbau (< 20 %) berechnet werden. In Anlage A wurden etwa 15 % der Zulauffracht für die Entfernung durch Adsorption berechnet. In Anlage B konnte für diese Wirkstoffe keine Adsorption, hingegen ein biologischer Abbau von rund 20 % der Zulauffracht

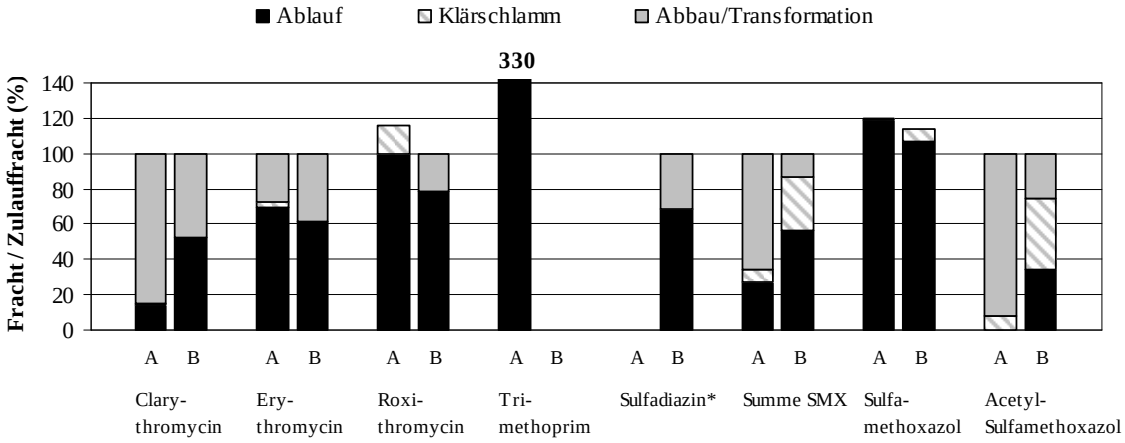


Abbildung 22 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Antibiotika in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage, *…nicht im Schlamm untersucht

ermittelt werden. Die Ergebnisse der Bilanzierung für die biologische Stufe der KA A zeigen, dass rund 30 % der Zulauffracht im Rohschlamm adsorbiert wurden. Im Vergleich zu 15 % Adsorption im KS lässt dies auf einen Abbau in der Schlammfaulung schließen. Dieser konnte für Roxithromycin mit etwa 45 % des Zulaufs zur Faulung ermittelt werden. CARBALLA et al. (2007) konnten in der Faulung Abbauraten von rund 90 % ermitteln.
In der Literatur werden bezogen auf die Abwasserreinigung Entfernungsraten (keine Spezifikation zw. biol. Abbau Adsorption) von 0 – 90 % angegeben. Auch die Stoffeigenschaften zeigen keinen Widerspruch zum Verhalten der Substanz, erlauben allerdings ebenfalls keine engere Eingrenzung im Hinblick auf Abbau und Adsorption. Für Roxithromycin wird in der Literatur ein K_{biol} von ≤ 0,2 l/(gSS*d) für teilweisen Abbau angegeben. Der log K_{OW} von 2,75 weist auf ein mittleres Adsorptionspotential hin.

Ein teilweiser Abbau von 20 – 80 % der Zulauffracht konnte für die Wirkstoffe Clarythromycin, Erythromycin und Sulfadiazin bezogen auf die Gesamtanlage beobachtet werden.

Clarythromycin konnte in Anlage A bzw. B zu ~ 80 % bzw. 50 % abgebaut werden. Bezogen auf die biologische Stufe wurden rund 15 % der Zulauffracht von Clarythromycin am Rohschlamm adsorbiert. In der Faulung konnte der Wirkstoff zu > 90 % abgebaut werden. Dies ergibt einen Anteil von Null im KS. Die Stoffeigenschaften der Substanz bestätigen die Ergebnisse. Der Verteilungskoeffizient $\log K_{OW}$ beträgt für Clarythromycin 2,6, was auf ein mittleres Adsorptionspotential hinweist. Auf einen teilweisen biologischen Abbau weist der K_{biol} von $\leq$ 0,4 l/(gSS*d) hin. In der Literatur wurden ähnliche Entfernungsraten berichtet.

Bezogen auf die Gesamtanlage wurde Erythromycin in den untersuchten Kläranlagen zu 30 – 40 % abgebaut. Es konnten keine bedeutenden Adsorptionsanteile ermittelt werden, wobei $\log K_{OW}$ von 2,54 – 3,06 für ein mittleres Adsorptionspotential spricht. Der K_{biol} von $\leq$ 0,1 L/(gSS*d) würde darauf hinweisen, dass Erythromycin nicht biologisch abgebaut wird. Tatsächlich konnte aber ein teilweiser Abbau ermittelt werden. In der Literatur werden Entfernungsraten von 10 – 90 % berichtet.

Die Entfernungsraten für die Gesamtanlage A entsprechen jenen für die biologische Stufe der KA A. In der Schlammfaulung der Anlage A wurde Erythromycin zu ca. 40 % abgebaut. Hierzu wurden in der Literatur keine Angaben gefunden.

Für Sulfadiazin wurde in KA B ein Abbau von rund 30 % berechnet. Im Zulauf der KA A (NG = 10 ng/l) war es nicht nachweisbar, weshalb keine Bilanzierung durchgeführt werden konnte. Es konnte keine Adsorption ermittelt werden, was den Erwartungen bei einem sehr geringen $\log K_{OW}$ von 0,12 entspricht.

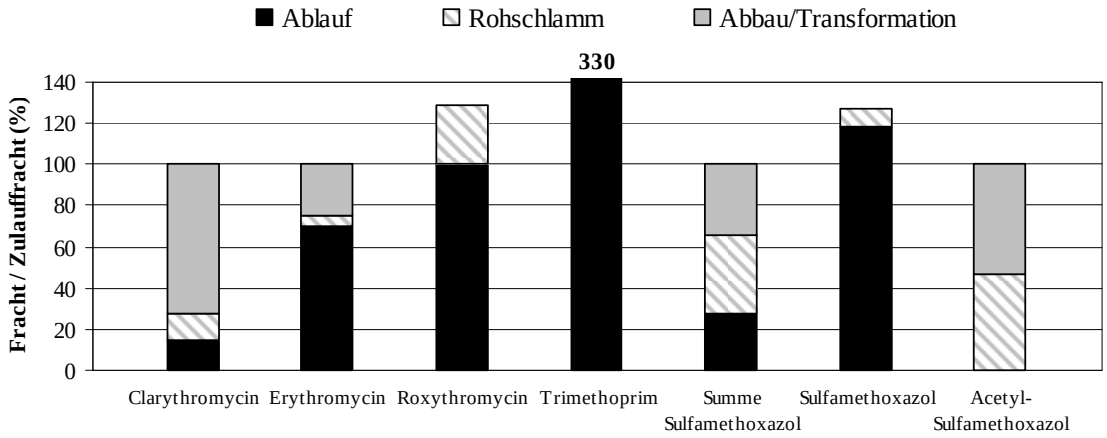


Abbildung 23 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antibiotika in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe

Sulfamethoxazol und sein Metabolit Acetyl-Sulfamethoxazol wurden einzeln, sowie gemeinsam (Summe Sulfamethoxazol) betrachtet. Bei der gemeinsamen Betrachtung wurden die Zulaufkonzentrationen beider Substanzen also 100 % Zulauf angenommen. Im

Zulauf beider Kläranlagen liegt der Wirkstoff mit rund 70 % der Gesamtzulauffracht hauptsächlich in Form seines Metaboliten vor, im Ablauf überwiegt Sulfamethoxazol. Während Acetyl-Sulfamethoxazol bei Betrachtung der Gesamtanlage in Kläranlage A nahezu vollständig abgebaut wird, finden sich in Kläranlage B rund 40 % im Klärschlamm wieder. Nur rund 20 % konnten in KA B angebaut werden. Dieser Unterschied zeigt sich auch bei der Betrachtung der Summe aus beiden. So konnten in KA A über 60 % der gesamt zulaufenden Fracht biologisch abgebaut werden und nur < 10 % wurden im KS ermittelt. In KA B konnten kein Abbau (< 10 %), aber 30 % der Zulauffracht im KS ermittelt werden. Sulfamethoxazol selbst wurde in beiden Anlagen zur Gänze im Ablauf wieder gefunden.
Sulfamethoxazol (inkl. Metabolit) weist mit 5,9-6,7 l/(gSS*d) den höchsten K_{biol} der untersuchten Antibiotika auf. Eine entsprechende Abbaurate kann nur durch die Ergebnisse für KA A, nicht aber jener für KA B, bestätigt werden. Die Adsorptionsraten von rund 30 % in KA B können durch den $logK_{OW}$ von 1,21 für Acetyl-Sulfamethoxazol nicht erklärt werden.
Für die biologische Stufe der KA A konnte Acetyl-Sulfamethoxazol zu je ~ 50 % im Rohschlamm bzw. als abgebauter Anteil ermittelt werden. Sowohl Sulfamethoxazol als auch sein Metabolit konnten in der Schlammfaulung zu ~ 80 % abgebaut werden. Daraus ergibt sich bei Betrachtung beider Stoffe über die Gesamtanlage der geringere Anteil im Schlamm und die höhere Abbaurate von 60 % der Zulauffracht (KA A).

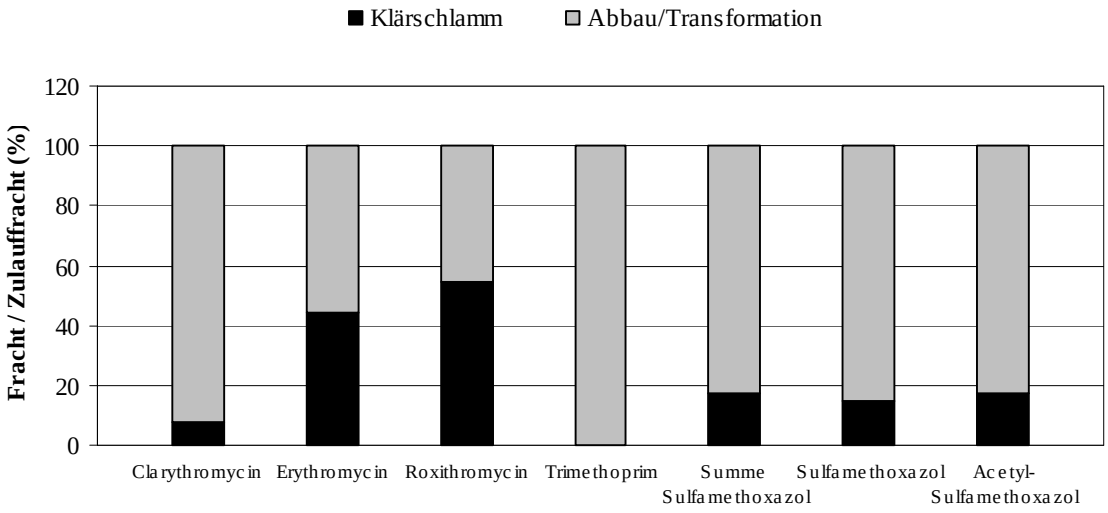


Abbildung 24 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antibiotika in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung

Trimethoprim wurde im Ablauf der KA A in weitaus höheren Konzentrationen gemessen als im Zulauf (200 %). Im Rohschlamm der KA A wurde es mit 30 % der Zulauffracht ermittelt, im Klärschlamm konnte es nicht mehr nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass der Wirkstoff in der Schlammfaulung komplett entfernt wurde.

Der hohe Adsorptionsanteil im Rohschlamm kann durch den geringen $\log K_{OW}$ von 0,91 nicht erklärt werden. Auch in der Literatur finden sich keine ähnlichen Adsorptionsraten für Trimethoprim.
Die Angaben zum Entfernungsverhalten Trimethoprims in der Literatur sind unterschiedlich. JUNKER et al. (2006 in KÜMMERER, 2009) bestätigen, dass Trimethoprim in der Abwasserreinigung nicht biologisch abgebaut wird. In ROIG et al. (2010) wird das Entfernungsverhalten (Abbau und Adsorption) des Wirkstoffes in Abhängigkeit vom Schlammalter beschrieben. Bei Schlammalter bis zu 20 Tagen wird eine Entfernung von rd. 90 % festgestellt, bei hohen Schlammaltern von über 50 Tagen kann von den Autoren eine Abnahme der Entfernungsraten auf bis zu < 10 % beobachtet werden.

Die gemessenen Konzentrationen der untersuchten Antibiotika im stabilisierten Schlamm der KA A/B sind: Sulfamethoxazol < 5 (BG)/11 µg/kg TS, Acetyl-Sulfamethoxazol 83/140 µg/kg TS, Trimethoprim < 2,5 (NG) µg/kg TS, Erythromycin 17/< 5 (NG), Roxithromycin < 10 (BG)/< 5 (NG) und Clarythromycin 54/< 5 (NG). Diese Konzentrationen sind insgesamt kleiner als Angaben in der Literatur. Sulfamethoxazol (inklusive Acetyl-Sulfamethoxazol) stimmen mit Literaturabgaben überein.

4.2.3 Betablocker

Die Konzentrationen der untersuchten Betablocker im Zu- und Ablauf der Kläranlagen stimmen größtenteils nicht mit Angaben aus der Literatur überein. Atenolol ist im Zulauf geringer, Bisoprolol, Metoprolol, Propranolol und Sotalol sind im Zu- und Ablauf beider Kläranlagen geringer als die Konzentrationsspannweiten aus Untersuchungen anderer Autoren.
Im Zulauf der Kläranlagen A/B wurden folgende Konzentrationen gemessen: Atenolol 240/200 ng/l, Bisoprolol 170/120 ng/l, Metoprolol 420/500 ng/l, Propranolol 38/17 ng/l und Sotalol 370/130 ng/l. Die Zulaufkonzentrationen der beiden Anlagen stimmen gut überein. Lediglich Sotalol ist in KA A rund 3 Mal größer als in KA B.
Die Ablaufkonzentrationen in KA A/B sind: Atenolol 98/230 ng/l, Bisoprolol 120/100 ng/l, Metoprolol 420/520 ng/l, Propranolol 29/15 ng/l und Sotalol 290/120 ng/l.
Atenolol und Metoprolol liegen im Ablauf der KA B in einer höheren Konzentration als im Zulauf vor. Metoprolol ist in KA A gleich groß wie im Ablauf.

Die Ergebnisse der Bilanzierungen für die Gesamtanlage, die biologische Reinigungsstufe und die Schlammfaulung sind in Abbildung 25, 26 und 27 dargestellt. In beiden Kläranlagen konnten für die Betablocker Bisoprolol, Metoprolol, Propranolol und Sotalol jeweils ähnliche Entfernungsraten berechnet werden. Diese Stoffe werden kaum zu mehr als 20 bis 27 % abgebaut. Dies gilt sowohl für den Abbau in der biologischen Reinigungsstufe als auch für die Summe des Abbaus in der biologischen Reinigungsstufe und in der anaeroben Schlammstabilisierung. Atenolol weist in KA A als einziger der

untersuchten Betablocker einen höheren Abbauanteil auf. Es konnte zu 60 % der Zulauffracht abgebaut werden. Zum Verhalten der Gruppe der Betablocker in der Kläranlage liegen in der Literatur wenige Untersuchungen vor. Es konnten keine Abbaukonstanten (K_{biol}) gefunden werden. VIENO et al. (2007 in ROIG et al., 2010) berichten Entfernungsraten von Betablockern (keine Spezifikation von biologischem Abbau und Adsorption). Die Autoren bestätigen die Entfernungsraten von Atenolol mit 60 – 80 % des Zulaufs. Von diesen Autoren wurden des Weiteren Entfernungsraten von 40 – 80 % für Sotalol und 2 – 34 % für Metoprolol berichtet. Diese Literaturangaben stimmen mit den Ergebnissen von Atenolol in KA A überein. In KA B konnte für Atenolol kein Abbau berechnet werden. In KA A und B konnten Adsorptionsanteile von rund 6 % im Rohschlamm ermittelt werden. Da die Angaben von VIENO et al. (2007 in ROIG et al., 2010) nicht zwischen Adsorption und Abbau unterscheiden kann somit auch für Metoprolol eine Übereinstimmung der Ergebnisse mit diesen Daten festgestellt werden. Für Sotalol konnten Entfernungsraten von < 10 bzw. 20 % für KA A bzw. B berechnet werden. Diese Ergebnisse decken sich nicht mit den Angaben von VIENO et al. (2007 in ROIG et al., 2010).

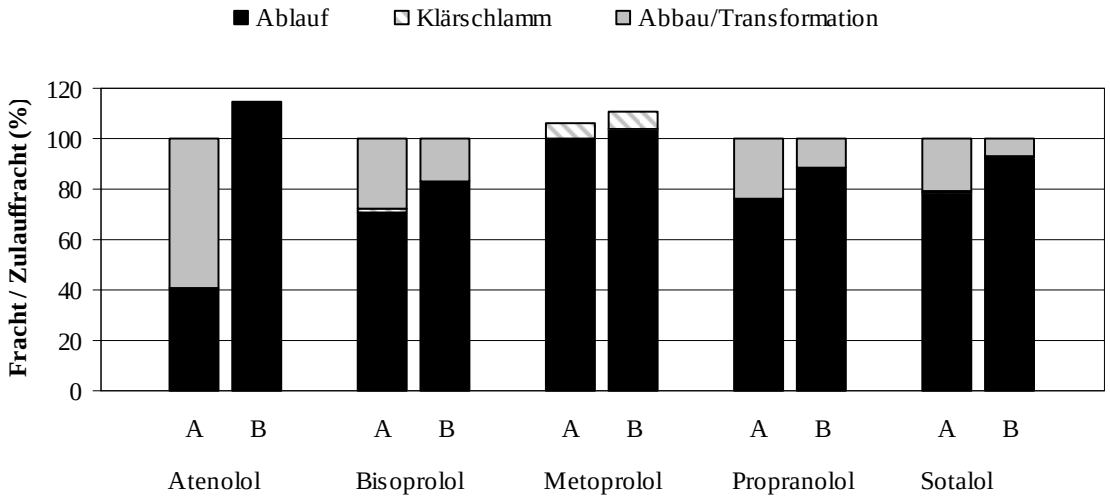


Abbildung 25 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Betablocker in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage

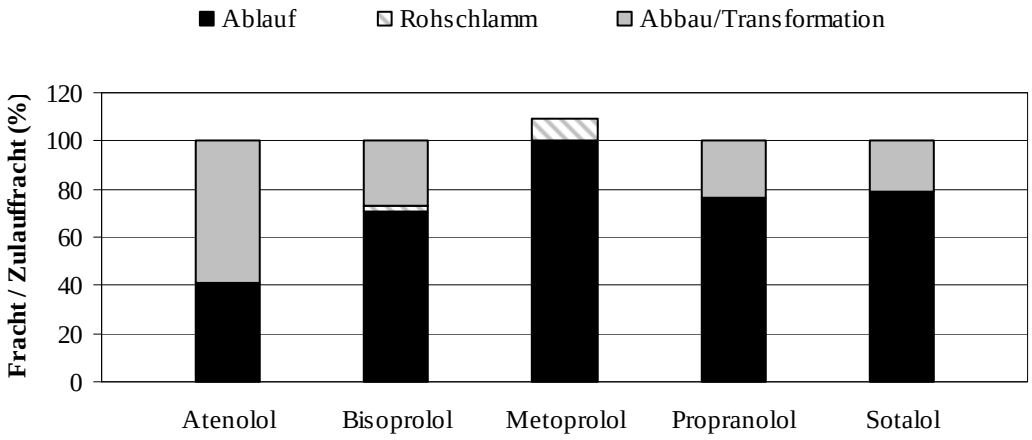


Abbildung 26 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Betablocker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe

Alle untersuchten Betablocker weisen $\log K_{OW}$ -Werte < 2 auf. Diese Stoffeigenschaft erklärt, dass in der Kläranlage keine Adsorption an den Schlamm stattfindet. Lediglich Metoprolol wird zu knapp 10 % der Zulauffracht adsorbiert.
Die gemessenen Konzentrationen im stabilisierten und entwässerten Schlamm (KS) der KA A und KA B liegen für Atenolol und Propranolol unter der Nachweisgrenze von 2 bzw. 25 µg/kg Trockensubstanz (TS). Im Primärschlamm (PS) der KA B konnten 9,8 µg/kg TS und im Rohschlamm der KA A < 4 (BG) µg/kg TS Atenolol gemessen werden. Propranolol war sowohl im Primärschlamm der KA B als auch im Rohschlamm der KA A nicht nachweisbar (NG = 25 µg/kg TS). Bisoprolol liegt sowohl im Rohschlamm als auch im Klärschlamm der KA A unter der Bestimmungsgrenze von 20 µg/kg TS. Im Primär- und im Klärschlamm der KA B war es nicht nachweisbar (NG = 10 µg/kg TS). Sotalol und Metoprolol weisen im KS beider Anlagen höhere Konzentrationen als im Primär- bzw. Rohschlamm auf. (In 4.2.1 wurde auf diesen Sachverhalt bereits eingegangen.) So konnten Sotalol und Metoprolol in KA A/B mit 16/5,5 µg/kg TS und 170/180 µg/kg TS gemessen werden. Im RS (A) bzw. PS (B) lagen ihre Konzentrationen deutlich darunter. Sotalol betrug in KA A/B 9,4/< 2 (NG) µg/kg TS und Metoprolol 130/170 µg/kg TS.
In der Schlammfaulung der KA A konnte Metoprolol zu rund 30 % der Zulauffracht abgebaut werden. Die Tagesfracht des Klärschlammes ist nun mit 0,02 g/d kleiner als die der Faulung zulaufende Fracht von 0,04 g/d. Das Verhältnis von Zulauf zu Ablauf sollte daher nie ausschließlich bezogen auf die Konzentrationen betrachtet werden.

Im Vergleich zu den Spannweiten in der Literatur liegen die Konzentrationen der stabilisierten Schlämme aus KA A und B für Metoprolol deutlich darüber. Für Sotalol deckt sich der Wert mit der Literatur. Atenolol konnte in der Literatur gemessen werden; in den untersuchten Kläranlagen war es allerdings nicht nachweisbar. Für Bisoprolol und Propranolol konnten in der Literatur keine Angaben zu Konzentrationen im Klärschlamm gefunden werden.

Wie bereits erwähnt, wurde Metoprolol in der Schlammfaulung der KA A zu 30 % der Zulauffracht abgebaut. Sotalol wurde nahezu nicht abgebaut (7 %). Bisoprolol wurde sowohl im Zu-, als auch im Ablauf der Schlammfaulung unterhalb der Bestimmungsgrenze von 20 µg/kg TS gemessen. Atenolol wurde auf die Zulauffracht bezogen zur Gänze abgebaut. Propranolol war im Zu- und Ablauf zur Faulung nicht nachweisbar, weshalb es in diesem Teilsystem nicht betrachtet werden konnte. Zum anaeroben Abbau von Betablockern in der Schlammfaulung wurden in der Literatur keine Daten gefunden.

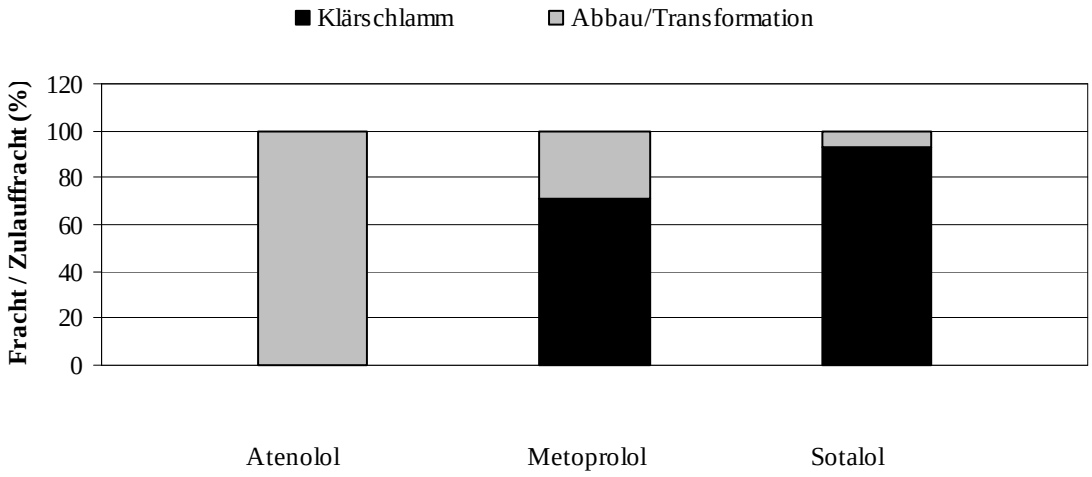


Abbildung 27 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Betablocker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammstabilisierung

4.2.4 Lipidsenker

Die Konzentrationen des untersuchten Lipidsenkers Bezafibrat im Zulauf der Kläranlagen A und B liegen bei 900 und 160 ng/l. Diese Werte liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Konzentrationen für Kläranlagenzuläufe. Im Ablauf beider Kläranlagen war der Wirkstoff nicht nachweisbar (NG = 20 ng/l). In der Literatur konnte Bezafibrat auch in Kläranlagenabläufen bestimmt werden (Mittelwert 50 ng/l, ROIG et al., 2010).

Die Ergebnisse der Bilanzierungen für die Gesamtanlage, die biologische Reinigungsstufe und die Schlammfaulung sind in Abbildung 28, 29 und 30 dargestellt.
Bezogen auf das Gesamtsystem Kläranlage konnte für Bezafibrat in KA A ein guter biologischer Abbau von 96 % der Zulauffracht berechnet werden. In KA B wurden rund 20 % der Zulauffracht an den Klärschlamm gebunden und so aus der Wasserphase entfernt. Der in KA B biologisch abgebaute Anteil beträgt rund 80 %. Für Bezafibrat wird in der Literatur die Abbaukonstante K_{biol} mit 2,1 - 3,0 l/(gSS*d) angegeben, was auf Abbauraten zwischen 20 und 90 % hinweist. Dies kann durch die Ergebnisse der KA B bestätigt werden. In KA A wurde allerdings ein Abbau nahezu 100 % berechnet. Die ermittelten Abbauraten stimmen mit Angaben in der Literatur überein. Für den Abbau in der

biologischen Stufe der KA A wurde eine Abbaurate von nahezu 100 % berechnet. Dieser Wert stimmt nicht mit Angabe in der Literatur überein.

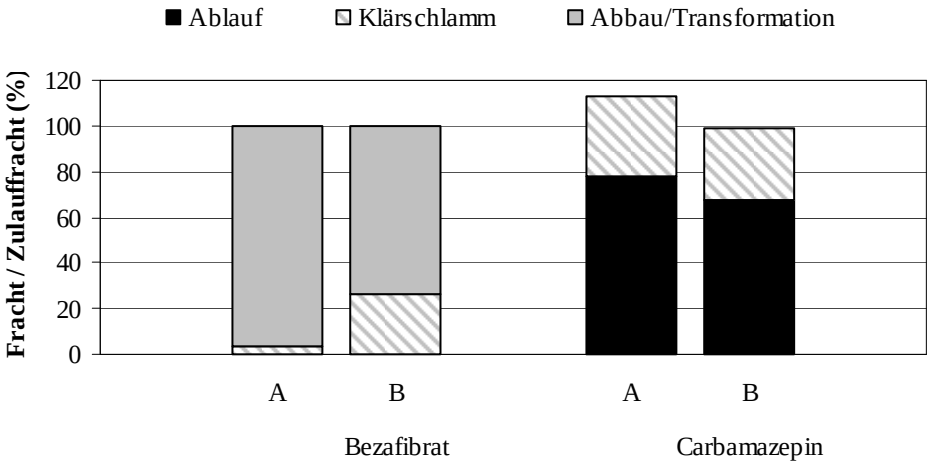


Abbildung 28 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Antiepileptika und Lipidsenker in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage, * nicht im Schlamm untersucht

Für Bezafibrat wurde in der Literatur ein $\log K_{OW}$ von 4,2 berichtet. Dieser Wert würde bedeuten, dass die Substanz eine hohe Affinität zur Adsorption an den Schlamm aufweist, sofern sie biologisch nicht abgebaut wird. Bezafibrat weist in beiden Kläranlagen hohe Abbauraten auf, weshalb trotz des hohen $\log K_{OW}$ keine bedeutenden Adsorptionsraten bestätigt werden können.

Im Rohschlamm der KA A war Bezafibrat nicht nachweisbar (NG < 25 µg/kg TS). Im stabilisierten KS konnten jedoch 220 µg/kg TS bestimmt werden. Auch im KS der KA B war der Wirkstoff größer als im Zulauf zur Schlammfaulung. Hier betrugen die Konzentrationen im PS 110 µg/kg TS und im KS 220 µg/kg TS. Sie sind größer als in der Literatur berichtete Mittelwerte in Klärschlämmen.

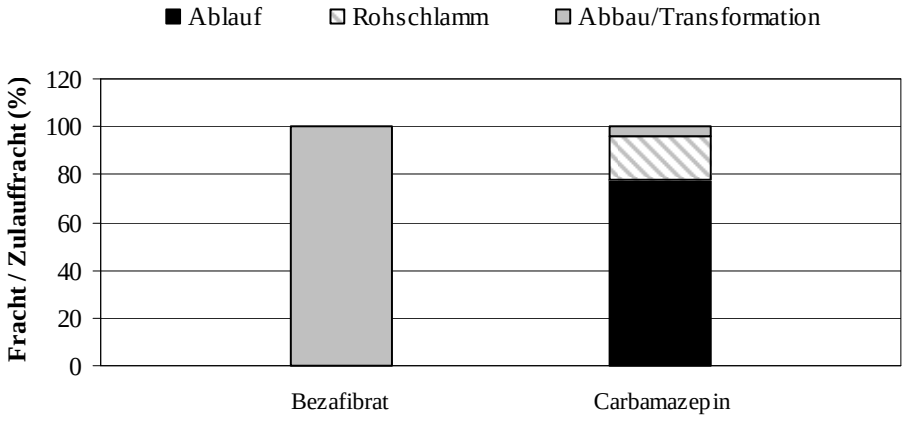


Abbildung 29 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antiepileptika und Lipidsenker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe

In der Schlammfaulung der KA A wurde Bezafibrat nicht abgebaut. Wie bereits erwähnt konnte Bezafibrat im Zulauf zur Faulung nicht nachgewiesen werden, im Klärschlamm jedoch schon. In der Literatur wurden keine Angaben zum Verhalten von Bezafibrat in der Schlammfaulung gefunden.

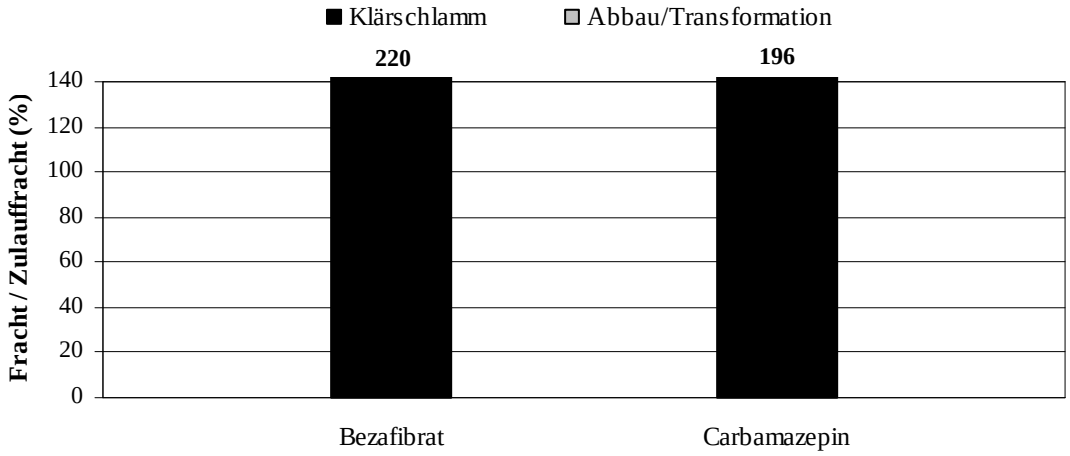


Abbildung 30 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Antiepileptika und Lipidsenker in % der Zulauffracht für das Teilsystem der anaeroben Schlammbehandlung

4.2.5 Antiepileptika

Carbamazepin wurde im Zulauf der KA A/B in Konzentrationen von 850/950 ng/l gemessen. Im Ablauf betrugen die Konzentrationen 660/640 ng/l. Diese Konzentrationen stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

Die Ergebnisse der Bilanzierungen für die Gesamtanlage, die biologische Reinigungsstufe und die Schlammfaulung sind in Abbildung 28, 29 und 30 dargestellt.
Bei Betrachtung der Gesamtanlage konnte für Carbamazepin ein ähnliches Verhalten in beiden Kläranlagen ermittelt werden. Der Wirkstoff wurde zu 70 – 80 % der Zulauffracht im Ablauf gefunden. Es konnte in beiden Anlagen eine adsorptive Entfernung zu ~ 30 % der Zulauffracht aus der Wasserphase ermittelt werden, was mit seinem $\log K_{OW}$ von 2,45 übereinstimmt. In der Literatur wird die Adsorption mit < 5 % für Carbamazepin allerdings als unbedeutend ausgewiesen (JOSS et al., 2006 in TERNES, 2006). Hier kann keine Übereinstimmung mit der Literatur gefunden werden.
In der Literatur werden Entfernungsraten von < 20 % für Carbamazepin angegeben. Dies kann durch die Ergebnisse beider untersuchten Kläranlagen bestätigt werden.

In der Schlammfaulung konnte Carbamazepin nicht abgebaut werden. Dieses Verhalten wird in der Literatur bestätigt. Carbamazepin lag im KS der KA A mit 1.900 µg/kg TS deutlich über der Konzentration von 530 µg/kg TS im Zulauf zur Faulung. In Kläranlage B

betrugen die Konzentrationen im Primärschlamm bzw. im Klärschlamm jeweils 1.600 µg/kg TS. In der Literatur werden geringere Konzentrationen im Klärschlamm angegeben.

4.2.6 Psychopharmaka

Diazepam konnte im Zulauf der KA A/B mit 6,5/9,7 ng/l gemessen werden. Die im Ablauf gemessenen Konzentrationen liegen bei 3,1/10 ng/l. In Kläranlage B ist die Ablaufkonzentration größer als im Zulauf.
Cocain liegt im Zulauf zu Kläranlage A bzw. B in einer Konzentration von 6 ng/l bzw. < 4 ng/l (BG) vor. Sein Metabolit Benzoylecognin liegt bei Konzentrationen von 260/110 ng/l im Zulauf vor. In beiden Kläranlagen beträgt der Anteil von Benzoylecognin an der Gesamtkonzentration im Zulauf 98 %, jener von Cocain rund 2 %. Beide Substanzen waren im Ablauf der untersuchten Kläranlagen nicht mehr nachweisbar (NG = 1 ng/l).
Zu Diazepam gibt es wenige bis keine Angaben in der Literatur. Konzentrationen von Diazepam im Kläranlagenzulauf sind in der Literatur in einer großen Spannweite zu finden. Mehrheitlich kann es im KA - Zu und -Ablauf nicht nachgewiesen werden. Die Zulaufkonzentrationen von Cocain liegen unter den in der Literatur angegebenen Spannweiten, die Werte von Benzoylecognin stimmen gut mit anderen Untersuchungen überein.

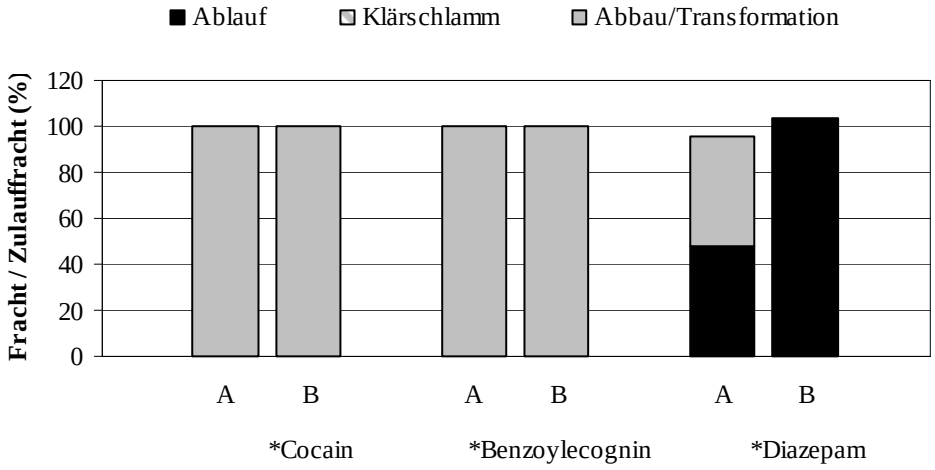


Abbildung 31 Kläranlage A und B: Ergebnisse der Bilanzierung der Psychopharmaka in % der Zulauffracht für das Gesamtsystem Kläranlage, * nicht im Schlamm untersucht

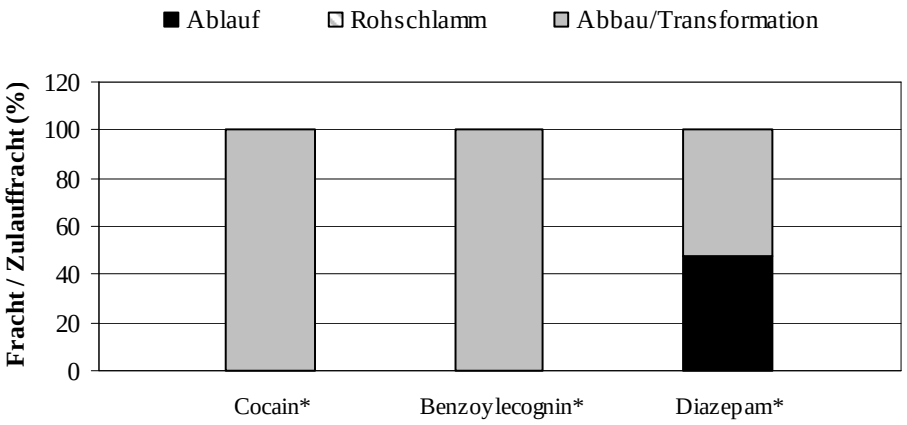


Abbildung 32 Kläranlage A: Ergebnisse der Bilanzierung der Psychopharmaka in % der Zulauffracht für das Teilsystem der biologischen Stufe, * nicht im Schlamm untersucht

Die Ergebnisse der Bilanzierungen für die Gesamtanlage und die biologische Reinigungsstufe sind in Abbildung 31 und 32 dargestellt.
Für Diazepam konnte im Gesamtsystem der Kläranlage A eine Entfernungsrate von 50 % der Zulauffracht ermittelt werden. Da dieser Wirkstoff im Schlamm nicht untersucht wurde, kann zwischen einer Entfernung durch biologischen Abbau und durch Adsorption nicht unterschieden werden. Dieselbe Entfernungsrate gilt auch für die biologische Stufe der KA A. In KA B zeig sich ein anderes Bild. Für Diazepam konnte in der Gesamtanlage keine Entfernung beobachtet werden.
Diazepam weist einen K_{biol} von 2,1 - 3,0 l/(gSS*d) auf. Bei diesem Wert ist ein teilweiser biologischer Abbau zu erwarten, wie er in KA A berechnet werden konnte. In der Literatur werden für Diazepam Entfernungsraten von ≤ 25 % des Zulaufs berichtet.

Cocain und sein Metabolit Benzoylecognin wurden in beiden Kläranlagen komplett entfernt. Auch hier kann nicht zwischen einer durch biologischen Abbau und einer adsorptiven Entfernung unterschieden werden, da beide Substanzen nicht im Schlamm untersucht wurden. Auf eine zusammenfassende Darstellung von Ausgangssubstanz und Metabolit wurde verzichtet, da dies dasselbe Ergebnis ergibt. In der Literatur wurden keine Angaben zu Entfernungsraten von Cocain und seinem Metaboliten gefunden.

5. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die vorliegende Arbeit behandelt das Vorkommen und den Rückhalt von Arzneimittelwirkstoffen in der kommunalen Abwasserreinigung am Beispiel zweier Kläranlagen. Durch Massenbilanzierungen wird aufgezeigt, ob und über welche Pfade Arzneimittelrückstände in der Kläranlage aus dem Abwasser entfernt werden.

Eine Plausibilitätsprüfung der in dieser Arbeit verwendeten Kläranlagenbetriebsdaten wurde mittels Bilanzierung der Parameter Phosphor (P), chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und Stickstoff (N), sowie einer Feststoffbilanz durchgeführt.

Die im ersten Schritt durchgeführte P-Bilanz gab Aufschluss über die Plausibilität der Wasser- und Schlammfrachten der zwei untersuchten Kläranlagen. Für Kläranlage (KA) A konnten beide Frachtströme verifiziert werden. Für Kläranlage B erwies sich ein Fehler in den erfassten Klärschlammfrachten. Als Grundlage für die weiteren Bilanzierungen diente deshalb ein theoretisch ermittelter Klärschlammanfall. Abweichungen zeigten sich auch bei der Berechnung der CSB-Bilanz. Es konnte für keine der beiden Kläranlagen eine plausible CSB-Fracht im Klärschlamm (KS) ermittelt werden. Eine Erklärung dafür könnten fehlerhafte CSB-Bestimmungen im KS sein. Folglich wurden diese Werte mittels eines angenommenen CSB/TS-Verhältnisses aus Erfahrungswerten ermittelt. Insgesamt sind die Ergebnisse der CSB-Bilanz für KA B schlüssig und vergleichbar mit Erfahrungswerten aus anderen Untersuchungen.
Des Weiteren wurde in dieser Arbeit eine N-Bilanz durchgeführt, um den zur Schließung der CSB-Bilanz nötigen OVN (Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation) sowie den OVD (durch Denitrifikation rückgewonnener Sauerstoff) zu ermitteln. Ansonsten hat die N-Bilanz eine untergeordnete Bedeutung für die Fragestellungen dieser Arbeit.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Massenbilanzierung ein geeignetes Instrument zur Überprüfung von Kläranlagendaten aus der Eigenüberwachung ist. Die Phosphorbilanz ist einfach anzuwenden und eignet sich gut zur Überprüfung der Wasser- und Schlammfrachten einer Kläranlage. Im Vergleich zur P-Bilanz sind für eine CSB-Bilanz mehr Bestimmungsstücke nötig. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen hat sich gezeigt, dass die CSB-Bilanz in Bezug auf die Anforderungen an die Qualität der Betriebsaufzeichnungen weitaus sensibler ist. Dies trifft insbesondere für den Parameter OVC zu. Eine gewissenhafte Aufzeichnung und Archivierung von Kläranlagenbetriebsdaten stellt daher eine wertvolle Basis für die Betriebsführung sowie für Forschungsfragen dar.

Die Messergebnisse der im zweiten Teil der Arbeit untersuchten Arzneimittelwirkstoffe im Kläranlagenzu- und –ablauf, sowie im Klärschlamm sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Auflistung bietet auch einen Vergleich mit Angaben aus der Literatur. Dabei zeigt sich, dass die Konzentrationen der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe in Zu- und Ablauf zu einem großen Teil mit Werten aus anderen Untersuchungen übereinstimmen. Aus der

Indikationsgruppe der Analgetika liegt Phenazon im Zulauf beider untersuchten Anlagen unterhalb der Mittelwerte aus der Literatur. Die Zu- und Ablaufkonzentrationen aller untersuchten Betablocker sind deutlich geringer als Berichte anderer Untersuchungen. Aus der Gruppe der Psychopharmaka wurde Cocain im Zulauf in geringeren Konzentrationen gemessen, als in der Literatur berichtet.

Tabelle 10 Gegenüberstellung der gemessenen Konzentrationen in Kläranlage A und B mit Daten aus der Literatur: a…TAUXE-WUERSCH et al., 2005 (in SANTOS et al., 2009); b…GARTISER et al., 2011; c…MC CLELLAN und HALDEN, 2010; d…ROIG et al., 2010; e…LIN et al., 2009; f…CHOI et al., 2008 (in SANTOS et al, 2009); g…VIENO et al., 2006 (in SANTOS et al., 2009); h…CLARA et al., 2012 (in CLARA et al., 2013); i…ROBERTS et al., 2006 (in SANTOS et al., 2009); j…VAN NUIJS et al., 2009; *…Mittelwert; **…Maximalwert; n.n. = nicht nachweisbar; n..u. = nicht untersucht

	Zulauf ng/l			**Ablauf ng/l**			**Klärschlamm µg/kgTS**		
	Ergebnis		Literatur	Ergebnis		Literatur	Ergebnis		Literatur
	A	B		A	B		A	B	
Analgetika									
Diclofenac	1100	1100	1300-2900[a]	1500	n.n.	1300-2400[a]	360	290	212**[b]
Ibuprofen	2700	2000	1750-4500[a]	n.n.	520	100-1200[a]	300	220	246*/359**[c]
Phenazon	52	63	171*/450**[d]	80	n.n.	88*/900**[d]	n.u.		
Antibiotika									
Clarythromycin	830	990	59-1433[e]	120	n.n.	12-232[e]	54	n.n.	66*/95**[c]
Erythromycin	120	44	70-189*[d]	84	27	68-252*[d]	17	n.n.	36**[b]
Roxithromycin	<BG	33	20-187*[d]	<BG	26	101*/1700**[d]	<BG	n.n.	85**[b]
Trimethoprim	30	n.n.	10-496[f]	99	96	10-147[f]	n.n.	n.n.	41**[b]
Sulfadiazin		22		n.n.	n.n.		n.u.	n.u.	
Sulfadimidin	n.n.	n.n.		n.n.	<BG		n.u.	n.u.	
Sulfamethoxazol	48	29	225-742[d]	57	31	206-307[d]	<BG	11	68b**
Acetyl-Sulfameth.	160	66		n.n.	<BG		83	140	
Betablocker									
Atenolol	240	200	510-800[g]	98	230	40-440[g]	n.n.	n.n.	28**[b]
Bisoprolol	170	120	74*/500**[d]	120	100	73*/2000**[d]	<BG	n.n.	
Metoprolol	420	500	980-1350[g]	420	520	910-1070[g]	170	180	52*[h]
Propranolol	38	17	60-119[i]	29	120	195-373[i]	n.n.	n.n.	
Sotalol	370	130	640-830[g]	290	n.n.	160-300[g]	16	5,5	40**[b]
Lipidsenker									
Bezafibrat	900	160	3526*/9430**[d]	n.n.	1100	50*/130**[d]	220	220	130*[h]
Psychopharmaka									
Diazepam	6,5	9,7	0[d]	3,1	10	0[d]	n.u.	n.u.	
Kokain	6	<BG	10-753[j]	n.n.	n.n.		n.u.	n.u.	
Benzoylecognin	260	110	33-2258[j]	n.n.	69		n.u.	n.u.	
Antiepileptika									
Carbamazepin	850	950	290-400[g]	660	640	380-470[g]	1900	1600	163*/238**[c]

Die beiden Kläranlagen zeigen für die Gruppe der Analgetika, der Betablocker und der Psychopharmaka weitgehend ähnliche Zu- und Ablaufkonzentrationen. Dies gilt auch für die Rohschlammkonzentrationen dieser Indikationsgruppen. Die Konzentrationen der untersuchten Antibiotika weisen in allen untersuchten Phasen deutliche Abweichungen

zwischen den beiden Kläranlagen auf. Auch in der Literatur werden die Konzentrationen von Antibiotika zum Teil in große Spannweiten angegeben.

Tabelle 11 Gegenüberstellung der Entfernungsraten in % der Zulauffrachten der untersuchten Arzneiwirkstoffe (KA A) und Entfernungsraten aus der Literatur: a…TERNES et al., 2006; b…CARBALLA et al., 2007; c…KREUZINGER et al., 2004 in ROIG et al., 2010; d…VIENO et al., 2007 in ROIG et al., 2010; e…ROIG et al., 2010; 1…inkl. Acetyl-Sulfamethoxazol; n.u. = nicht untersucht

	Biologischer Abbau		**Adsorption**		**Ablauf**		**Faulung**	
	Ergebnis	Literatur	Ergebnis	Literatur	Ergebnis	Literatur	Ergebnis	Literatur
Analgetika								
Diclofenac	0	5-45[a]	< 5	< 5[a]	> 95	55[a]	0	69 ± 10[b]
Ibuprofen	> 99	90-100[a]	< 5	< 5[a]	0	55-95[a]	0	41 ± 15[b]
Phenazon	0		n.u.		100		n.u.	
Antibiotika								
Clarythromycin	72	~ 90[a]	13	< 5[a]	15	~ 10[a]	~ 80	
Erythromycin	25		5	< 10[a]	70	~ 90[a]	~ 50	
Roxithromycin	3	0 – 90[e]	< 30	< 5[a]	> 70	> 35[a]	40	94 ± 9[b]
Trimethoprim	0	~ 90[a]	~ 30	< 5[a]	> 70	~ 10[a]	100	
Sulfamethoxazol[1]	35	50-90[a]	38	< 5[a]	27	10-50[a]	> 80	
Sulfamethoxazol	0		< 10		> 90		> 80	99 ± 1[b]
Acetyl-Sulfameth.	53		47		0		> 80	
Betablocker								
Atenolol	60	60-80[d]	0		40		100	
Bisoprolol	27		< 5		~70		40	
Metoprolol	0	2-34[d]	< 10		> 90		30	
Propranolol	24		0		76		n.n.	
Sotalol	20	40-80[d]	0		80		< 10	
Lipidsenker								
Bezafibrat	100	~ 80[e]	23		0			
Psychopharmaka								
Diazepam	52	≤ 25[c]	n.u.		48		n.u.	50 ± 16[b]
Cocain	100		n.u.		0		n.u.	
Benzoylecognin	100		n.u.		0		n.u.	
Antiepileptika								
Carbamazepin	4	< 40[a]	18	< 5[a]	78	> 60*	0	0[b]

Die Ergebnisse der Arzneimittelbilanzierungen von Kläranlage A, die auf Basis der gemessenen Arzneimittelkonzentrationen (Tabelle 10) und der plausibilitätsgeprüften Wasser- und Schlammfrachten durchgeführt wurden, sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Der Tabelle ist weiters eine Gegenüberstellung mit Erfahrungswerten aus der Literatur zu entnehmen. Für Kläranlage B konnte die biologische Stufe nicht bilanziert werden, weshalb die Bilanzierungsergebnisse der KA B nicht in Tabelle 11 enthalten sind.

Im Zuge der Bilanzierungen wurden unterschiedliche Systemgrenzen definiert. Für KA A konnten Bilanzen für die gesamte Kläranlage (Systemgrenze Schlammfaulung), die biologische Reinigungsstufe sowie die anaerobe Schlammbehandlung erstellt werden. Für

KA B war aufgrund von Messfehlern die Durchführung der Bilanzen nur für die gesamte Kläranlage möglich.
Über die gesamte Kläranlage betrachtet ergaben sich aus den Bilanzierungen für Kläranlage A und B folgende Ergebnisse für den biologischen Abbau (Summe aus Abbau in der biologischen Stufe und Abbau in der Schlammfaulung):

- gute biologische Abbaubarkeit (> 90 % der Zulauffracht):
  KA A: Ibuprofen, Bezafibrat, Cocain und Benzoylecognin,
  KA B: Ibuprofen, Cocain und Benzoylecognin
- teilweiser Abbau (20 – 90 % der Zulauffracht):
  KA A: Clarythromycin, Erythromycin, Sulfamethoxazol (inkl. Acetyl-S.), Atenolol, Bisoprolol, Propranolol, Diazepam,
  KA B: Clarythromycin, Erythromycin, Roxithromycin, Sulfadiazin, Bisoprolol, Bezafibrat,
- kein biologischer Abbau (< 20 % der Zulauffracht):
  KA A: Diclofenac, Phenazon, Trimethoprim, Roxithromycin, Metoprolol, Sotalol, Carbamazepin,
  KA B: Diclofenac, Phenazon, Atenolol, Metoprolol, Propranolol, Sulfamethoxazol (inkl. Acetyl-S.), Diazepam, Carbamazepin

Für die Wirkstoffe Bezafibrat (KA B), Sulfamethoxazol (KA B) und Carbamazepin konnte ein mittleres Adsorptionspotential (20 – 90 % der Zulauffracht) berechnet werden. Für die übrigen untersuchten Wirkstoffe ist die Adsorption nicht von Bedeutung.

Im Vergleich zeigen die beiden Kläranlagen für die Wirkstoffe Diclofenac, Ibuprofen, Phenazon, Erythromycin, Sulfamethoxazol (ohne Acetyl-S.), Bisoprolol, Metoprolol, Propranolol, Sotalol, Cocain, Benzoylecognin und Carbamazepin ähnliche Ergebnisse (bezogen auf die Gesamtanlage).

Für Kläranlage A wurden auch die Entfernungsraten in der anaeroben Schlammbehandlung berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Wirkstoffe Trimethoprim und Atenolol zur Gänze abgebaut wurden. Alle übrigen Antibiotika lagen im oberen Bereich des teilweisen Abbaus (> 50 – 80 %). Die Betablocker Bisoprolol und Metoprolol wurden teilweise, Sotalol wurde nicht abgebaut.
Für Diclofenac, Ibuprofen, Bezafibrat und Carbamazepin konnte kein Abbau in der anaeroben Schlammbehandlung errechnet werden. Die Konzentrationen dieser Stoffe waren im stabilisierten Klärschlamm höher, als im Zulauf zur Schlammfaulung, was durch ein „Aufkonzentrieren“ während der anaeroben Schlammbehandlung erklärt werden kann.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind mehrheitlich vergleichbar mit Werten anderer Untersuchungen. Widersprüchliche Ergebnisse der in Kläranlage A untersuchten Wirkstoffe ergaben sich für den biologischen Abbau von Trimethoprim, Sotalol, Bezafibrat und Diazepam. Auch die Ablaufkonzentrationen von Roxithromycin und Trimethoprim

sowie die Adsorptionsraten der Stoffe Roxithromycin, Trimethoprim und Sulfamethoxazol stimmen nicht mit Literaturangaben überein. Für die Abbauraten in der anaeroben Schlammbehandlung der KA A konnte für die Wirkstoffe Diclofenac, Ibuprofen, Roxithromycin und Sulfamethoxazol (inkl. Acetyl-S.) keine Übereinstimmung gefunden werden. Es gilt zu betonen, dass über den Abbau von Arzneimittelwirkstoffen in der anaeroben Schlammbehandlung nur wenige Untersuchungen vorliegen. Auch über die Gruppe der Betablocker konnten keine ausreichenden Literaturdaten gefunden werden.
Eine mögliche Ursache für Widersprüche mit Literaturangaben liegt in der Datengrundlage. Mit der dieser Arbeit zugrunde liegenden 3-Wochenmischprobe und den gemittelten Wasser- und Schlammmassen wurden Frachten der Arzneiwirkstoffe errechnet. Diese Vorgehensweise erlaubt es nicht, etwaige Fehler in der chemischen Analytik zu beurteilen (CLARA et al., 2013). Da es sich um lediglich einen Messwert handelt, mit dem gerechnet wurde, gibt es keinen Vergleich und keine Information über die Streuung der Konzentrationen.

6. Literaturverzeichnis

Amt der Vorarlberger Landesregierung, Abteilung Wasserwirtschaft (2010): Abwasserreinigungsanlagen in Vorarlberg – Jahresbericht 2010. Online verfügbar unter: http://www.vorarlberg.at/pdf/abwasserreinigungsberich1.pdf, zuletzt geprüft am 14.02.2014

Apel, Petra; Koschorreck, Jan: EU-Leitfaden für die Umweltbewertung von Humanarzneimitteln. In: Koschorreck Jan, Lehmann Simone und Naulin Andreas (Hg.): Arzneimittel in der Umwelt - Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. Umweltbundesamt Dessau, S. 29–36.

Bannwarth, Horst; Kremer, Bruno P.; Schulz, Andreas (2011): Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie. Vom Atom bis zur Atmung - für Biologen, Mediziner und Pharmazeuten. Zweite, überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (Springer-Lehrbuch).

BLAC Bundes-/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (2003): Arzneimittel in der Umwelt. Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Online verfügbar unter http://www.blac.de/servlet/is/2146/P-2c.pdf, zuletzt geprüft am 23.02.2012.

BMLFUW Lebensministerium (Hg.) (2010): Österreichischer Bericht über Kläranlagen. Online verfügbar unter http://www.lebensministerium.at/wasser/wasserqualitaet/abwasserreinigung/klaeranlagen_1.html, zuletzt geprüft am 30.04.2012.

Broséus, R.; Vincent, S.; Aboulfadl, K.; Daneshvar, A.; Sauvé. A.; Barbeau, B.; Prévost, M. (2009): Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. In: *Water Research* (43), S. 4707–4717.

Bursch, Wilfried: Risikobeurteilung von Arzneimitteln in der aquatischen Umwelt. In: Wiener Mitteilungen 2002, Bd. 178, S. 71–82.

Carballa, Marta; Omil Francisco; Lema, Juan M.; Llompart, María; García-Jares, Carmen; Rodríguez et al. (2004): Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. In: *Water Research* (38), S. 2918–2926.

Carballa, Marta; Omil Francisco; Ternes Thomas; Lema, Juan M. (2007): Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. In: *Water Research* (41), S. 2139-2150

Clara, Manfred; Scheffknecht, Christoph; Weiß, Stefan (2013): Eintrag von Arzneimittelwirkstoffen in die Umwelt. Hg. V. Umweltbundesamt Wien

Clara, Manfred; Kreuzinger, Norbert; Strenn, Birgit (2005): The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. Online verfügbar unter http://pub-bi.tuwien.ac.at/showentry.php3?ID=3675&lang=1.

Clara, Manfred; Gans, Oliver; Humer, Franko; Weiß, Stefan; Zieritz, Irene (2010): Antibiotika im Grundwasser: Sondermessprogramm im Rahmen der Gewässergütezustandserhebung. Umweltbundesamt Wien.

Daughton, Christian G. (2001): Pharmaceuticals and Personal Care Productsin the Environment: Overarching Issues and Overview. Hg. v. American Chemical Society. Washington D. C.

Daughton, Christian G.; Ternes, Thomas A. (1999): Pharmaceuticals and personal care products in the environment. Agents of subtle change? : special report.

EAWAG (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Online verfügbar unter http://www.eawag.ch/medien/bulletin/20090616/schlussbericht.pdf, zuletzt geprüft am 02.12.13

Fent, Karl; Weston, Anna A.; Caminada, Daniel (2006): Ecotoxicology of human pharmaceuticals. In: *Aquatic Toxicology* (76), S. 122–159.

Forrez, I.; Boon, N.; Verstraete, W. (2011): Biodegradation of Micropollutants and Prospects for Water and Wastewater Biotreatment. Online verfügbar unter http://www.usc.es/biogrup/sites/default/files/2011_Book_chapter-Forrez-Biodegradation_of_micropollutants1.pdf, zuletzt geprüft am 03.05.2012.

Gartiser, Stefan; Hafner, Christoph; Happel, Oliver; Hassauer, Martin; Kronenberger-Schäfer, Kerstin; Kümmerer, Klaus et al. (2011): Identifizierung und Bewertung ausgewählter Arzneimittel und ihrer

Metaboliten (Ab- und Umbauprodukte) im Wasserkreislauf. Hg. v. Umweltbundesamt Dessau. Online verfügbar unter http://www.uba.de/uba-info-medien/4149.html, zuletzt geprüft am 14.09.2011.

Gujer, Willi (2007): Siedlungswasserwirtschaft. Berlin-Heidelberg: Springer

Halling-Sørensen, B.; Nielsen, S. Nors; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten Lützhøft H. C.; Jørgensen, S. E. (1998): Occurence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. In: *Chemosphere* (Vol. 38, No. 2), S. 357–393.

Joss, Adriano; Alder, Alfredo; Huber, Marc; Göbel, Anke; Gunten, Urs von; Keller, Elvira et al. (2004): Abbau von Mikroverunreinigungen in der kommunalen Abwasserreinigung. Hg. v. EAWAG. Dübenbach. Online verfügbar unter http://library.eawag.ch/eawag-publications/pdf/eawag_03945.pdf, zuletzt geprüft am 17.01.2012.

Joss, Adriano; Zabcynski, Sebastian; Göbel, Anke; Hoffmann, Burkhard; Löffler, Dirk; McArdell, Christa S. et al. (2006): Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment. Proposing a classification scheme. In: *Water Research* (40), S. 1686–1696.

Kern, Daniel (2007): Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwasser mittels LC-MS/MS. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg. Naturwissenschaftliche Fakultät II. Online verfügbar unter http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011665.

Klaus Kümmerer (2009): Antibiotics in the aquativ environment. A review - Part 1. In: *Chemosphere* (75), S. 417–434.

Koschorreck Jan: Die Notwendigkeit einer umfassenden Umweltbewertung von Tierarzneimitteln. In: Arzneimittel in der Umwelt - Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt, 29/05, S. 229–244.

Koschorreck Jan; Lehmann Simone; Naulin Andreas (Hg.): Arzneimittel in der Umwelt - Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. Umweltbundesamt Dessau. Online verfügbar unter http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2976.pdf.

Kümmerer, Klaus (2004): Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks ; with 77 tables. 2. Aufl. Berlin-Heidelberg: Springer.

Kroiss, Helmut; Svardal, Karl (2009): Energiebedarf von Abwasserreinigungsanlagen. In: *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* (506), S. 170-177

Kümmerer, Klaus (2008): Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks ; with 62 tables. 3. Aufl. Berlin-Heidelberg: Springer.

Küttler, Thomas (1996): Pharmakologie und Toxikologie. Kurzlehrbuch zum Gegenstandskatalog 2 mit Einarbeitung der wichtigsten Prüfungsfakten. 17. Aufl. Stuttgart u.a: G. Fischer.

Majewsky, Marius; Gallé, Tom; Yargeau, Viviane; Fischer, Klaus (2011): Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinetics of pharmaceuticals in activated sludge. In: *Bioresource Technology* (102), S. 7415–7421.

Miège, C.; Choubert, J. M.; Ribeiro L.; Eusèbe, M.; Coquery, M. (2009): Fate of pharmaceuticals and personal care products in waste water treatment plants. Conception of a data base and first results. In: *Environmental Pollution* (157), S. 1721–1726.

Mudrack, Klaus; Kunst, Sabine (2003): Biologie der Abwasserreinigung. 18 Tabellen. 5. Aufl. Heidelberg u.a: Spektrum Akad. Verl.

Müller, Heidi (1999): Plausibilitätsprüfung in der Eigenüberwachung. 1. ÖWAV-Workshop „Biologische Abwasserreinigung – Betrieb von Belebungsanlagen“, Wien

NORMAN - Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants (2011): http://www.norman-network.net/index_php.php, zuletzt geprüft am 02.12.2013.

Nowak, Otto (2012): Überschussschlammanfall – Einflussgrößen, Kennzahlen, Bilanzen, Plausibilitätsprüfung. Online verfügbar unter http://www.kan.at/upload/medialibrary/Nowak_-__berschussschlammanfall6491.pdf, zuletzt geprüft am 02.12.13

ÖAK, Österreichische Apothekerkammer (2012): Die Apotheke in Zahlen. Online verfügbar unter: http://www.apotheker.or.at/internet%5Coeak%5Cdownlink.nsf/554F2570335EBFEAC125789B004A4192/$file/Apotheke_in_Zahlen2011.pdf , zuletzt geprüft am 02.13.2013

Pawelzick, Heike (2005): Tierarzneimittel aus der Intensivtierhaltung als neue Umweltkontaminanten. Untersuchungen zu Eintrag und Verhalten verschiedener Antibiotika in der Umwelt mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatografie-Tandemmassenspektometrie. Universität Hannover, Hannover. Institut für Lebensmitteltoxikologie. Online verfügbar unter http://d-nb.info/976198991/34, zuletzt geprüft am 02.05.2012.

Pharmwiki (2013): http://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=PharmaWiki, zuletzt geprüft am 02.12.2013

POSEIDON (2006): Assessment of Technologies for the Removal of Phramaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Online verfügbar unter http://ebookbrowsee.net/final-report-poseidon-may2006-pdf-d55728769, zuletzt geprüft am 11.01.2014

Santos, Lucía H.M.L.M; Araújo, A.N; Fachini, Adriano; Pena A.; Delerue-Matos, C.; Montenegro, M.C.B.S.M (2010): Ecotoxicological aspects related to the presence of phasrmaceuticals in the aquatic environment. In: *Journal of Hazardous Materials* (175), S. 45–95.

Sattelberger, Robert (1999): Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Hg. v. Umweltbundesamt Wien. Wien.

Sattelberger, Robert; Gans, Oliver; Martinez, Elena (2005): Veterinärantibiotika in Wirtschaftsdünger und Boden. Hg. v. Umweltbundesamt Wien.

Scheytt, Traugott; Mersmann, Petra; Lindstädt, Ralph; Heberer, Thomas (2005): Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac and ibuprofen in sandy sediments. In: *Chemosphere* (60), S. 245–253.

Schlechtriem, Christian; Hohgardt, Karsten; Rauert, Caren (2011): Bioakkumulations- und Metabolismusstudien an Fischen - aktuelle Themen in der Richtlinienentwicklung. Hg. v. Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 17. Jahrgang Nr. 1). Online verfügbar unter http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/de/documents/AOe/Schlechtriem_2011_Bioakkumulation_Metabolismus%20Fische.PDF, zuletzt geprüft am 25.04.2012.

Schneider, Carmen (2004): Synthetische organische Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und ihr Verhalten im Klärprozess. Universität Stuttgart, Stuttgart u.a. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft. Online verfügbar unter http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2006/2575/pdf/2003CS_D.pdf, zuletzt geprüft am 03.05.2012.

Schrader, Corinna (2007): Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalem Abwasser. Corinna Schrader. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2007. München: Oldenbourg (Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, 190).

Schulte-Oehlmann, Ulrike; Oehlmann, Jörg; Püttmann, Wilhelm (2007): Humanpharmaka in der Umwelt. Einträge, Vorkommen und der Versuch einer Bestandsaufnahme. In: *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* (19 (3)), S. 168–179.

SRC-Dataenbank: http://www.srcinc.com/what-we-do/environmental/scientific-databases.html, zuletzt geprüft am 02.12.13

Suarez, Sonia; Lema, Juan M.; Omil, Francisco (2010): Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCP) under nitrifying and denitrifying conditions. In: *Water Research* (44), S. 3214–3224.

Svardal, Karl; Nowak Otto; Schweighofer, Peter (1998): Datendokumentation und Auswertung – Plausibilitätsanalyse von Messwerten. In: *Wiener Mitteilungen* (147), S. 439-475

Ternes, Thomas A. (1998): Occurence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. In: *Water Research* (32), S. 3245–3260.

Ternes, Thomas A. (2006): Human pharmaceuticals, hormones and fragances. A challenge for urban water management. London: IWA Publ.

Ternes, Thomas A.; Herrmann, Nadine; Bonerz, Matthias; Knacker, Thomas; Siegrist, Hansruedi; Joss, Adriano (2004): A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. In: *Water Research* (38), S. 4075–4084.

Thomas Heberer (2002): Occurence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. In: *Toxicology Letters* (131), S. 5–17.

Thumm, Elisabeth (2005): Persistenz von Arzneimitteln. In: Umweltbundesamt Dessau (Hg.): Arzneimittel in der Umwelt. Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. Dessau (29), S. 167–173.

Tolls, Johannes (2001). In: *Environmental Science and Technology* (Vol. 35, No. 17), S. 3397–3406.

Trummer, Martin (2010): Zulassungsverfahren für Humanarzneimittel in der EU und Österreich. Diplomarbeit. Universität Wien, Wien. Internationale Betriebswirtschaft. Online verfügbar unter http://othes.univie.ac.at/9709/1/2010-05-07_9909331.pdf, zuletzt geprüft am 03.05.2012.

Umweltbundesamt Dessau (Hg.) (2005): Arzneimittel in der Umwelt. Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. Dessau (29). Online verfügbar unter http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/2976.pdf, zuletzt geprüft am 02.05.2012.

Umweltbundesamt Dessau (Hg.) (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln. Unter Mitarbeit von Axel Bergmann, Reinhard Fohrmann und Frank-Andreas Weber. Dessau-Roßlau. Online verfügbar unter http://www.uba.de/uba-info-medien/4188.html, zuletzt geprüft am 03.05.2012.

Van Nuijs, Alexander L.N.; Pecceu, Bert; Theunis, Laetitia; Dubois, Nathalie; Charlier, Corinne; Jorens, Philippe G.; Bervoets, Lieven; Blust, Ronny; Neels, Hugo; Covaci, Adrian (2009): Cocaine and metabolites in waste water and surface water across Belgium . In: *Environmental Pollution* (157), S. 123-129

WHO - World Health Organisation. Online verfügbar unter http://www.whocc.no/atc/structure_and_principles, zuletzt geprüft am 24.02.2011.

Yamamoto, Hiroshi; Nakamura, Yudai; Moriguchi, Shigemi; Nakamura, Yuki; Honda, Yuta; Tamura, Ikumi et al. (2009): Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment. Laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. In: *Water Research* (43), S. 351–362.

Rechtstexte, Normen und Regelwerke:

ATV-DVWK (2000): A-131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik

BGBl. Nr. 185/1983: Österreichisches Arzneimittelgesetz. Bundesgesetz vom 2. März 1983 über die Herstellung und das Inverkehrbringen von Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz - AMG)

BGBl. II Nr. 227/1997: Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Festsetzung von gefährlichen Abfällen und Problemstoffen (Festsetzungsverordnung gefährliche Abfälle)

EMA - Committee For Medicinal Products For Human Use (CHMP) (2006): Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use. CHMP/SWP/447/00.

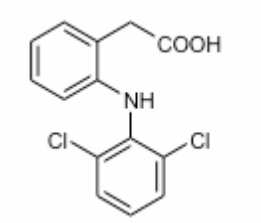
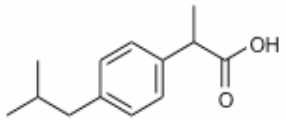
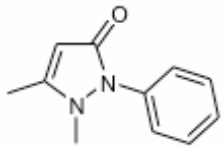
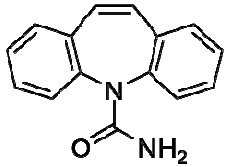
ÖNORM EN 25814 Wasserbeschaffenheit; Bestimmung des gelösten Sauerstoffs; Elektrochemisches Verfahren

REACH: Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe, zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur.

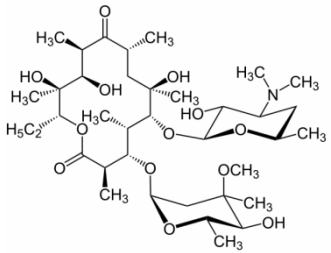
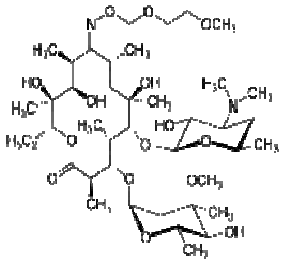
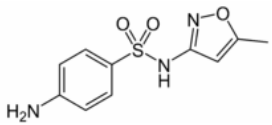
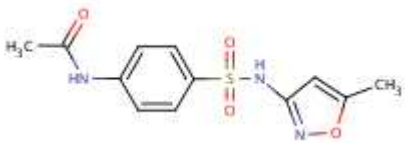
WRRL (2000): Richtlinie 2000/60 EG des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

7. Anhang

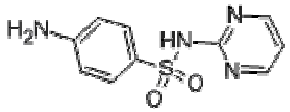
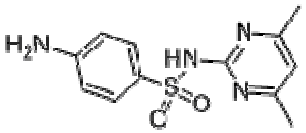
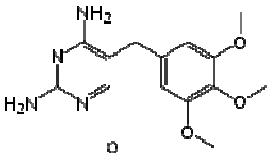
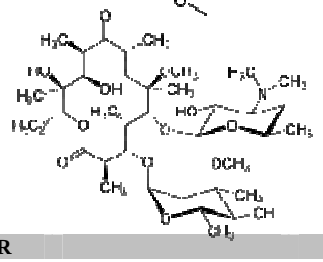
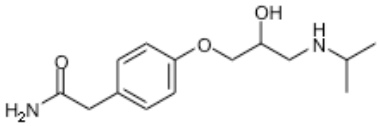
Anhang A Eigenschaften der untersuchten Substanzen; a…TERNES, 2006; b…ROIG et al., 2010; c…TERNES et al., 2004; *…SRC-Datenbank , 2013

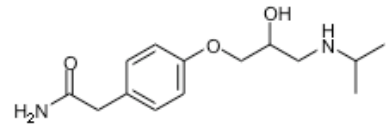
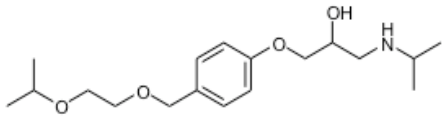
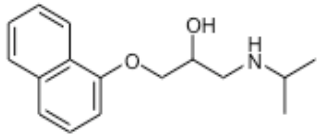
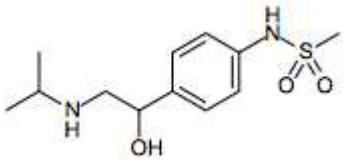
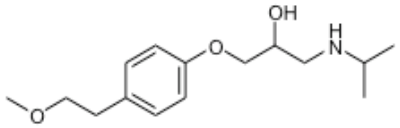
Bezeichnung und CAS-Nr.	Struktur	Summen-formel	Molekül-masse g*mol-1*	Wasser-löslichkeit bei 25 Grad C mg*L-1 *	Kbiol l*gSS-1*d-1	Adsorptions-koeffizient Kd Primärschlamm L*kgSS-1	Adsorptions-koeffizient Kd Sekundär-schlamm	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Kow	Dampfdruck bei 25 Grad C in mm HG*	Henry-Koeffizient in atm-m3/Mol*	pKs Disso-ziations-konstante*
ANALGETIKA											
Diclofenac 15307-86-5		$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296,16	2,37	≤ 0,1 a	459±32 c	16±3 c	4,51	6.14E-008	4.73E-012	4,15
Ibuprofen 15687-27-1		$C_{13}H_{18}O_2$	206,29	21	21 - 35 a	≤ 20c	7,1±2,0 c	3,97 b	0.000186	1.5E-007	4,91
Phenazon 60-80-0		$C_{11}H_{12}N_2O$	188,23	5.19E+004				0,38	3.06E-005	6.65E-010	1,4
ANTIEPILEPTIKA											
Carbamazepin 298-46-4		$C_{15}H_{12}N_2O$	236,28	17,7		1-57 b	1,2 b	2,45	1.84E-007	1.08E-010	

Fortsetzung Anhang A Eigenschaften der untersuchten Substanzen; a…TERNES, 2006; b…ROIG et al., 2010; c…TERNES et al., 2004; *…SRC-Datenbank , 2013

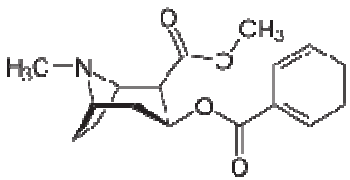
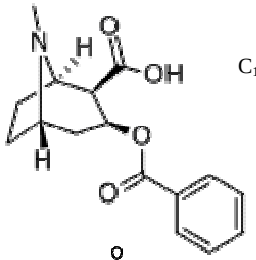
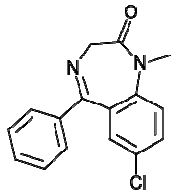
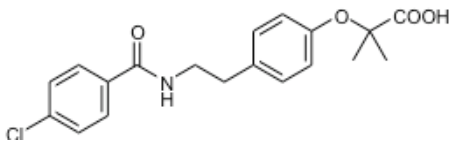
Bezeichnung und CAS-Nr.	Struktur	Summen-formel	Molekül-masse g*mol-1*	Wasser-löslichkeit bei 25 Grad C mg*L-1 *	Kbiol in l*gSS-1*d-1	Adsorptions-koeffizient Kd Primärschlamm L*kgSS-1	Adsorptions-koeffizient Kd Sekundär-schlamm	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Kow*	Dampfdruck bei 25 Grad C in mm HG*	Henry-Koeffizient in atm-m3/Mol*	pKs Disso-ziations-konstante*
ANTIBIOTIKA											
Erythromycin 114-07-8		$C_{37}H_{67}NO_{13}$	733,95	1,44	≤ 0,1 a	<0,4 b	<0,4 b	2,54b/3,06*	2.28E-027	5.42E-029	8,88
Roxithromycin 80214-83-1		$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$	837,07	0,0189	≤ 0,2 a	1,13-2,7 log Kd		2,75	1.04E-029	4.97E-031	
Sulfamethoxazol 723-46-6		$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	253,28	610 bei 37 Grad C		<0,4 b	<0,4 b	0,89	6.93E-008	6.42E-013	
Acetylsufa-methoxazol 21312-10-7		$C_{12}H_{13}N_3O_4S$	295,32	1220	5,9-6,7 a			1,21	5.3E-010	3.1E-015	

Fortsetzung Anhang A Eigenschaften der untersuchten Substanzen; a…TERNES, 2006; b…ROIG et al., 2010; c…TERNES et al., 2004; *…SRC-Datenbank , 2013

Bezeichnung und CAS-Nr.	Struktur	Summen-formel	Molekül-masse g*mol-1*	Wasser-löslichkeit bei 25 Grad C mg*L-1 *	Kbiol in l*gSS-1*d-1	Adsorptions-koeffizient Kd Primärschlamm L*kgSS-1	Adsorptions-koeffizient Kd Sekundär-schlamm	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Kow	Dampfdruck bei 25 Grad C in mm HG*	Henry-Koeffizient in atm-m3/Mol*	pKs Disso-ziations-konstante*
Fortsetzung ANTIBIOTIKA											
Sulfadiazin 68-35-9		$C_{10}H_{10}N_4O_2S$	250,28	77				0,12b	4.31E-008	1.58E-010	6,36
Sulfadimidin 57-68-1		$C_{12}H14N_4O_2S$	287,33	1500				0,89	8.62E-009	3.05E-013	7,59
Trimethoprim 738-70-5		$C_{14}H_{18}N_4O_3$	290,32	400				0,91 b	9.88E-009	2.39E-014	7,12
Clarythromycin 81103-11-9					≤ 0,4a			2,6b			
BETABLOCKER											
Atenolol 29122-68-7		$C_{14}H_{22}N_2O_3$	266,34	1.33E+004			40 b	0,57 b	2.92E-010	1.37E-018	9,6

Bezeichnung und CAS-Nr.	Struktur	Summen-formel	Molekül-masse g*mol-1*	Wasser-löslichkeit bei 25 Grad C mg*L-1 *	Kbiol in l*gSS-1*d-1	Adsorptions-koeffizient Kd Primärschlamm L*kgSS-1	Adsorptions-koeffizient Kd Sekundär-schlamm	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Kow	Dampfdruck bei 25 Grad C in mm HG*	Henry-Koeffizient in atm-m3/Mol*	pKs Disso-ziations-konstante*
BETABLOCKER											
Atenolol		$C_{14}H_{22}N_2O_3$	266,34	1.33E+004			40 b	0,57 b	2.92E-010	1.37E-018	9,6
29122-68-7											
Bisoprolol		$C_{18}H_{31}NO_4$	325,45	2240				1,87 b	9.54E-009	2.89E-015	
66722-44-9											
Propranolol		$C_{16}H_{21}NO_2$	295,81	3010			320 b	- 0,45 b (pH 2)	4.74E-014	6.1E-020	
318-98-9											
Sotalol		$C_{12}H_{20}N_2O_3S$	272,37	5510			40 b	0,24 b	5.3E-009	2.49E-014	
3930-20-9											
Metoprolol		$C_{15}H_{25}NO_3$	267,37	1.69E+004			0.00 b	1,88 b	2.88E-007	1.4E-013	9,6
37350-58-6											

Fortsetzung Anhang A Eigenschaften der untersuchten Substanzen; a…TERNES, 2006; b…ROIG et al., 2010; c…TERNES et al., 2004; *…SRC-Datenbank , 2013

Bezeichnung und CAS-Nr.	Struktur	Summenformel	Molekülmasse g*mol-1*	Wasserlöslichkeit bei 25 Grad C mg*L-1 *	Kbiol in l*gSS-1*d-1	Adsorptionskoeffizient Kd Primärschlamm L*kgSS-1	Adsorptionskoeffizient Kd Sekundärschlamm	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient log Kow	Dampfdruck bei 25 Grad C in mm HG*	Henry-Koeffizient in atm-m3/Mol*	pKs Dissoziationskonstante*
PSYCHOPHARMAKA											
Cocain 50-36-2		$C_{17}H_{21}NO_4$	303,36	1800				2,3	1.91E-007	4.24E-011	8,61 (15 °C)
Benzoylecgonin 519-09-5		$C_{16}H_{19}NO_4$	289,33	8.83E+004				-1,32	8.44E-010	1.03E-013	
Diazepam 439-14-5		$C_{16}H_{13}ClN_2O$	284,75	50	2,1-3,0 a	44±26 c	21±8 c	2,82	2.78E-008	3.64E-009	3,4
LIPIDSENKER											
Bezafibrat 41859-67-0		$C_{19}H_{20}ClNO_4$	361,83	0,355	2,1-3,0			4,2 b	6.12E-011	2.12E-015	

8. Curriculum Vitae

SARAH WECHNER

Geb. am 22.05.1983

BILDUNGSWEG

Sept. 2003 – Mai 2014	*„Gewässer- und Umweltmanagement“* (Individuelles Diplomstudium) Universität für Bodenkultur
Sept. 2002 – Juni 2003	*„Vergleichende Literaturwissenschaft“* Universität Wien
Sept. 1997 – Juli 2001	*BORG 1230 Wien* mit Instrumentalunterricht Abschluss: Matura mit „gutem Erfolg“
Sept. 1993 – Juli 1997	*BORG 1230 Wien*

BERUFLICHER WERDEGANG

Seit April 2014	*Universität für Bodenkultur, Zentrum für Lehre* Wissenschaftliche Projektmitarbeiterin KinderBOKU
Mai 2009 – Mai 2012	*Universität für Bodenkultur, KinderBOKU* Gestaltung, Mitarbeit und Leitung naturwissenschaftlicher Workshops für Kinder im Volksschulalter in Kooperation mit Wiener Bildungseinrichtungen
Juni 2010 – Juli 2011	*EbS Entsorgungsbetriebe Simmering, Hauptkläranlage Wien* Guide - Führungen durch die Kläranlage für Gruppen aller Altersklassen
Juli 2008 Aug. – Sept. 2007	*UBA Umweltbundesamt Wien, Abteilung Oberflächengewässer* Berufspraktikum - Datenverarbeitung und Literaturrecherche