

Synthetische organische Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt und ihr Verhalten im Klärprozess

Von der Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Carmen Schneider

aus Mögglingen

Hauptberichter: o. Prof. Dr. rer. nat. Jörg W. Metzger

Mitberichter: o. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h. c. Helmut Kroiss

Tag der mündlichen Prüfung: 4. April 2005

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart
Lehrstuhl für Hydrochemie und Hydrobiologie in der Siedlungswasserwirtschaft

Versicherung

Die zugrunde liegenden Arbeiten für die vorliegende Abhandlung wurden am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart durchgeführt.

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jörg W. Metzger danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die von ihm gewährte Unterstützung, die Geduld und die Freiheiten während der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h.c. Helmut Kroiss für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Michael Braun danke ich für die fachliche Unterstützung theoretischer und praktischer Art und seinen nie versiegenden Humor. Frau Andrea Kern erleichterte mir mit ihrer ironisch-witzigen Art, die oft nicht enden wollenden Stunden am „ESI“, das oft seine eigenen Wege ging. Trotz schier endloser Probenserien verlor auch Frau Claudia Hohlstein nie ihren erfrischenden Humor.

Bei Herrn Dr. Bertram Kuch bedanke ich mich herzlich für seine Diskussionsbereitschaft. Herrn Thilo Schwarz danke ich für die im Rahmen seiner Diplomarbeit erbrachten sehr guten Leistungen, die zum Teil in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind.

Nicht vergessen möchte ich das Tischtennis-Team, das mir die Bälle um die Ohren schlug und mich so immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurückbrachte.

Ganz besonders danke ich meiner Familie und Matthias Hetz für die langjährige Unterstützung auf dem Weg bis zu dieser Arbeit. Ich hoffe, dass ich dieses Vertrauen und Verständnis irgendwann einmal zurückgeben kann.

Danke

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung	5
3	Allgemeiner Teil	9
3.1	Synthetische organische Spurenstoffe	9
3.1.1	Polybromierte Flammschutzmittel.....	10
3.1.1.1	Struktur und Eigenschaften	11
3.1.1.2	Vorkommen in der Umwelt	14
3.1.1.3	Ökotoxikologische Aspekte	16
3.1.2	Desinfektionsmittel	17
3.1.2.1	Struktur und Eigenschaften	17
3.1.2.2	Vorkommen in der Umwelt	18
3.1.2.3	Ökotoxikologische Aspekte	21
3.1.3	Phenolische Xenoestrogene.....	22
3.1.3.1	Struktur und Eigenschaften	23
3.1.3.2	Vorkommen in der Umwelt	26
3.1.3.3	Ökotoxikologische Aspekte	27
3.1.4	Arzneimittel.....	28
3.1.4.1	Quellen und Eintragspfade von Arzneimitteln in die Umwelt	36
3.1.4.2	Vorkommen in der Umwelt	41
3.1.4.3	Ökotoxikologische Aspekte	53
3.2	Kommunale Abwasserbehandlung	55
3.2.1	Mechanische Reinigung	57
3.2.2	Biologische Reinigung.....	58
3.2.2.1	Konventionelles Belebungsverfahren	60
3.2.2.2	Oxidationsgraben	60
3.2.2.3	Tropfkörper.....	61
3.2.2.4	Rotationstauchkörper	61
3.2.3	Schlammbehandlung.....	62

4	Experimenteller Teil	63
4.1	Auswahl der Substanzen	63
4.1.1	Teil I: Arzneimittel	63
4.1.2	Teil II: Weitere organische Spurenstoffe.....	72
4.2	Analytik	75
4.2.1	Teil I: Arzneimittel	75
4.2.1.1	Probenaufarbeitung.....	75
4.2.1.2	Instrumentelle Analytik	78
4.2.1.3	Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	82
4.2.2	Teil II: Weitere organische Spurenstoffe.....	86
4.2.2.1	Probenaufarbeitung.....	86
4.2.2.2	Instrumentelle Analytik	89
4.2.2.3	Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen.....	91
4.3	Zusätzliche Untersuchungen zum Umweltverhalten von Arzneimitteln.....	93
4.3.1	Adsorptionsversuche an Aktivkohle.....	93
4.3.2	Photolytische Abbauprobversuche	93
4.4	Probennahmestellen	95
4.4.1	Teil I: Arzneimittel	95
4.4.2	Teil II: Weitere organische Spurenstoffe.....	98
5	Ergebnisse und Diskussion	101
5.1	Befunde in Oberflächengewässern	104
5.1.1	Charakterisierung der untersuchten Fließgewässer	105
5.1.2	Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Fließgewässern	107
5.1.3	Einfluss der Kläranlage.....	110
5.1.4	Einfluss des Abstandes von der Einleitestelle/Abwasseranteils	112
5.1.5	Einfluss des Niederschlags	114
5.1.6	Sedimentuntersuchungen.....	119
5.1.7	Schlussfolgerungen	120
5.2	Befunde in Kläranlagen.....	121
5.2.1	Charakterisierung der beprobten Kläranlagen	121
5.2.2	Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Kläranlagen.....	123

5.2.3	Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in Schwebstoffproben	134
5.2.4	Elimination der Arzneimittel in den untersuchten Kläranlagen.....	137
5.2.5	Einfluss des Niederschlags	141
5.2.6	Einfluss weitergehender Reinigungsverfahren	144
5.2.7	Schlussfolgerungen	150
5.3	Befunde in Deponiesickerwässern.....	151
5.3.1	Beschreibung der untersuchten Deponien	152
5.3.2	Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Deponiesickerwässern	154
5.3.3	Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Schwebstoffen.....	160
5.3.4	Einfluss des Niederschlags	163
5.3.5	Einfluss des Deponiealters	166
5.3.6	Einfluss der Sickerwasseraufbereitung.....	167
5.3.7	Einfluss des Sickerwassers auf den Zulauf der aufnehmenden Kläranlage	169
5.3.8	Abbau der Verbindungen im Deponiekörper	178
5.3.9	Schlussfolgerungen	179
5.4	Ergänzende Untersuchungen zum Umweltverhalten von Arzneimitteln ...	180
5.4.1	Adsorptionsversuche an Aktivkohle.....	180
5.4.2	Schlussfolgerungen Adsorptionsversuche.....	182
5.4.3	Photolytische Abbauprobversuche	186
5.4.3.1	Photoabbau von Carbamazepin, Propyphenazon, Dimethyl- aminophenazon und Diethyltoluolamid.....	186
5.4.3.2	Photoabbau der Röntgenkontrastmittel Amidotrizesäure, Iopromid und Iopamidol.....	190
5.4.3.3	Photoabbau der Betablocker Metoprolol und Propranolol	192
5.4.3.4	Photoabbau der Verbindungen Ibuprofen, Diclofenac, Clofibrinsäure und Bezafibrat	193
5.4.4	Schlussfolgerungen aus den photolytischen Abbauprobversuchen.....	197
5.5	Verhalten synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess.....	199
5.5.1	Verweilzeitabhängige Beprobung aller Prozessschritte des Lehr- und Forschungsklärwerts der Universität Stuttgart.....	200

5.5.1.1	Verhalten von Butylphenol, Octylphenol und den Nonylphenolen ..	201
5.5.1.2	Verhalten der phenolischen Verbindungen Bisphenol A und Triclosan.....	220
5.5.1.3	Verhalten der aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure sowie des Esters Methylparaben.....	233
5.5.1.4	Verhalten der aromatischen Carbonsäuren 4- <i>t</i> -Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure	248
5.5.1.5	Verhalten der lipophilen Verbindungen BDE-47 und BDE-99	259
5.5.2	Wochenganglinien für synthetische organische Spurenstoffe in der Vorklärung und den biologischen Reinigungsstufen des Lehr- und Forschungsklärwerts der Universität Stuttgart	270
5.5.2.1	Charakterisierung der untersuchten Anlagen	271
5.5.2.2	Verhalten von Butylphenol, Octylphenol und den Nonylphenolen ..	273
5.5.2.3	Verhalten der phenolischen Verbindungen Bisphenol A und Triclosan.....	284
5.5.2.4	Verhalten der aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure sowie des Esters Methylparaben.....	293
5.5.2.5	Verhalten der aromatischen Carbonsäuren 4- <i>t</i> -Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure	301
5.5.2.6	Verhalten der lipophilen Verbindungen BDE-47 und BDE-99	310
5.5.3	Faktoren, die das Verhalten synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess beeinflussen	314
5.5.3.1	Schlussfolgerungen.....	321
6	Zusammenfassung.....	322
7	Summary	333
8	Literatur	339
9	Anhang Ergebnistabellen	357

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln der polybromierten Diphenylether und von Tetra- brombisphenol A.....	11
Abbildung 2: Quellen und Eintragswege der Arzneimittel in die Umwelt	38
Abbildung 3: Analytikschema für wässrige Proben und Schwebstoffe	77
Abbildung 4: Probenaufarbeitung organische Spurenstoffe	88
Abbildung 5: Fließschema des Lehr- und Forschungsklärwerks Büsnau	100
Abbildung 6: Konzentrationsverteilung der sechs bzw. vier Arzneimittelwirkstoffe mit den höchsten Mediankonzentrationen in den untersuchten Fließgewässern	108
Abbildung 7: Analytenmuster der sauren (Muster I) und neutralen/basischen Wirkstoffe in den untersuchten Proben der Oberflächengewässer.....	109
Abbildung 8: Vergleich der Analytenmuster der untersuchten Proben aus Kläranlagenablauf und aufnehmendem Vorfluter	112
Abbildung 9: Einfluss des Niederschlags auf chemisch-physikalische Gewässerkenntnisgrößen und Arzneimittelkonzentrationen	115
Abbildung 10: Einfluss des Niederschlags auf die Analytenmuster	118
Abbildung 11: Konzentrationen von Bisphenol A und Diethyltoluolamid im Sediment der Körsch oberhalb der Kläranlage Möhringen im Wochengang	119
Abbildung 12: Relative Häufigkeit der Arzneimittelkonzentrationen im Abwasser (Kläranlagenzu- und -abläufe)	123
Abbildung 13: Arzneimittelwirkstoffe mit den höchsten Mediankonzentrationen im Abwasser von Kläranlagenzu- und -abläufen	125
Abbildung 14: Relative Häufigkeit der Arzneimittelkonzentrationen im Filtrat- wasser der Kläranlage Stuttgart-Möhringen	126
Abbildung 15: Analytenmuster der untersuchten Proben des Filtratwassers der Kläranlage Stuttgart-Möhringen	127
Abbildung 16: Analytenmuster der untersuchten Proben aus Kläranlagenzuläufen	129
Abbildung 17: Box-Plot-Darstellung der BDI- und PCD-Indices der untersuchten Proben aus Kläranlagenzuläufen	130
Abbildung 18: Box-Plot-Darstellung der BDI- und PCD-Indices der untersuchten Proben aus Kläranlagenabläufen	132
Abbildung 19: Analytenmuster der untersuchten Proben aus Kläranlagenabläufen	133

Abbildung 20: Relative Häufigkeit der Konzentrationen von schwebstoffgebundenen Arzneimitteln im Kläranlagenzulauf	134
Abbildung 21: Analytenmuster der untersuchten Schwebstoffproben	136
Abbildung 22: Einfluss des Niederschlags auf Zulaufmenge und Schwebstoffgehalt des Kläranlagenzulaufs, sowie auf chemisch-physikalische Kenngrößen und den Verlauf der Arzneimittelkonzentrationen bzw. -frachten	142
Abbildung 23: Vergleich der Zu- und Ablaufmuster (Muster I) der Kläranlagen Stuttgart-Möhringen, Steinlach-Wiesaz und Albstadt-Ebingen	147
Abbildung 24: Schwankungsbreiten der Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponie Reutlingen-Schinderteich bzw. Dußlingen	155
Abbildung 25: Analytenmuster der untersuchten Deponiesickerwasserproben	158
Abbildung 26: Analytenmuster der untersuchten Schwebstoffproben von Deponiesickerwässern und der Schwebstoffproben des Zulaufs der aufnehmenden Kläranlage	161
Abbildung 27: Niederschlag [mm] und Sickerwassermenge [m ³] der Deponie Reutlingen-Schinderteich im September 2001	163
Abbildung 28: Einfluss des Niederschlags auf Sickerwassermenge und Schwebstoffgehalt der Sickerwasserproben, sowie auf chemisch-physikalische Kenngrößen und den Verlauf der Arzneimittelkonzentrationen bzw. -frachten	164
Abbildung 29: Unterschiedliche Färbung der Sickerwasserproben der Deponie Reutlingen-Schinderteich	165
Abbildung 30: Vergleich der Analytenmuster im Deponiesickerwasser und im Zulauf der aufnehmenden Kläranlage	176
Abbildung 31: Langmuir-Isothermen bei einer Kontaktzeit von 30 Minuten	184
Abbildung 32: Langmuir-Isothermen bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden	185
Abbildung 33: Massenspektrum von Carbamazepin und seinem Hydrolyseprodukt Dibenzo[b,f]azepin	187
Abbildung 34: Konzentrationsabnahme von Carbamazepin, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon und Diethyltoluolamid während der Bestrahlung mit UV	188
Abbildung 35: Photolyseprodukte von Propyphenazon ^[392]	189

Abbildung 36: Einfluss der Matrix auf den photolytischen Abbau von Propyphenazon, sowie Massenspektrum des hauptsächlich gebildeten Photolyseprodukts	190
Abbildung 37: Konzentrationsabnahme der Röntgenkontrastmittel bei Bestrahlung mit UV.....	191
Abbildung 38: Überlagerte UV-Spektren aus dem Photoabbau von Amidotrizesäure	192
Abbildung 39: Konzentrationsabnahme von Propranolol bei längerer Bestrahlung mit UV	192
Abbildung 40: Überlagerte UV-Spektren aus dem Photoabbau von Propranolol.....	193
Abbildung 41: Struktur von Clofibrinsäure und Bezafibrat	194
Abbildung 42: Massenspektrum von 4-[2-(4-chlorbenzamido)ethyl]phenol	195
Abbildung 43: Photoabbauprodukte von Diclofenac	196
Abbildung 44: „Bilanzraum“ (KA1) des Lehr- und Forschungsklärwerks Stuttgart-Büsnau: Gesamtbilanz.....	202
Abbildung 45: Konzentrationen und Phasenverteilung von Alkylphenolen im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe sowie in Rechengut, Siebgut und Primärschlamm	204
Abbildung 46: „Bilanzierungsräume“ der mechanischen Reinigungsstufe der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	206
Abbildung 47: Konzentrationen und Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Schlamm aus der Nachklärung	208
Abbildung 48: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	209
Abbildung 49: „Bilanzierungsräume“ des Belebungsverfahrens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	212
Abbildung 50: Konzentrationen und Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser der Zu- und Abläufe der einzelnen Prozessschritte des Belebungsverfahrens sowie in den Prozessschlamm	214
Abbildung 51: Konzentrationen und Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser der Zu- und Abläufe der Scheibentauchkörperanlage sowie in den Prozessschlamm	215

Abbildung 52: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	217
Abbildung 53: „Bilanzierungsraum“ der anaeroben Schlammstabilisierung (F1) und Berechnungsformel für die Elimination von Substanzen während dieses Prozesses.....	219
Abbildung 54: Konzentrationen und Phasenverteilung von Triclosan und Bisphenol A im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe sowie in Rechengut, Siebgut und Primärschlamm	223
Abbildung 55: Konzentrationen und Phasenverteilung von Triclosan und Bisphenol A im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidations- grabens sowie im Schlamm aus der Nachklärung.....	226
Abbildung 56: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	228
Abbildung 57: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	232
Abbildung 58: Strukturformeln der aromatischen Carbonsäuren Phthal-, Tere- phthal-, Salicylsäure und des Esters Methylparaben.....	234
Abbildung 59: Phasenverteilung von Phthalsäure, Terephthalsäure, Methyl- paraben u. Salicylsäure im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Überschussschlamm.....	239
Abbildung 60: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	240
Abbildung 61: Frachtverlauf von Phthalsäure, Terephthalsäure, Methylparaben und Salicylsäure im Belebungsverfahren	241
Abbildung 62: Frachtverlauf von Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure und Methylparaben im Scheibentauchkörper (STK).....	244
Abbildung 63: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers	246
Abbildung 64: Prozentualer Frachtanteil der vier Verbindungen im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung (NK) der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm	247

Abbildung 65: Konzentrationen und Phasenverteilung von 4-t-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure im Abwasser von Zu- und Abläufen der mechanischen Reinigungsstufe sowie im Primärschlamm, Grobrechen- und Feinsiebgut.....	250
Abbildung 66: Konzentrationen und Phasenverteilung von 4-t-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Überschussschlamm.....	253
Abbildung 67: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	254
Abbildung 68: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers	258
Abbildung 69: Konzentrationen und Phasenverteilung von BDE-47 und BDE-99 im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe sowie in Rechen-, Siebgut und Primärschlamm	261
Abbildung 70: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau	264
Abbildung 71: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers	268
Abbildung 72: Prozentualer Frachtanteil der Flammschutzmittel im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm	269
Abbildung 73: Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser von „Zulauf Vorklärung“ und im Primärschlamm sowie Schwebstoffgehalt und pH-Wert zu den verschiedenen Messphasen	274
Abbildung 74: Bilanzierungsräume des Tropfkörperverfahrens	281
Abbildung 75: Prozentualer Frachtanteil der Alkylphenole im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm.....	283
Abbildung 76: Zusammenhang zwischen partikelgebundenen Anteil im Zulauf zur Nachklärung des Oxidationsgrabens, Schlammbelastung und Elimination von Bisphenol A und Triclosan in der Nachklärung des Oxidationsgrabens.....	287
Abbildung 77: Prozentualer Frachtanteil der vier Verbindungen im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen sowie im Roh- und Faulschlamm	300

Abbildung 78: Prozentualer Frachtanteil der untersuchten Flammschutzmittel im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm	314
Abbildung 79: Phasenverteilung ausgewählter synthetischer organischer Spurenstoffe im Zulauf Vorklärung und in den Abläufen der biologischen Reinigungsstufen Oxidationsgraben, Belebungs- verfahren und Scheibentauchkörper	317
Abbildung 80: Substanzspezifische Abhängigkeit der Phasenverteilung organischer Spurenstoffe im Faulschlamm vom Feststoffgehalt	318
Abbildung 81: Substanzspezifische Abhängigkeit der Phasenverteilung im Primär- schlamm vom pH-Wert für verschiedene organische Spurenstoffe..	319

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Weltweite Verkaufsmengen von PBDE und TBBPA im Jahre 1999.....	10
Tabelle 2: Chemisch-physikalische Kenndaten der PBDE und von TBBPA.....	12
Tabelle 3: Zusammensetzung der technischen PBDE-Mischungen [%].....	13
Tabelle 4: Struktur und Eigenschaften von Triclosan	20
Tabelle 5: Struktur und Eigenschaften der ausgewählten phenolischen Xenoestrogene	24
Tabelle 6: Entwicklung des Arzneimittelmarkts in Deutschland von 1998 bis 2002 in Mrd. €	29
Tabelle 7: Die verordnungstärksten Indikationsgruppen in den Jahren 1997 und 2001.....	30
Tabelle 8: 20 Arzneimittel mit Verkaufsmengen größer 5 t/a (1999) und dadurch mit potentieller Umweltrelevanz	32
Tabelle 9: Ausgesuchte Ergebnisse der einzelnen Studien zur Altmedikamentenzusammensetzung	35
Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe.....	65
Tabelle 11: Ausgewählte organische Spurenstoffe.....	73
Tabelle 12: GC-MS-Parameter für die Bestimmung der Arzneimittelwirkstoffe	79
Tabelle 13: Charakteristische Fragment- und Qualifierionen der Arzneistoffe.....	79
Tabelle 14: HPLC-MS/MS-Parameter	81
Tabelle 15: Vorläufer- und Produktionen der untersuchten Arzneimittel.....	82
Tabelle 16: Mittlere Wiederfindung und mittlere Standardabweichung der Wiederfindung sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Arzneimittelwirkstoffe	84
Tabelle 17: GC/MS-Parameter für die Bestimmung der organischen Spurenstoffe... ..	89
Tabelle 18: Charakteristische Fragment- und Qualifierionen der organischen Spurenstoffe	90
Tabelle 19: Charakteristische Fragment- u. Qualifierionen der internen Standards ..	91
Tabelle 20: Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen der organischen Spurenstoffe in wässriger und fester Phase	92
Tabelle 21: Bestrahlungszeit, Matrix und Art der Detektion bei den Photoabbaueversuchen ausgewählter Arzneimittel.....	94
Tabelle 22: Probennahmestellen, Probenanzahl und Art der Probennahme – Teil I: Arzneimittel	96

Tabelle 23: Mittlere BDI- und PCD-Indices der untersuchten Fließgewässer und des Kläranlagenablaufs der Kläranlage Stuttgart-Möhringen	111
Tabelle 24: Mittlere Konzentrationen ausgewählter Pharmaka in der Schussen und der Körsch	114
Tabelle 25: Technische Daten der fünf ausgewählten baden-württembergischen Kläranlagen nach DVWK 2002 ^[354]	122
Tabelle 26: Mittlere BDI- und PCD-Indices der Kläranlagenzuläufe	128
Tabelle 27: Mittlere BDI- und PCD-Indices der Kläranlagenabläufe	131
Tabelle 28: Spannweiten der Eliminationsraten [%] der Arzneimittelwirkstoffe in den untersuchten Kläranlagen (Zulauf-Ablauf-Bilanzierungen)	139
Tabelle 29: Abwassermenge der Kläranlage Albstadt-Ebingen und Hechingen.....	145
Tabelle 30: Die mit den höchsten Konzentrationen im Sickerwasser der Deponie Ansbach und Steinbach auftretenden Arzneimittelwirkstoffe	156
Tabelle 31: BDI- und PCD-Indices der untersuchten Deponiesickerwässer und des Schönungsteichs der Deponie Reutlingen-Schinderteich	159
Tabelle 32: Eliminationsraten der Arzneimittelwirkstoffe im BIOMEMBRAT®-Verfahren.....	168
Tabelle 33: Berechnete Frachten der Arzneimittelwirkstoffe im Deponie-sickerwasser und im Zulauf der aufnehmenden Kläranlage	172
Tabelle 34: Langmuir-Parameter K_L und n_L für die Aktivkohle Norit SA Super	183
Tabelle 35: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) u. Nonylphenole (NP)	207
Tabelle 36: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP).....	209
Tabelle 37: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP)	213
Tabelle 38: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP).....	217
Tabelle 39: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Triclosan und Bisphenol A	225

Tabelle 40: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für Triclosan und Bisphenol A.....	228
Tabelle 41: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für Triclosan und Bisphenol A.....	230
Tabelle 42: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für Triclosan und Bisphenol A.....	232
Tabelle 43: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Phthalsäure (PhS) und Terephthalsäure (TerS)	237
Tabelle 44: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS).....	238
Tabelle 45: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3) sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS)	240
Tabelle 46: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS).....	243
Tabelle 47: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS)	246
Tabelle 48: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) u. Clofibrinsäure (CS). 252	
Tabelle 49: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3) sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) u. Clofibrinsäure (CS).....	254
Tabelle 50: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS)	256

Tabelle 51: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) u. Clofibrinsäure (CS).....	258
Tabelle 52: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für BDE-47 und BDE-99.....	262
Tabelle 53: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für BDE-47 und BDE-99	264
Tabelle 54: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und der Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für BDE-47 und BDE-99.....	266
Tabelle 55: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für BDE-47 und BDE-99.....	268
Tabelle 56: Abwassertechnische Parameter in Abwässern der einzelnen Probennahmestellen während des Untersuchungszeitraums.....	272
Tabelle 57: Eliminationsraten [%] der Alkylphenole Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und der Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	275
Tabelle 58: Eliminationsraten [%] der Alkylphenole Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	278
Tabelle 59: Eliminationsraten [%] von Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) u. der Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Scheibentauchkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	280

Tabelle 60: Eliminationsraten [%] von Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) u. der Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden	282
Tabelle 61: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden.....	286
Tabelle 62: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden.....	289
Tabelle 63: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Scheibentauchkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden.....	291
Tabelle 64: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden.....	292
Tabelle 65: Eliminationsraten [%] der aromatischen Verbindungen Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Salicylsäure (SaS) und Methylparaben (MPara) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	295
Tabelle 66: Eliminationsraten [%] der aromatischen Verbindungen Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Salicylsäure (SaS) und Methylparaben (MPara) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden.....	297

Tabelle 67: Eliminationsraten [%] der aromatischen Verbindungen Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Salicylsäure (SaS) und Methylparaben (MPara) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörperverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden	299
Tabelle 68: Eliminationsraten [%] von 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden.....	304
Tabelle 69: Eliminationsraten [%] der aromatischen Carbonsäuren 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	306
Tabelle 70: Eliminationsraten [%] von 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Scheibentauchkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	308
Tabelle 71: Eliminationsraten [%] von 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden	309
Tabelle 72: Eliminationsraten [%] von BDE-47 und BDE-99 in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden	311
Tabelle 73: Arzneimittelkonzentrationen in der Schussen	357
Tabelle 74: Arzneimittelkonzentrationen in der Körsch oberhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen.....	358
Tabelle 75: Arzneimittelkonzentrationen in der Körsch unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen.....	359
Tabelle 76: Arzneimittelkonzentrationen im Krähenbach.....	360

Tabelle 77: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Stuttgart-Möhringen.....	361
Tabelle 78: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Stuttgart-Möhringen.....	362
Tabelle 79: Arzneimittelkonzentrationen im Filtratwasser der Kläranlage Stuttgart-Möhringen	363
Tabelle 80: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Stuttgart-Möhringen.....	364
Tabelle 81: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Filtratwassers der Kläranlage Stuttgart-Möhringen.....	365
Tabelle 82: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Reutlingen-West	366
Tabelle 83: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Reutlingen-West	367
Tabelle 84: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Reutlingen-West.....	368
Tabelle 85: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Steinlach-Wiesaz.....	369
Tabelle 86: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Steinlach-Wiesaz.....	370
Tabelle 87: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Steinlach-Wiesaz.....	371
Tabelle 88: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Albstadt-Ebingen	372
Tabelle 89: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf zum AFF-Verfahren der Kläranlage Albstadt-Ebingen	373
Tabelle 90: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Albstadt-Ebingen	374
Tabelle 91: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Albstadt-Ebingen	375
Tabelle 92: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Hechingen.....	376
Tabelle 93: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Hechingen.....	377
Tabelle 94: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Hechingen	378

Tabelle 95: Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach vor und nach der gemeinsamen Sickerwasserbehandlung.....	379
Tabelle 96: Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponie Reutlingen-Schinderteich.....	380
Tabelle 97: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Sickerwassers der Deponie Reutlingen-Schinderteich	381
Tabelle 98: Arzneimittelkonzentrationen im Schönungsteich der Deponie Reutlingen-Schinderteich.....	382
Tabelle 99: Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponie Dußlingen .	383
Tabelle 100: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Sickerwassers der Deponie Dußlingen.....	384
Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW	385
Tabelle 102: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Zulauf Vorklärung(c_{Ges}).....	398
Tabelle 103: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Primärschlamm (c_{Ges})	399
Tabelle 104: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Zulauf Biologie (c_{WP}).....	400
Tabelle 105: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Oxidationsgraben (c_{Ges}).....	401
Tabelle 106: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Nachklärung des Oxidationsgrabens (c_{WP}).....	402
Tabelle 107: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Schlamm aus dem Nachklärbecken des Oxidationsgrabens (c_{Ges}).....	403
Tabelle 108: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Denitrifikationsbecken (c_{WP})	404
Tabelle 109: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Nitrifikationskaskade (c_{Ges}).....	405
Tabelle 110: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Überschuss-schlamm des Belebungsverfahrens (c_{Ges}).....	406
Tabelle 111: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Nachklärung des Belebungsverfahrens (c_{WP}).....	407

Tabelle 112: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Faulschlamm (c_{Ges}).....	408
Tabelle 113: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Tropfkörper (c_{WP}).....	409
Tabelle 114: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Mikrosieb des Tropfkörpers (c_{WP}).....	410
Tabelle 115: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf des Scheibentauchkörpers (c_{Ges})	411
Tabelle 116: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Nachklärung des Scheibentauchkörpers (c_{WP}).....	412
Tabelle 117: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Schlamm aus dem Nachklärbecken des Scheibentauchkörpers (c_{Ges}).....	413
Tabelle 118: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Gesamtablauf des LFKW (c_{WP})	414

Abkürzungsverzeichnis

ACE-Hemmer	kompetitive Hemmstoffe des Angiotensin Converting Enzym (Gewebshormon der Niere)
AFF-Verfahren	Adsorptions-Flockungs-Filtrations-Verfahren
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
BB	Belebungsverfahren
BB1	Bilanzierungsraum des Belebungsverfahrens (Gesamtbilanz)
BB2	Bilanzierungsraum der Denitrifikation
BB3	Bilanzierungsraum der Nitrifikationskaskade
BB4	Bilanzierungsraum der Nachklärung des Belebungsverfahrens
BBS	4-t-Butylbenzoesäure
BDE-100	2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether
BDE-209	Decabromdiphenylether
BDE-47	2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether
BDE-99	2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether
BDI-Index	Konzentrationsverhältnis von Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen
BHA	Butylhydroxyanisol
BHT	Butylhydroxytoluol
BLAC	Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit
BP	4-t-Butylphenol
BPA	Bisphenol A
Br10DE	Decabromdiphenylether
Br4DE	Tetrabromdiphenylether
Br5DE	Pentabromdiphenylether
Br6DE	Hexabromdiphenylether
Br7DE	Heptabromdiphenylether
Br8DE	Octabromdiphenylether
Br9DE	Nonabromdiphenylether
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CS	Clofibrinsäure

CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
\bar{c}	Mittlere Konzentration
c_z	Mediankonzentration
Deca-BDE	Decabromdiphenylether
DEET	Diethyltoluolamid
DOC	dissolved organic carbon; gelöster, organisch gebundener Kohlenstoff
EC _x	Effektive Konzentration, bei der x % eines Kollektivs von Organismen eine Reaktion (geprüfter Effekt, z.B. Schwimmfähigkeit) auf die Prüfsubstanz zeigen
EU	Europäische Union
F1	Bilanzierungsraum der anaeroben Schlammstabilisierung
Fg _B	Siebgranatfall im Feinsieb des Abwasserstroms Büsnau
Fg _{B+V}	Siebgranatfall im Feinsieb der Abwasserströme Büsnau und Vaihingen
GKV-Markt	Gesetzlicher Krankenversicherungsmarkt
I _{BDI}	Konzentrationsverhältnis von Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen
IP	Ibuprofen
I _{PCD}	Konzentrationsverhältnis von Propyphenazon, Carbamazepin und Diethyltoluolamid
k. E.	keine Elimination, Ablauffracht größer als Zulauffracht
KA	Kläranlage
KA1	Bilanzierungsraum des Lehr- und Forschungsklärwerts der Universität Stuttgart (Gesamtbilanz)
K _L	Langmuir-Parameter
K _{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
LC _x	Letale Konzentration, bei der x % eines Kollektivs von Organismen sterben
LFKW	Lehr- und Forschungsklärwert der Universität Stuttgart
m/z	Masse zu Ladungs-Verhältnis
M1	Bilanzierungsraum der mechanischen Reinigungsstufe (Gesamtbilanz)
M2B	Bilanzierungsraum des Feinsiebs im Abwasserstrom Büsnau
M2RB	Bilanzierungsraum des Grobrechens im Abwasserstrom Büsnau

M2RV	Bilanzierungsraum des Grobrechens im Abwasserstrom Vaihingen
M2V	Bilanzierungsraum des Feinsiebs im Abwasserstrom Vaihingen
M3	Bilanzierungsraum Sandfang
M4	Bilanzierungsraum Vorklärung
MMTD	5-Methyl-1,3,4-thiodiazol
MMTD-Me	2-Methylthio-5-methyl-1,2,4-thiodiazol
MPara	Methylparaben
n. a.	nicht auswertbar
n. n.	nicht nachweisbar
NAM	<u>N</u> eutral anreicherbare <u>A</u> rzneimittel
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff
n _L	Langmuir-Parameter
NO ₂ -N	Nitrit-Stickstoff
NO ₃ -N	Nitrat-Stickstoff
NP	4-Nonylphenole
Octa-BDE	Octabromdiphenylether
OP	4-t-Octylphenol
OTC-Markt	(over the counter; über den Ladentisch) Markt, der die apothekenpflichtigen und freiverkäuflichen Medikamente umfasst
Oxi	Oxidationsgraben
Oxi1	Bilanzierungsraum des Oxidationsgrabens (Gesamtbilanz)
Oxi2	Bilanzierungsraum des Oxidationsgrabens ohne Nachklärung
Oxi3	Bilanzierungsraum der Nachklärung des Oxidationsgrabens
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCD-Index	Konzentrationsverhältnis von Propyphenazon, Carbamazepin und Diethyltoluolamid
Penta-BDE	Pentabromdiphenylether
P _{ges}	Gesamt-Phosphorgehalt
PhS	Phthalsäure
pK _s	Säurekonstante
POPs	persistent organic pollutants; persistente organische Schmutzstoffe
Q _{Ab}	Ablaufvolumenstrom des Lehr- und Forschungsklärwerks
Q _{AbDN}	Ablaufvolumenstrom des Denitrifikationsbeckens

Q_{AbN}	Ablaufvolumenstrom der Nitrifikationskaskade
Q_{AbNKBB}	Ablaufvolumenstrom des Belebungsverfahrens nach der Nachklärung
$Q_{AbNKOxi}$	Ablaufvolumenstrom des Oxidationsgrabens nach der Nachklärung
$Q_{AbNKSTK}$	Ablaufvolumenstrom des Scheibentauchkörpers nach der Nachklärung
Q_{AbOxi}	Ablaufvolumenstrom des Oxidationsgrabens vor der Nachklärung
Q_{AbSa}	Ablaufvolumenstrom des Sandfangs
Q_{AbSTK}	Ablaufvolumenstrom des Scheibentauchkörpers vor der Nachklärung
Q_{AbVK}	Ablaufvolumenstrom der Vorklärung
Q_B	Zulaufvolumenstrom Gemeinde Büsnau
Q_{FS}	Volumenstrom Faulschlamm
Q_K	Volumenstrom des internen Kreislaufs beim Belebungsverfahren
$Q_{nFä}$	Ablaufvolumenstrom nach der Fällmitteldosierung
Q_{PS}	Volumenstrom Primärschlamm
Q_{RB}	Ablaufvolumenstrom des Grobrechens im Abwasserstrom Büsnau
Q_{RS}	Volumenstrom des Rücklaufschlammes beim Belebungsverfahren
Q_{RV}	Ablaufvolumenstrom des Grobrechens im Abwasserstrom Vaihingen
Q_{SB}	Ablaufvolumenstrom des Feinsiebs im Abwasserstrom Büsnau
Q_{SDN}	Volumenstrom des im Denitrifikationsbecken verbleibenden Schlammes
Q_{SNKOxi}	Volumenstrom des im Nachklärbecken des Oxidationsgrabens abgezogenen Schlammes
Q_{SNKSTK}	Volumenstrom des im Nachklärbecken des Scheibentauchkörpers abgezogenen Schlammes
Q_{SV}	Ablaufvolumenstrom des Grobrechens im Abwasserstrom Vaihingen
$Q_{ÜS}$	Volumenstrom des Überschussschlammes beim Belebungsverfahren
Q_V	Zulaufvolumenstrom Universität Vaihingen
Q_{ZuBB}	Zulaufvolumenstrom zum Belebungsverfahren
Q_{ZuNKBB}	Zulaufvolumenstrom zur Nachklärung des Belebungsverfahrens
Q_{ZuOxi}	Zulaufvolumenstrom zum Oxidationsgraben
Q_{ZuSa}	Zulaufvolumenstrom zum Sandfang
Q_{ZuSTK}	Zulaufvolumenstrom zum Scheibentauchkörper

Q _{ZuVKIE}	Zulaufvolumenstrom zur Vorklärung nach den internen Einleitungen
Q _{ZuW1}	Zulaufvolumenstrom zur ersten Walze des Scheibentauchkörpers
Q _{ZuW2}	Zulaufvolumenstrom zur zweiten Walze des Scheibentauchkörpers
Q _{ZuW3}	Zulaufvolumenstrom zur dritten Walze des Scheibentauchkörpers
R _{gB}	Rechengutanfall im Grobrechen des Abwasserstroms Büsnau
R _{gV}	Rechengutanfall im Grobrechen des Abwasserstroms Vaihingen
RKM	<u>R</u> öntgen <u>k</u> ontrast <u>m</u> ittel
SAM	<u>S</u> auer anreicherbare <u>A</u> rznei <u>m</u> ittel
SaS	Salicylsäure
Sk	Säurekapazität
SOS	Synthetische organische Spurenstoffe
STK	Scheibentauchkörper
STK1	Bilanzierungsraum des Scheibentauchkörpers (Gesamtbilanz)
STK2	Bilanzierungsraum des Scheibentauchkörpers ohne Nachklärung
STK3	Bilanzierungsraum der Nachklärung des Scheibentauchkörpers
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TerS	Terephthalsäure
TK	Tropfkörper
TK1	Bilanzierungsraum des Tropfkörpers (Gesamtbilanz)
TK2	Bilanzierungsraum des Tropfkörpers ohne Nachklärung
TK3	Bilanzierungsraum der Nachklärung des Tropfkörpers
TKN	Kjeldal-Stickstoff (Summe von Ammonium- und organisch gebundenem Stickstoff)
TOC	total organic carbon; gesamter, organisch gebundener Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz

1 Einleitung

In jüngerer Zeit wird vermehrt über das Vorkommen von synthetischen organischen Spurenstoffen (SOS) in verschiedenen aquatischen und terrestrischen Umweltkompartimenten wie Böden, Oberflächengewässern und Grundwässern berichtet^[1-63]. Die Substanzpalette der in der Umwelt nachgewiesenen Verbindungen reicht von Arzneimittelwirkstoffen, künstlichen Duftstoffen aus Hygieneartikeln und Waschmittelinhaltsstoffen bis hin zu UV-Stabilisatoren und Weichmachern aus Plastikmaterialien. Der Einzelnachweis von organischen Spurenstoffen gewann dabei zunehmend an Bedeutung. Für die ansteigende Zahl der im Wasser gefundenen Stoffe sind neben den analytischen Fortschritten mit immer besseren Nachweisgrenzen insbesondere der Anstieg der produzierten Stoffvielfalt und der zunehmende Einsatz von Chemikalien in Industrie und Haushalt verantwortlich. Bei der Produktion können zudem Neben- und Abfallprodukte entstehen, die ebenso zur der im Wasser vorzufindenden Stoffvielfalt beitragen. Prinzipiell können solche Verbindungen sowohl bei der Herstellung, bei ihrer Anwendung als auch bei der Entsorgung in die Umwelt eingetragen werden. Problematisch kann der durch die Anwendung bzw. Verwendung bedingte Eintrag der Substanzen in die aquatische Umwelt sein. Beispielsweise gelangen Arzneimittel hauptsächlich über menschliche und tierische Ausscheidungen ins Wasser, im Vergleich dazu ist der bei der Produktion stattfindende Austrag vernachlässigbar gering.

Der Nachweis organischer Spurenstoffe in Kläranlagenabläufen identifiziert die kommunale Kläranlage als Hauptemittent dieser Verbindungen in Oberflächen- und Grundwässern. Grundsätzlich gibt es zwei Strategien, den Eintrag von organischen Spurenstoffen in die aquatische Umwelt zu verringern: die Quellenvermeidung und die Elimination aus dem Abwasser.

Die Quellenvermeidungsstrategie greift bei der Herstellung und Anwendung an. Auf der Produktionsseite umfasst dies die Prozesswasserbehandlung und die Emissionsvermeidung während der Herstellung und/oder der Verarbeitung bzw. dem Recyclingprozess. Der Einsatz alternativer Produkte oder gar ein Produktionsverbot gehören ebenfalls zu dieser Strategie. Bei der Anwendung können diffuse Auslaugungen, Auswaschungen oder Ausdünstungen aus den Produkten auftreten, die vermieden werden müssen. Die Quellenvermeidungsstrategie ist aber in vielen Bereichen nicht anwendbar. Alternative Substanzen können oftmals die

gewünschten Materialeigenschaften nicht garantieren und/oder sie entpuppen sich häufig hinsichtlich ihres Umweltverhaltens als nicht minder problematisch. Auf die Anwendung bestimmter Produkte, wie z.B. Arzneimittel, kann nicht verzichtet werden. Es ist aber nach Meinung vieler Wissenschaftler völlig unnötig, z.B. Geschirrspülmittel mit für die aquatische Umwelt bekanntermaßen problematischen Desinfektionsmitteln zu versetzen. Die Nachfrage nach solchen unnötigen Produkten wird beim Konsumenten oftmals erst durch Werbung geweckt, obwohl primär gar kein Bedarf bestanden hat. Der Eintrag von Spurenstoffen könnte entscheidend durch eine Änderung des Konsumverhaltens verringert werden, z.B. durch einen Produktverzicht oder einen geringeren Verbrauch. Substanzen wie Bisphenol A und Weichmacher werden überwiegend durch den Einsatz und die Verwendung von Plastikmaterialien und Kunststoffen in die Umwelt eingetragen und sind deshalb dort in hohen Konzentrationen zu finden. Demzufolge kann der Verzicht bzw. reduzierte Einsatz solcher Produkte zu einem zukünftig geringeren Eintrag in die Umwelt führen.

Ist eine Verringerung oder Vermeidung des Eintrags von Spurenstoffen in die aquatische Umwelt durch die obengenannten Maßnahmen nicht möglich, greift nur noch die Eliminierungsstrategie in der Kläranlage („end-of-pipe“). Die Identifikation der Kläranlage als Haupteintragspfad der synthetischen organischen Spurenstoffe impliziert die ungenügende Elimination einiger Substanzen während des Klärprozesses. Substanzspezifische Eigenschaften beeinflussen maßgeblich das Verhalten der Spurenstoffe im Fließgewässer und im Klärprozess. Lipophile unpolare Substanzen werden bevorzugt an Partikeln sorbiert und zeigen auch ein großes Potential zur Bioakkumulation. Beispiele dafür sind „klassische“ persistente organische Spurenstoffe (POPs = persistent organic pollutants) wie Dioxine, polychlorierte Biphenyle (PCB) und die in jüngerer Zeit diskutierten als Flammenschutzmittel eingesetzten polybromierten Diphenylether (PBDE), die in partikelgebundener Form über das Abwasser in die Kläranlage eingetragen werden. Sie sind aufgrund ihres hohen Halogenierungsgrades aerob schwer abbaubar und werden aus dem Abwasser hauptsächlich über den Klärschlamm entfernt. Andere Substanzen, wie z.B. Tenside oder die Xenoestrogene Nonylphenol oder Bisphenol A, sind amphiphil. Sie haben sowohl lipophile als auch hydrophile Eigenschaften, die zu einer schlecht voraussagbaren Verteilung der Substanzen zwischen fester und flüssiger Phase führen. Unter der Voraussetzung, dass die Substanzen nur in geringem Maße ab-

gebaut werden, sind die substanzspezifischen Eigenschaften, die bei der Verteilung der synthetischen organischen Verbindungen in Fließgewässern eine sehr wichtige Rolle spielen, für den Klärprozess ebenfalls von herausragender Bedeutung. Die polaren, besser wasserlöslichen Vertreter bleiben in der wässrigen Phase und werden bei unvollständigem Abbau eher über den Kläranlagenablauf ausgetragen. Die lipophilen unpolaren Verbindungen neigen zur Sorption an Partikeln und werden somit im Klärschlamm akkumuliert. Über die landwirtschaftliche Verwertung können die an den Klärschlamm sorbierten Verbindungen möglicherweise durch Auswaschung in den Stoffkreislauf „Boden-Pflanze-Tier-Mensch“ gelangen. Die Sorption der organischen Spurenstoffe an den Klärschlamm stellt somit nur eine Verlagerung von Eintragungspfad und Verteilungswegen in die Umwelt dar, die über akkumulative Effekte in Agrarprodukten oder über das Trinkwasser zum Verursacher Mensch zurückführen können.

Das von synthetischen organischen Verbindungen ausgehende Gefährdungspotential für die Umwelt wird durch deren Exposition, ihr Verhalten in der Umwelt und ihre mögliche stoffspezifische toxikologische bzw. ökotoxikologische Wirkung bestimmt. Die Exposition ist abhängig von Menge, Weg und zeitlichem Verlauf des Eintrags. Ein persistenter Stoff kann in der Umwelt ständig präsent sein, auch wenn er in sehr geringen Konzentrationen in die Umwelt eingetragen wird. Ein kontinuierlicher Eintrag einer nicht persistenten Verbindung kann ebenfalls zu einer dauerhaften Anwesenheit führen. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Stoffe bestimmen das Verteilungsverhalten in der Umwelt ebenso wie die Verweildauer, die chemische und biologische Abbaubarkeit und die Akkumulierbarkeit. Persistente Substanzen, die in der Umwelt nicht oder nur unvollständig abgebaut werden, können sich in ihr anreichern. Werden die Substanzen durch Rücklösung mobilisiert, können sie über die Nahrungskette oder das Trinkwasser zum Menschen gelangen. Neben dem chemischen und photochemischen Abbau ist daher die biologische Abbaubarkeit für die Elimination dieser Verbindungen von großer Bedeutung. Stoffe, die z.B. in Oberflächengewässern durch Fällung oder Bindung an Partikel sedimentieren, beeinträchtigen zwar weniger die im freien Wasser lebenden Organismen, aber sie können die am Gewässergrund und im Sediment lebenden benthischen Organismen gefährden. Der Verbleib und die Transportwege der Verbindungen in der Umwelt, die von den individuellen Stoffeigenschaften abhängen,

sind neben der möglichen Wirkung der Substanzen wichtige Kriterien zur Beurteilung des von ihnen ausgehenden Gefährdungspotentials für die Umwelt.

Die ökotoxikologischen Folgen der ins Wasser eingetragenen Einzelsubstanzen sind oftmals unbekannt, über mögliche Wirkungen und Wirkungsverstärkungen des „Gesamtcocktails“ können keine Aussagen getroffen werden. Möglich und z.T. auch schon beschrieben sind akute oder chronische Effekte auf verschiedene Organismen und die indirekten Auswirkungen, z.B. durch Änderungen der Räuber-Beute-Beziehungen. In den letzten Jahren rückten die Untersuchungen von Effekten von Xenobiotika auf das Immunsystem aquatischer Organismen in den Mittelpunkt des Interesses. Von manchen Human- oder Veterinärpharmaka werden z.T. immunmodulatorische Effekte auf aquatische Organismen vermutet^[64-66]. Sehr wichtig ist, dass Umwandlungen oder der Abbau von Verbindungen zu Änderungen in der Bioverfügbarkeit, des Akkumulationsverhaltens, der Persistenz und der ökotoxischen Wirkung führen können. So wirken z.B. Nonylphenole im Gegensatz zu ihren Ausgangsverbindungen, den als Tenside eingesetzten Nonylphenoethoxylaten, auf aquatische Organismen toxisch^[67]. Die Bildung von beständigen Hydroxy-Metaboliten aus polybromierten Flammschutzmitteln, polychlorierten Biphenylen und Dioxinen ist ebenfalls kritisch zu bewerten, da sie aufgrund ihrer Verwandtschaft zum Schilddrüsenhormon Thyroxin hormonähnlich wirken^[68-70]. Deshalb sind nicht nur die Ausgangssubstanzen, sondern auch die durch mikrobielle oder chemische Um-/Abbaureaktionen entstehenden Metaboliten bei einer umfassenden Risikoabschätzung zu berücksichtigen. Für die Beurteilung der Umweltrelevanz von Stoffen ist somit ihre Exposition, ihr Vorkommen und Verhalten in der Umwelt (Transport- und Abbauvorgänge), ihre Ökotoxizität (direkte und/oder indirekte Wirkung) sowie das von ihren potenziellen Abbau- bzw. Umwandlungsprodukten ausgehende Gefährdungspotential von Bedeutung.

2 Problemstellung

In den letzten Jahren treten – wie bereits erwähnt – immer mehr Gewässer-
verunreinigungen in den Blickpunkt, die durch synthetische organische Spurenstoffe
wie Arzneimittel oder Xenoestrogene verursacht werden. Als Quelle ist dabei
hauptsächlich ihre Nutzung und ihr Einsatz anzusehen und nicht die Produktion an
sich. Um die Umweltbelastung durch synthetische organische Spurenstoffe ab-
schätzen zu können, wird in der vorliegenden Arbeit im speziellen das Vorkommen
und Verhalten von Arzneimitteln in der aquatischen Umwelt und ihr Eintrag über
kommunale Kläranlagen und Deponien untersucht. Die Bedeutung der kommunalen
Kläranlage als Haupteintragsweg für synthetische organische Spurenstoffe in die
Umwelt deutet auf eine ungenügende Elimination dieser Verbindungen während des
Klärprozesses hin. Der zweite Abschnitt der Untersuchungen befasst sich deswegen
mit dem Verhalten und der Elimination umweltrelevanter organischer Spurenstoffe in
den einzelnen Reinigungsschritten einer Kläranlage.

Zur Beschreibung und Abschätzung der durch Arzneimittel verursachten Umwelt-
belastung sollen folgende Aspekte berücksichtigt werden:

- Umweltverhalten von Arzneimitteln
- Elimination der Substanzen in kommunalen Kläranlagen
- Eintrag der Medikamente in Oberflächengewässer über Kläranlagenabläufe
- Anteil des Eintrags von Pharmaka über Deponiesickerwässer am Gesamt-
eintrag der Kläranlage
- Verhalten und Verbleib der Arzneimittelrückstände in den abwasser-
aufnehmenden Fließgewässern

Um Aussagen über den Verbleib der Verbindungen im Fließgewässer treffen zu
können, werden zwei als Vorfluter genutzte Flüsse und als Kontrollgewässer ein
nicht durch Abwässer belasteter Bach beprobt. Bei einem Fließgewässer werden
Wasser- und Sedimentproben im Gewässer ober- und unterhalb der Abwasser-
einleitestelle genommen, um den Einfluss der Kläranlage auf den Vorfluter fest-
zustellen. Zeitgleich wird die in das Fließgewässer einleitende Kläranlage beprobt.
Aus einem Vergleich der Arzneimittelkonzentrationen im Kläranlagenablauf und in
den Fließgewässerproben sollen Rückschlüsse auf die Verdünnung, einen

möglicherweise im Oberflächengewässer stattfindenden biologischen Abbau oder auf die Sorption an Schwebstoffe gezogen werden.

Zur Beurteilung der Elimination der Pharmaka während des Klärprozesses werden fünf baden-württembergische Kläranlagen mit unterschiedlicher Prozessführung beprobt. Mögliche Abhängigkeiten der Elimination bestimmter Pharmaka in Kläranlagen von der Abwasserzusammensetzung, der Prozessführung und den Substanzeigenschaften können somit aufgezeigt werden. Gleichzeitig können Anhaltspunkte über die in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen vorliegenden Arzneimittelkonzentrationen erhalten werden. Die vorgenommenen Bilanzierungen sollen zum einen Aussagen über das stoffspezifische Verhalten individueller Pharmaka während der Abwasser- und Schlammbehandlung ermöglichen, zum anderen soll der abwasserverursachte Anteil der Gewässerbelastung durch Arzneien abgeschätzt werden. Begleitende Laborversuche zum Adsorptionsverhalten der Arzneimittel an Aktivkohle und zur Photostabilität der Verbindungen sollen zum einen Rückschlüsse auf das Verhalten der Pharmaka in der Umwelt und im Klärprozess ermöglichen. Zum anderen sollen sie Anhaltspunkte zur Umweltstabilität der Medikamente und ihrem möglichen Abbau in der als weitergehende Abwasserbehandlungsstufe eingesetzten UV-Behandlung zur Desinfektion und Entkeimung von Kläranlagenabläufen liefern.

Als weiterer möglicher Eintragspfad von Arzneimitteln in die Umwelt kommt ihre geordnete Entsorgung in Frage, da die auf Hausmülldeponien abgelagerten Arzneimittelabfälle mit dem Sickerwasser ausgetragen werden können. In Baden-Württemberg werden Deponiesickerwässer zu einem großen Teil über kommunale Kläranlagen entsorgt. Durch die Untersuchung von Deponiesickerwässern auf Arzneimittelgehalte und die zeitgleiche Beprobung der aufnehmenden Kläranlage soll der Frage nachgegangen werden, welchen Anteil Sickerwässer an der Gesamtfracht des Kläranlagenzulaufs haben. Da an vielen Deponiestandorten eine Deponiesickerwasserbehandlung durchgeführt wird, wird das Sickerwasser zweier Deponien vor und nach der gemeinsamen Behandlung untersucht, um festzustellen, ob durch diese Maßnahmen der Anteil an der Umweltbelastung verringert werden kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll das Verhalten weiterer synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess untersucht werden und daraus mögliche Maßnahmen zur Reduktion ihres Eintrags in die aquatische Umwelt abgeleitet werden.

Zunächst ist dabei zu klären, welche Faktoren die Elimination von synthetischen organischen Spurenstoffen während der Abwasserreinigung beeinflussen:

- Welchen Einfluss haben die spezifischen Stoffeigenschaften auf das Verhalten einer Substanz bzw. kann anhand einer Stoffeigenschaft das Verhalten einer Verbindung vorausgesagt werden?
- Welchen Einfluss hat die Verfahrenstechnik und Prozessführung der Kläranlage auf die Elimination der synthetischen organischen Spurenstoffe?
- Welchen Einfluss haben Zusammensetzung, der pH oder die Temperatur des Abwassers auf die Elimination der synthetischen organischen Spurenstoffe?
- Können daraus Eliminations- bzw. Optimierungsstrategien für einzelne Reinigungsstufen und in Folge für den gesamten Klärprozess abgeleitet werden?

Um diese Fragestellungen zu klären, wurden umweltrelevante Substanzen aus den Anwendungsbereichen Arzneimittel, Desinfektionsmittel, Flammschutzmittel sowie phenolische Xenoestrogene ausgewählt, die sich z.T. deutlich in ihren physikochemischen Eigenschaften unterscheiden. Zunächst erfolgt eine verweilzeitabhängige Beprobung aller Prozessschritte des Lehr- und Forschungsklärwerts BÜSNAU der Universität Stuttgart, um festzustellen, in welchem Prozessschritt die einzelnen Verbindungen hauptsächlich eliminiert werden. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sollen mit den substanzspezifischen Eigenschaften korreliert werden, um zum einen die erste Fragestellung zu beantworten und zum anderen erste Hinweise zu erhalten, welcher Reinigungsschritt für die Elimination einzelner Verbindungen entscheidend ist und somit möglicherweise optimiert werden kann, um den Eintrag in den Vorfluter zu verringern. Um den Einfluss von Abwasserzusammensetzung bzw. -eigenschaften auf die Elimination der Verbindungen zu erfassen, werden Wochenganglinien aufgenommen. Mit Hilfe der Wochenganglinien wird die Varianz der substanzspezifischen Elimination erfasst unter Berücksichtigung äußerer Faktoren wie Temperatur oder pH. Um den Einfluss der Prozesstechnik auf die Entfernung der organischen Spurenstoffe zu klären, werden verschiedene biologische Reinigungstechniken wie konventionelles Belebungsverfahren oder Scheibentauchkörperanlage

untersucht. Da die Anlagen mit dem gleichen Zulauf beschickt werden, können Unterschiede in der Eliminationsleistung dieser Verfahren direkt auf die Prozessart zurückgeführt werden. Abschließend sollen aus den gewonnenen Gesamtergebnissen klärtechnische Möglichkeiten zur Reduktion des Eintrags organischer Verbindungen in die aquatische Umwelt abgeleitet werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 Synthetische organische Spurenstoffe

Der Begriff „synthetische organische Spurenstoffe“ umfasst ein heterogenes Spektrum an strukturell unterschiedlichen Verbindungen mit stark variierenden chemisch-physikalischen Eigenschaften. Dazu gehören Begleit- und Inhaltsstoffe aus alltäglichen Konsumgütern, Wirkstoffe aus dem Gesundheits- und Medizinwesen sowie Industriechemikalien. Zu den umweltrelevanten Stoffen gehören neben den „klassischen“ POPs wie den Dioxinen und polychlorierten Biphenylen (PCB) auch polybromierte Flammschutzmittel, Desinfektionsmittel sowie Xenoestrogene und Arzneimittel. Die in zahlreichen Produkten eingesetzten Flammschutzmittel sind aufgrund ihrer Persistenz und ihrer Neigung zur Bioakkumulation ubiquitär in der Umwelt vorhanden. Manche zeigen ebenso wie die ubiquitär präsenten Xenoestrogene und einige Desinfektionsmittel eine hormonähnliche Wirkung. Bei den in zahlreichen Umweltkompartimenten nachgewiesenen Arzneimitteln sind aus ökotoxikologischer Sicht insbesondere hormonell wirksame Pharmaka (z.B. Kontrazeptiva), Zytostatika und die zur möglichen Resistenzbildung in der Umwelt führenden Antibiotika kritisch zu bewerten.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von polybromierten Flammschutzmitteln, verschiedener Desinfektionsmittel und phenolischer Xenoestrogene sowie einiger Arzneimittel im Klärprozess untersucht. Im folgenden wird eine kurze Übersicht über den Einsatz und Verbrauch sowie die Art der Verbindungen aus den drei erst genannten Gruppen gegeben. Ökotoxikologische Aspekte werden ebenfalls angesprochen. Im Rahmen eines vom Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) koordinierten Untersuchungsprogramms „Arzneimittel in der Umwelt“^[71] wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt, um ergänzende Erkenntnisse zum Umweltverhalten verschiedener ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe zu gewinnen. Aus diesem Grund wird auf die Exposition der Pharmaka, ihr Vorkommen in der Umwelt und ihre ökotoxikologische Relevanz etwas detaillierter eingegangen.

3.1.1 Polybromierte Flammschutzmittel

Flammschutzmittel werden in steigendem Umfang in Kunststoffen, Textilien, elektronischen Bauteilen und anderen Materialien zur Herabsetzung der Entflammbarkeit dieser Produkte eingesetzt. Die Flammschutzmittel lassen sich in die Gruppe der anorganischen Verbindungen (z.B. Antimonoxid und Ammoniumphosphat), die Gruppe der phosphororganischen Substanzen, der stickstoffhaltigen Verbindungen (z.B. Melamin) sowie in polychlorierte und polybromierte Flammschutzmittel unterteilen. Bromierte Verbindungen stellen etwa 29 % der weltweiten Gesamtproduktion der Flammschutzmittel^[72]. Die hauptsächlich und in steigendem Umfang verwendeten Vertreter dieser Gruppe sind die polybromierten Diphenylether (PBDE) und Tetrabrombisphenol A (TBBPA); in den letzten Jahrzehnten hat sich ihr Verbrauch weltweit nahezu verdoppelt. Bis zum Jahr 2005 wird mit einer jährlichen Zunahme des Verbrauchs von 5 % bis 7 % gerechnet^[73]. Die polybromierten Diphenylether gehören zur Gruppe der additiven Flammschutzmittel, während Tetrabrombisphenol A als Polymerkomponente dient. Die PBDE werden hauptsächlich in Form dreier kommerzieller Mischungen eingesetzt: Penta-, Octa- und Decabromdiphenylether.

Tabelle 1: Weltweite Verkaufsmengen von PBDE und TBBPA im Jahre 1999^[72]

	Verkaufsmenge [t/a]		
	Asien	Amerika	Europa
Penta-BDE	0	8 290	210
Octa-BDE	2 000	1 375	450
Deca-BDE	23 000	24 300	7 500
TBBPA	85 900	21 600	13 800

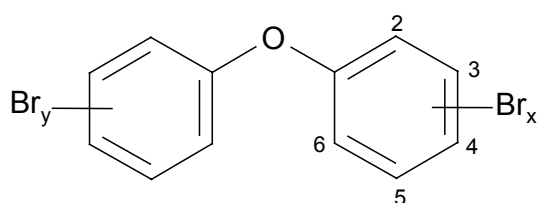
Da bis vor kurzem in der Umwelt überwiegend niederbromierte PBDE gefunden wurden, drosselt die Industrie die Produktion der technischen Pentabromdiphenylether-Mischung, während die Produktionsmenge des als unreaktiv und nicht bioakkumulierbar eingestufteten Decabromdiphenylether ansteigt. Tetrabrombisphenol A hat weltweit die höchste Produktions- und Verbrauchsmenge (siehe Tabelle 1). Es wird hauptsächlich als reaktives Flammschutzmittel eingesetzt und nur zu einem

geringen Prozentsatz additiv dem Kunststoff beigemischt, dabei kommen auch TBBPA-Derivate zum Einsatz^[74, 75].

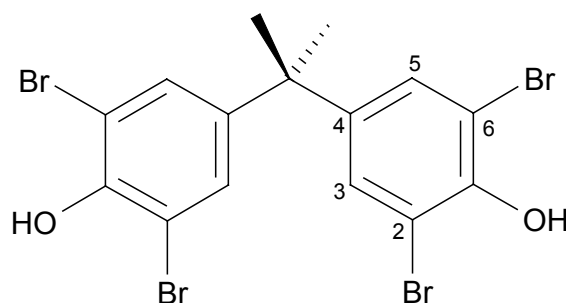
Verschiedene Studien belegen das rasche Ansteigen der Umweltkonzentrationen der persistenten polybromierten Diphenylether und von Tetrabrombisphenol A (siehe Kapitel 3.1.1.2). Ihre akute Toxizität (Humantoxizität, Toxizität gegenüber Mäusen und Ratten) ist zwar sehr niedrig, es besteht aber der Verdacht auf estrogene Wirkung^[76-78]. Aufgrund ihrer Struktur (siehe Abbildung 1) können sie in den Schilddrüsenhormonhaushalt eingreifen. Wegen der hohen Produktionsmengen, der steigenden Konzentrationen der PBDE und von TBBPA in der Umwelt, ihrer Persistenz und ihrem Bioakkumulationspotentials sowie ihrer human- und öko-toxikologischen Eigenschaften wurden diese Verbindungen für die Untersuchungen ausgewählt.

3.1.1.1 Struktur und Eigenschaften

Polybromierte Diphenylether und Tetrabrombisphenol A unterscheiden sich stark in ihren chemischen Eigenschaften, die sich auf ihre Anwendung, ihren Eintrag und ihr Verhalten in der Umwelt sowie auf ihre substanzspezifische Toxizität niederschlagen.



Polybromierte Diphenylether



Tetrabrombisphenol A

Abbildung 1: Strukturformeln der polybromierten Diphenylether und von Tetrabrombisphenol A

Die Struktur der polybromierten Diphenylether ähnelt polychlorierten Biphenylen und Dibenzodioxinen. PBDE sind wegen des Fehlens polarer funktioneller Gruppen hydrophob und aufgrund ihrer relativ hohen Molekülmassen durch niedrige Dampfdrücke gekennzeichnet (siehe Tabelle 2). Die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der lipophilen PBDE weisen auf ein hohes Adsorptionspotential hin. Beim Erhitzen spalten polybromierte Diphenylether leicht Bromradikale ab, worauf ihre flammhemmende Wirkung beruht.

Tabelle 2: Chemisch-physikalische Kenndaten der PBDE und von TBBPA^[72, 73, 79, 80]

	Penta-BDE	Octa-BDE	Deca-BDE	TBBPA
Molmasse [g/mol]	564,7	801,4	959,2	543,9
Wasserlöslichkeit [µg/l]	techn. Produkt: 13,3 BDE-99: 2,4 BDE-47: 10,9	techn. Produkt: < 1	20 °C: 20 - 30 25 °C: < 1	15 °C: 720 21 °C: 80 25 °C: 4160
Siedepunkt [°C]	Zersetzung	Zersetzung	Zersetzung	316
Schmelzpunkt [°C]	202 unter Zersetzung bei > 200 °C	167 – 257	290 – 306	178 - 180
Dampfdruck	4,69 · 10 ⁻⁵ Pa (21 °C)	6,59 · 10 ⁻⁵ Pa (21 °C)	4,63 · 10 ⁻⁶ Pa (21 °C)	< 1 mm Hg (20 °C)
log K _{OW}	6,58	6,29	6,265	4,54

Technisch werden PBDE durch Bromierung von Diphenylether hergestellt. Die drei hauptsächlich eingesetzten technischen Mischungen setzen sich aus wenigen Kongeneren* zusammen, da von den theoretisch möglichen 209 PBDE dabei nur wenige Einzelverbindungen gebildet werden. Die Bezifferung der PBDE erfolgt in analoger Weise zur Nomenklatur der polychlorierten Biphenyle nach Ballschmiter und Zell^[81]. „Br4DE“ besteht hauptsächlich aus 2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether (auch bezeichnet als BDE-47), „Br5DE“ setzt sich zu ca. 90 % aus 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether (BDE-99) und zu ca. 10 % aus 2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether (BDE-100) zusammen und „Br6DE“ aus BDE-153 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether) und BDE-154 (2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether). Die technische Mischung „Br7DE“ wird von einem Kongener (2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether; BDE-183) repräsentiert, „Br8DE“ besteht aus 3 Isomeren, „Br9DE“ aus einem Isomer. Die Anwendungsbereiche für Decabromdiphenylether BDE-209 wurden in den letzten Jahren stark erweitert. Tabelle 3 zeigt die prozentuale Zusammensetzung der kommerziell erhältlichen PBDE-Mischungen.

Tabelle 3: Zusammensetzung der technischen PBDE-Mischungen [%]^[79]

	Br3DE	Br4DE	Br5DE	Br6DE	Br7DE	Br8DE	Br9DE	Br10DE
Penta-BDE	0 – 1	24 – 38	50 – 62	4 – 8				
Octa-BDE				10 – 12	43 – 44	31 – 35	9 – 11	0 – 1
Deca-BDE							0,3 – 3	97 – 98

Die Reinheit von kommerziellem Tetrabrombisphenol A liegt bei ca. 98,5 %. Aufgrund der freien phenolischen Gruppen ist es pH-abhängig bedingt wasserlöslich. Wie auch die PBDE wird Tetrabrombisphenol A hauptsächlich partikelgebunden in der Umwelt vorliegen^[82]. TBBPA hat einen relativ hohen Dampfdruck, da es aber zu 80 – 90 % reaktiv eingesetzt wird, ist nur bei 10 – 20 % der TBBPA-haltigen Produkte mit einer Ausgasung während des Gebrauchs zu rechnen.

* Kongenere unterscheiden sich in Anzahl und Stellung der Halogenatome, hier Bromatome.

3.1.1.2 Vorkommen in der Umwelt

Das Vorliegen als reaktives oder additives Flammschutzmittel im Produkt entscheidet über die möglichen Eintragsquellen der Verbindungen in die Umwelt. Reaktive Flammschutzmittel liegen im Produkt chemisch gebunden vor. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Polymerisation können diese lediglich während der Produktion und Verarbeitung in die Umwelt gelangen. Die ausschließlich als Additive eingesetzten polybromierten Diphenylether können zudem durch Auswaschung, Auslaugung oder Verdunstung diffus emittiert werden. Die Punktquelle „Produktion“ hat nur einen geringen Anteil an der Umweltbelastung mit Flammschutzmitteln^[73]. Der größere Anteil wird durch diffuse Einträge gebildet, die während des Konsums, der Entsorgung (Deponie, Verbrennung) oder des Recyclings flammschutzmittelhaltiger Produkte auftreten können.

PBDE und Tetrabrombisphenol A wurden in verschiedenen Umweltkompartimenten wie Luft, Oberflächengewässern und Sedimenten sowie in aquatischen Organismen und im Menschen nachgewiesen. Aufgrund ihrer Eigenschaften (persistent, lipophil, sehr schlecht wasserlöslich) dürften sie zum größten Teil in den Kompartimenten Sediment und Boden zu finden sein und nur geringfügig in Wasser.

Der Eintrag in die Atmosphäre erfolgt hauptsächlich über Staubpartikel, an denen die Flammschutzmittel partikulär gebunden sind. Tetrabrombisphenol A und Decabromdiphenylether wurden bisher nur in der Nähe von Produktionsstätten mit einer Konzentration von $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ gemessen^[83], ansonsten konnten sie in der Außenluft nicht detektiert werden^[84-86]. Die niederbromierten Diphenylether konnten in Konzentrationen zwischen $1,1 \text{ pg}/\text{m}^3$ und $67 \text{ pg}/\text{m}^3$ (Summe aus BDE-47, BDE-99 und BDE-100) nachgewiesen werden^[86-88]. Die Deposition erfolgt ebenfalls vor allem in partikelgebundener Form^[89].

Prinzipiell kann aufgrund der sehr geringen Wasserlöslichkeit der polybromierten Diphenylether von geringen Konzentrationen in Gewässern ausgegangen werden. Da mit zunehmendem Bromierungsgrad die Lipophilie zunimmt, ist dort bevorzugt mit niedrigbromierten Kongeneren zu rechnen. In 11 von 13 deutschen Fließgewässern, die als Vorfluter dienen, konnte lediglich das Kongener BDE-47 und zwar sowohl vor ($0,11 - 0,59 \text{ ng}/\text{l}$) als auch nach Abwassereinleitung ($0,09 - 0,71 \text{ ng}/\text{l}$) nachgewiesen werden^[90]. Bei der gleichen Studie wurde Tetrabrombisphenol A in vier Fließgewässern vor und nach den Kläranlagen in einem Konzentrationsbereich von

< 0,2 ng/l bis zu maximal 20,41 ng/l detektiert. Die Autoren führen den Maximalwert auf eine punktuelle Quelle zurück.

Zu Gehalten von Flammschutzmitteln in Sedimenten gibt es zahlreiche Untersuchungen^[85, 90-99]. Dabei konnten prinzipiell höhere Konzentrationen in Sedimenten nach der Abwassereinleitung durch Kläranlagen nachgewiesen werden; insbesondere flussabwärts von Textil- oder Kunststoffindustriestandorten^[90, 91]. So lagen die Konzentrationen für BDE-47 zwischen < 0,17 µg/kg Trockengewicht und 780 µg/kg^[90, 92, 100], die Konzentrationen für Pentabromdiphenylether (Summe aus BDE-99 und BDE-100) betragen < 0,19 – 1470 µg/kg^[90, 92, 100] und für Decabromdiphenylether wurde ein Maximalwert von 16 000 µg/kg detektiert^[101, 102]. Das bedingt wasserlösliche Tetrabrombisphenol A wurde in einem Konzentrationsbereich von < 0,2 – 430 µg/kg nachgewiesen^[91, 100]. Die Konzentrationen in den Sedimenten der als Vorfluter genutzten Fließgewässer zeigten dabei auch eine Abhängigkeit vom Abwasseranteil im Vorfluter. Im Flussverlauf stiegen die Konzentrationen mit der Zahl der einleitenden Kläranlagen an. Bei stärker abwasserbelasteten Vorflutern zeigte sich eine Verschiebung zu höheren Bromierungsgraden, das Kongenerenprofil wies eine große Ähnlichkeit mit der technischen Pentabromdiphenylethermischung auf^[90]. Aufgrund der lipophilen Eigenschaften reichern sich polybromierte Diphenylether in verschiedenen Organismen wie Fischen, Vögeln oder Säugetieren an. Höhere Konzentrationen konnten in aquatischen Organismen und im Fettgewebe von Meerestieren (bis zu 3000 µg/kg) nachgewiesen werden^[70, 92, 103-108]. Trotz eines hohen Biokonzentrationsfaktors konnte Tetrabrombisphenol A wegen der schnell erfolgenden Ausscheidung in Tieren bisher nicht detektiert werden^[73, 96].

Im Gegensatz zu den PBDE, die hauptsächlich in partikelgebundener Form in die Kläranlagen eingetragen werden, gelangt TBBPA in gelöster Form in den Klärprozess^[90]. Während der Klärwerkspassage kann eine pH-abhängige Verteilung zwischen Partikelphase und wässriger Phase auftreten. Der Hauptanteil der in die Kläranlagen eingetragenen PBDE ist an Schwebstoffe adsorbiert und wird in dieser Form auch während der Prozessführung mit dem Klärschlamm abgeschieden^[73, 90]. Die Gehalte an PBDE im Kläranlagenablauf gleichen denen in der wässrigen Phase des Zulaufs, es werden also nur die partikelgebundenen PBDE während des Klärprozesses entfernt^[90]. Begleitstoffe wie Fettsäuren oder Detergentien zeigten einen lösungsvermittelnden Effekt für die polybromierten Diphenylether. Die Effizienz der

PBDE-Elimination steht in engem Zusammenhang mit der Reduzierung der Schwebstofffracht^[90].

Deponien können ebenfalls eine Eintragsquelle für PBDE und TBBPA in die Umwelt darstellen. In Deponiesickerwässern konnten hohe Konzentrationen an polybromierten Diphenylethern und Tetrabrombisphenol A (bis zu 221 ng/l) nachgewiesen werden^[90]. Der aus Kunststoffen mobilisierbare Flammschutzmittelanteil nahm mit steigender Lipophilie des umgebenden Mediums zu^[109]. Huminstoffähnliche Makromoleküle, die durch Ab- und Umbauvorgänge aus den organischen Bestandteilen der deponierten Abfälle entstehen, können möglicherweise lösungsvermittelnd für PBDE oder TBBPA wirken.

Der Nachweis der Flammschutzmittel und ihrer möglichen Abbauprodukte in zahlreichen Umweltkompartimenten belegt ihre Mobilität und ihr Akkumulationsvermögen. Obwohl die Verwendung niederbromierter Flammschutzmittelmischungen stagniert, steigen ihre Konzentrationen in der Umwelt an. Dies ist möglicherweise auf den chemischen und/oder photochemischen Abbau höherbromierter PBDE, insbesondere des BDE-209 zurückzuführen.

3.1.1.3 Ökotoxikologische Aspekte

Die Umweltrelevanz der bromierten Flammschutzmittel beruht zum einen auf ihrer Persistenz und ihrem Bioakkumulationspotential, die zu einer Anreicherung in Umweltmedien wie z.B. Sedimenten, aber auch in Biota, führt, und damit über die Nahrungskette auch den Menschen belasten. Beim photochemischen Abbau der bromierten Flammschutzmittel entstehen zudem toxikologisch bedenkliche Verbindungen. So wird z.B. Tetrabrombisphenol A durch photolytische Hydrodebromierung sukzessive zu der endokrin wirksamen Verbindung Bisphenol A, abgebaut^[110]. TBBPA ist für aquatische Organismen stark toxisch und zeigt einen erheblichen Einfluss auf die larvale Entwicklung des Ruderfußkrebsses *Acartia tonsa*^[111]. Bei toxikologischen Untersuchungen verminderte TBBPA ab einer Konzentration von 25 µM die Proliferation bzw. Vitalität verschiedener Zelllinien (humane Schilddrüsenkarzinomzellen, humane T-Zellen, Nieren-Epithel-Zellen der Ratte)^[110]. Bei der Metabolisierung gebildete hydroxylierte PBDE und insbesondere TBBPA haben sich bei *in-vitro*-Versuchen als sehr potente kompetitive Hemmer des ebenfalls strukturverwandten Schilddrüsenhormons Thyroxin erwiesen^[112, 113]; TBBPA zeigte eine gegenüber Thyroxin zehnfach stärkere Bindung an menschliches Transthyretin und ist damit die in diesem Test wirksamste aller bisher getesteten

halogenierten Verbindungen. Ein mögliches Interferieren mit dem Metabolismus und Transport von Thyroxin und eine mögliche Beeinflussung von thyroxingesteuerten Mechanismen ist daher nicht auszuschließen, Tetrabrombisphenol A und Hydroxy-PBDE wirken außerdem estrogenartig^[76, 77]. Die strukturelle Verwandtschaft der PBDE mit polychlorierten Biphenylen und Dibenzodioxinen zeigt sich auch in ihrer schwach dioxinähnlichen Toxizität. Die Potenz einiger Kongenere liegt in der Größenordnung mono-*ortho*-substituierter polychlorierter Biphenyle^[114]. Neurotoxikologische Untersuchungen an neugeborenen Ratten deuten auf einen Einfluss der PBDE in der neonatalen Gehirnentwicklung hin; TBBPA zeigte keine Auswirkungen^[115, 116].

3.1.2 Desinfektionsmittel

Bei Desinfektionsmitteln handelt es sich um Stoffe und Stoffgemische, die zur Desinfektion geeignet sind. Sie verhindern die Übertragung pathogener Mikroorganismen und Viren durch Abtötung, Entfernung oder Inaktivierung. Die Verwendung und der Einsatz von Desinfektionsmitteln sowie ihre Beimischung zu zahlreichen, alltäglichen Produkten hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Insbesondere Triclosan, 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol, das vor 30 Jahren hauptsächlich im klinischen Bereich eingesetzt wurde, wird vermehrt diversen Produkten wie Haushaltsreinigern, Lotionen, Zahnpasten, Deodorants, Salben, aber auch Schneidebrettern oder gar Textilien zugesetzt^[117, 118]. Inzwischen liegt der jährliche Verbrauch in Europa bei ca. 350 Tonnen^[119]. Aufgrund der großen Anwendungsbreite dieses Desinfektionsmittels, der Verbrauchsmenge und seiner Stabilität konnte Triclosan in zahlreichen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden und zählt inzwischen zu den am häufigsten vorkommenden Umweltchemikalien^[14, 26, 35, 119-127]. Triclosan kann, da es hauptsächlich diffus über Kläranlagenabläufe in die aquatische Umwelt gelangt, als Indikatorparameter für anthropogenen Einfluss dienen.

3.1.2.1 Struktur und Eigenschaften

Triclosan, das zur Gruppe der 2-Hydroxyphenylether gehört, ist die wirksamste und am häufigsten eingesetzte Verbindung aus dieser Substanzklasse^[117]. Aufgrund seiner thermischen Stabilität wird es in zahlreichen Plastikmaterialien eingesetzt. Die phenolische Struktur bedingt eine pH-abhängige Wasserlöslichkeit; bei basischem pH steigt diese an, ansonsten ist es nahezu unlöslich in Wasser. Aufgrund seiner

lipophilen Eigenschaften ist Triclosan leicht bioakkumulierbar. Bei der Bioakkumulation, z.B. in Zebrafischen, zeigt sich eine umgekehrte pH-Abhängigkeit; hier erfolgt eine schnellere Aufnahme bei niedrigerem pH, was auf die passive Diffusion von undissoziiertem Triclosan zurückzuführen ist^[128]. Seine Lichtempfindlichkeit spiegelt sich auch im photolytischen Abbau von Triclosan durch Sonnenlicht als potentiellen Eliminationsweg aus Oberflächengewässern wider^[126, 129]. Triclosan wird zu den Prädioxinen gezählt, da bei thermischer Anregung sowie in Gegenwart von UV-Licht oder Basen polychlorierte Dioxine und Furane entstehen können^[130, 131].

Weitere Eigenschaften und die Struktur des Desinfektionsmittels Triclosan sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

3.1.2.2 Vorkommen in der Umwelt

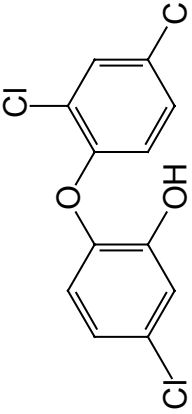
Das große Anwendungsspektrum von Triclosan führt zu einem diffusen Eintrag in die aquatische Umwelt, der Nachweis dieser Verbindung in Kläranlagenabläufen identifiziert die kommunale Kläranlage als Haupteintragspfad. Im Zulauf europäischer Kläranlagen wurde Triclosan im Konzentrationsbereich von 0,03 µg/l bis 1,5 µg/l gefunden^[26, 122], in einer amerikanischen Studie lagen die Zulaufkonzentrationen bedeutend höher (3,8 – 16,6 µg/l)^[123]. Dies ist auf die unterschiedlichen länderspezifischen Verbrauchsmengen des Desinfektionsmittels zurückzuführen. Im Kläranlagenablauf betrug die maximale Konzentration 0,65 µg/l bzw. 2,7 µg/l. Die Eliminationsleistungen der Kläranlagen variieren zwischen 34 % und 97 %, wobei bei einigen Kläranlagen schon in der Vorklärung eine erhebliche Reduktion der Triclosankonzentration stattfand. Im Kläranlagenablauf wurden höhere Konzentrationen an Methyl-Triclosan gefunden als im Zulauf, dies wird auf eine mikrobielle Methylierung in der biologischen Reinigungsstufe zurückgeführt^[122]. Bei der Untersuchung von Klärschlämmen aus über 30 baden-württembergischen Kläranlagen wurden Triclosankonzentrationen zwischen 43 µg/kg TS und maximal 5070 µg/kg TS ermittelt^[26]. Die Verteilung der Verbindung zwischen wässriger und Partikelphase von Flüssigschlämmen impliziert, dass die Elimination der Substanz im wesentlichen auf der Sorption an abgetrennten Partikeln bzw. Klärschlamm beruht. Die aerobe Schlammbehandlung führte zu einer Reduktion des Triclosangehalts, während diese beim anaeroben Prozess vernachlässigbar gering ist^[123].

Trotz der teilweise recht hohen Elimination im Klärprozess und der in Fließgewässern erfolgenden Verdünnung tritt das Desinfektionsmittel in der aquatischen

Umwelt auf. Im Rahmen einer amerikanischen Monitoringstudie wurden 139 Fließgewässer auf unterschiedliche Spurenstoffe untersucht, dabei gehörte Triclosan zu den 30 meist gefundenen Substanzen^[120]. Die maximal nachgewiesene Triclosankonzentration lag dabei bei 2,3 µg/l, der Medianwert bei 0,14 µg/l, während in japanischen Fließgewässern Triclosankonzentrationen zwischen 50 und 150 ng/l gemessen wurden^[132]. Bei der amerikanischen Studie wurden die Proben nicht filtriert, so dass die gemessenen Konzentrationen sowohl die Gehalte der wässrigen Phase als auch der Partikelphase enthalten. Dies könnte die höheren Werte erklären, da Triclosan zur Sorption an Partikeln neigt; aber auch die im Vergleich zu Europa oder Japan höheren Verbrauchsmengen von Triclosan könnten die Ursache sein. Untersuchungen der Wassersäule und des Sediments des Greifensees in der Schweiz ergaben, dass Triclosan zum Teil über sich absetzende Partikel in das Seesediment transportiert wird^[125]. Die im Sedimentkern gemessenen Triclosankonzentrationen (bis zu 75 ng/g) zeigen unter anderem den vermehrten Einsatz von Triclosan seit 1960. In Sedimenten und Schwebstoffen niedersächsischer Gewässer lagen die Triclosankonzentrationen im Bereich von < 1 - 24 µg/kg TS bzw. 1 - 35 µg/kg TS. Der Nachweis von Triclosan in Wasserpflanzen (84 - 1403 µg/kg TS)^[26] und in verschiedenen aquatischen Lebewesen^[133, 134] zeigt ebenfalls dessen hohes Akkumulationspotential.

Neben der Verlagerung der Substanz aus der wässrigen Phase durch Bindung an das Sediment, findet in Oberflächengewässern ein photochemischer Abbau statt^[125, 126, 129]. Die berechneten Halbwertszeiten für Triclosan variierten dabei stark je nach Intensität der Sonnenstrahlung. Im Laborversuch wurde 2,8-Dichlordibenzodioxin als Abbauprodukt nachgewiesen^[129].

Tabelle 4: Struktur und Eigenschaften von Triclosan

Name	Struktur	Wirkung/Akkumulation	Eigenschaften
5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol		<ul style="list-style-type: none"> - antimikrobiell - antiseptisch - leicht bioakkumulierbar - Resistenzbildung 	<ul style="list-style-type: none"> - Wasserlöslichkeit: 12 mg/l - thermisch stabil bis 280 °C - lichtempfindlich - photolytischer Abbau
Triclosan [®]		<ul style="list-style-type: none"> - wirkt gegen grampositive und gramnegative Bakterien 	<ul style="list-style-type: none"> - pK_S-Wert: 7,8
Irgasan DP 300 [®]		<ul style="list-style-type: none"> - Letale Dosis für Ratten: 4,53 - > 5 g/kg - aquatisch toxisch - LC₅₀ für Forellen: 1 mg/l (48 h) - LC₀ für Forellen: 2 mg/l (48 h) 	<ul style="list-style-type: none"> - log K_{OW}: 4,2 bzw. 4,8 - mittlere Persistenz - Prädioxin

3.1.2.3 Ökotoxikologische Aspekte

Wie bereits erwähnt führte der in den letzten Jahren stark angestiegene Verbrauch von Triclosan verbunden mit der Stabilität der Verbindung dazu, dass dieses Desinfektionsmittel in der Umwelt nachweisbar ist und zu den am häufigsten vorkommenden Umweltchemikalien zählt. Triclosan ist, wie bei Experimenten mit Fischen nachgewiesen wurde, leicht bioakkumulierbar, wobei die Aufnahme stark vom pH-Wert des Wassers abhängt^[128]. Die aus den lipophilen Eigenschaften resultierende Bioakkumulationstendenz wird durch Befunde in verschiedenen aquatischen Organismen bestätigt^[133, 134]. Triclosan wurde dabei in einem Konzentrationsbereich von $< 0,1 - 13 \mu\text{g}/(\text{kg Nassgewicht})$ nachgewiesen, auch in Muttermilch fanden sich Triclosankonzentrationen bis zu $300 \mu\text{g pro kg Fettgewicht}$ ^[135]. Das Desinfektionsmittel wird als Substanz eingestuft, die schädliche Langzeiteffekte in der aquatischen Umwelt verursachen kann. Die akuten Toxizitäten von Triclosan liegen bei aquatischen Organismen in Abhängigkeit von der Spezies und den experimentellen Bedingungen in einem Bereich von $0,25 \text{ mg/l}$ bis 2 mg/l ^[118] und damit in Größenordnungen, die für das als toxikologisch relevant eingestufte Nonylphenol ermittelt wurden ($0,18 - 5,0 \text{ mg/l}$)^[67]. Die Datenlage zur akuten terrestrischen Toxizität von Triclosan ist gering, es liegen nur Daten für Pflanzen und Würmer vor; zur Abschätzung der chronischen Toxizität und von Langzeitwirkungen sind ebenfalls weitere Studien erforderlich. Als weiterer toxikologischer Aspekt kommt hinzu, dass Triclosan zur Klasse der Prädioxine gehört^[130, 131] und durch die in Oberflächengewässern stattfindenden photochemischen Umwandlungsprozesse zur Gesamtbelastung der Umwelt mit Dioxinen beiträgt.

Triclosan weist ein sehr breites antimikrobielles Wirkungsspektrum auf und kann somit die biologischen Prozesse in einer Kläranlage beeinflussen^[136]. Batch-Versuche mit synthetischem Abwasser zeigen, dass in Abhängigkeit von der Triclosankonzentration die Effektivität des Belebtschlammprozesses hinsichtlich CSB-Elimination verringert wird. Auch der Nitrifikationsprozess wurde bei Konzentrationen größer 6 mg/l beeinträchtigt^[136]. Nach einer gewissen Zeit fand allerdings eine Adaptation der Mikroorganismen statt. Eine mögliche Beeinträchtigung der Reinigungsleistung von Kläranlagen ist aber kritisch zu bewerten, da sie zu einem erhöhten Eintrag nicht nur von Spurenstoffen, sondern auch von abwassertechnischen Parametern wie Stickstoff und Phosphor führen kann.

Ein weiterer wichtiger ökotoxikologischer Aspekt ist die mögliche Resistenzbildung bei Mikroorganismen gegenüber Triclosan, die aufgrund der Anwendungsbreite dieser Verbindung nicht zu unterschätzen ist. Lange Zeit wurde Triclosan als nicht-spezifisches Desinfektionsmittel eingestuft, neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass es an einem bestimmten Punkt der Fettsynthese bei Bakterien eingreift^[137, 138]. Somit weist Triclosan einen sehr ähnlichen Wirkmechanismus wie einige Antibiotika auf, dadurch kann es zur Ausbildung von Querresistenzen gegenüber Antibiotika kommen^[139, 140].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zur ökotoxikologischen Relevanz von Triclosan, neben der Exposition und Stabilität der Verbindung, die zum Nachweis in zahlreichen Umweltkompartimenten wie Oberflächengewässer führt, vor allem seine Tendenz zur Bioakkumulation in aquatischen und terrestrischen Organismen verbunden mit der Anreicherung in der Nahrungskette, seine Toxizität gegenüber diesen Organismen sowie die durch Triclosan verursachte Resistenzbildung, auch in Bezug auf Querresistenzen mit Antibiotika, die Funktionsbeeinträchtigung des biologischen Reinigungsschritt von Kläranlagen und seine Funktion als Prädioxin beitragen.

3.1.3 Phenolische Xenoestrogene

Unter dem Begriff „phenolische Xenoestrogene“ sind zahlreiche phenolische Industriechemikalien zusammengefasst, denen eine estrogenartige Wirkung gemeinsam ist. Diese phenolischen Chemikalien finden z.B. Verwendung als Antioxidantien, Desinfektions- und Konservierungsmittel sowie als Polymerkomponenten, Stabilisatoren und Tenside. Aufgrund ihres weiten Einsatzbereiches und ihres steigenden Verbrauchs in zahlreichen Produkten findet ein permanenter Eintrag dieser Substanzen in die Umwelt statt.

Die Alkylphenole 4-*t*-Octylphenol und 4-*t*-Butylphenol und die 4-Nonylphenole werden bei der Herstellung von Phenol- und Epoxidharzen, in der Textil- und Metallindustrie aber auch in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Ihre jährliche Produktionsmenge liegt bei über 35 000 Tonnen^[67, 141, 142].

Die Polymerkomponente Bisphenol A gehört zu den 50 meist produzierten Chemikalien weltweit; es wird sowohl in Haushaltsgeräten, in Kunststoffprodukten und CDs (Polycarbonate, Epoxidharze) als auch in Zahnfüllungen und zur Innen-

beschichtung von Konservendosen eingesetzt^[67, 141, 142]. Als Additiv kommt es in Thermopapier und bei der Reifenherstellung zum Einsatz^[67, 141, 142].

Hydroxybiphenyle werden als Desinfektions- und Konservierungsmittel, als Kühlflüssigkeit und zur Herstellung von Detergentien und Gummiprodukten eingesetzt^[141, 143]. Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA) und 4-*t*-Butylbenzoesäure werden als Stabilisatoren z.B. in Arzneimitteln, Kosmetika und Lebensmitteln eingesetzt^[141].

3.1.3.1 Struktur und Eigenschaften

Die phenolischen Xenoestrogene weisen trotz der gemeinsamen Phenolgruppe stark unterschiedliche Eigenschaften auf (siehe Tabelle 5). So weisen die Nonylphenole eine relativ hohe Lipophilie auf und neigen zur Adsorption an Klärschlamm und Sedimenten^[144-149]. Im Gegensatz zu Bisphenol A zeigen sie ein beträchtliches Potential zur Bioakkumulation^[150, 151].

Die Wasserlöslichkeit der phenolischen Verbindungen reicht von nahezu unlöslich (z.B. Hydroxybutylanisol) bis zu mäßig wasserlöslich^[151-153]. Die als Tenside eingesetzten Alkylphenoethoxylate verhalten sich amphiphil; so sind 60 - 80 % an die Schlammpartikel in Flüssigschlamm gebunden^[141]. Der pH-Wert hat einen erheblichen Einfluss auf die Phasenverteilung der phenolischen Xenoestrogene; in ionisierter Form sind die Verbindungen tendenziell besser wasserlöslich, die undissoziierte Form neigt eher zu Sorption^[144]. Der Dissoziationsgrad der Verbindung beeinflusst auch deren biologische Verfügbarkeit.

Tabelle 5: Struktur und Eigenschaften der ausgewählten phenolischen Xenoestrogene^[144-151, 153, 154]

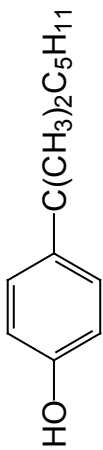
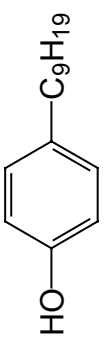
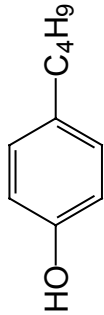
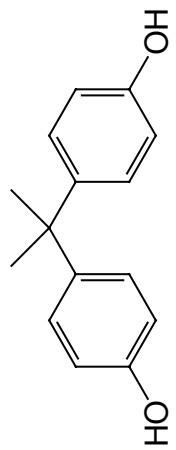
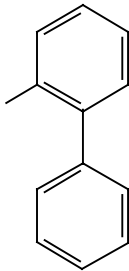
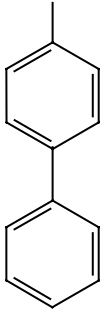
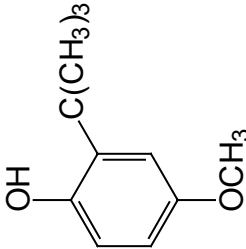
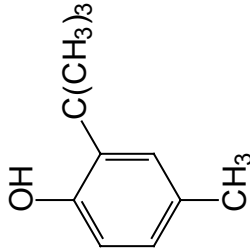
Name	Struktur	Wirkung/Akkumulation	Eigenschaften
Octylphenol (OP)		<ul style="list-style-type: none"> - aquatische Toxizität - Bioakkumulation - Akkumulation an Feststoffen - estrogener Effekt 	<ul style="list-style-type: none"> - amphiphil - $\log K_{OW} = 4,1$ - abbaubar
Nonylphenol (NP) (Isomergemisch)		<ul style="list-style-type: none"> - aquatische Toxizität - Bioakkumulation - Akkumulation an Feststoffen - estrogener Effekt 	<ul style="list-style-type: none"> - amphiphil - $\log K_{OW} = 4,4$ - abbaubar
Butylphenol (BP)		<ul style="list-style-type: none"> - estrogener Effekt - estrogener Effekt 	<ul style="list-style-type: none"> - gering wasserlöslich - $\log K_{OW} = 3,2$ - abbaubar
Bisphenol A (BPA)		<ul style="list-style-type: none"> - schwach bis mäßig toxisch - gering bioakkumulierend - Biokonzentrationsfaktor < 100 - estrogener Effekt 	<ul style="list-style-type: none"> - mäßig wasserlöslich - $\log K_{OW} = 3,4$ - abbaubar

Tabelle 5: Struktur und Eigenschaften der ausgewählten phenolischen Xenoestrogene - Fortsetzung

Name	Struktur	Wirkung/Akkumulation	Eigenschaften
<i>ortho</i> -Hydroxybiphenyl		<ul style="list-style-type: none"> - Desinfektionsmittel - fungistatische Wirkung - estrogenereffekt 	<ul style="list-style-type: none"> - gering wasserlöslich - $\log K_{OW} = 2,9$ - abbaubar
<i>para</i> -Hydroxybiphenyl		<ul style="list-style-type: none"> - fungistatische Wirkung - estrogenereffekt 	<ul style="list-style-type: none"> - gering wasserlöslich - $\log K_{OW} = 3,2$ - abbaubar
Hydroxybutylanisol		<ul style="list-style-type: none"> - geringe akute Toxizität - karzinogen - Modulation der (Geno-)Toxizität anderer Chemikalien - estrogenartige Wirkung 	<ul style="list-style-type: none"> - nahezu unlöslich - abbaubar
Hydroxybutyltoluol		<ul style="list-style-type: none"> - estrogenartige Wirkung 	<ul style="list-style-type: none"> - gering wasserlöslich - $\log K_{OW} = 5,3$ - abbaubar

3.1.3.2 Vorkommen in der Umwelt

Zum Vorkommen der phenolischen Xenoestrogene in der aquatischen Umwelt gibt es zahlreiche Untersuchungen, während die Datenlage bei Sedimentproben und Klärschlamm bzw. zum Verhalten der Verbindungen im Klärprozess geringer ist^[63, 144, 146-149, 155-167]. Die Forschungsergebnisse der letzten Jahre zeigen einen deutlichen Rückgang der Gewässerbelastung mit Nonylphenolen, da die Ausgangsverbindungen, die Alkylphenolpolyethoxylate, seit 1986 in Haushaltsreinigern nicht mehr eingesetzt werden^[153, 168]. In einem abwasserbelasteten Fließgewässer wurden Nonylphenole mit einem Medianwert von 66,7 ng/l nachgewiesen, dieser war doppelt so hoch wie der von Octylphenol (31,4 ng/l)^[141]. Bisphenol A wurde im Konzentrationsbereich von < 50 - 272 ng/l detektiert, der Medianwert von Hydroxybutylanisol lag bei 11,7 ng/l^[141]. Für *o*-Hydroxybiphenyl wurde eine mittlere Konzentration von 20,9 ng/l ermittelt, während *p*-Hydroxybiphenyl nicht nachgewiesen werden konnte^[141]. In einem naturnahen, nicht mit Abwasser belasteten Bach lagen die Werte deutlich niedriger^[141]. Diese Daten decken sich gut mit den in anderen Fließgewässern beobachteten Konzentrationen der phenolischen Xenoestrogene. In Laborversuchen zur Ermittlung von Sorptionskoeffizienten an Sediment zeigten die Nonylphenole und Octylphenol eine starke Bindung an das Sediment, während Bisphenol A nur eine schwache Affinität hat^[169]. Bei Untersuchungen von Schwebstoffen und Sedimenten von Fließgewässern in Baden-Württemberg konnten von diesen drei Verbindungen nur die Nonylphenole mit einer maximalen Konzentration von 84 µg/kg TS bzw. 210 µg/kg TS nachgewiesen werden^[170]. Während im Sediment eines stark mit Abwasser belasteten Flusses Nonylphenole und Octylphenol mit Konzentrationen bis zu 9,1 mg/kg TS bzw. 0,34 mg/kg TS gemessen wurden^[141, 167]. Die in der Literatur angegebenen stark variierenden Konzentrationen der phenolischen Xenoestrogene in Sedimenten zeigen, dass zum einen die unmittelbare Belastung des Fließgewässers die Konzentrationen beeinflusst, aber zum anderen auch die Sedimenteigenschaften einen erheblichen Einfluss haben.

In der Literatur^[141, 171-173] sind für das Abwasser aus Kläranlagenzuläufen folgende Konzentrationsbereiche für die einzelnen Verbindungen zu finden: Nonylphenole 2 - 40 µg/l, Octylphenol 0,2 - 0,74 µg/l, Bisphenol A 0,09 - 2,12 µg/l, Hydroxybutylanisol 0,005 - 0,05 µg/l und *o*-Hydroxybiphenyl 1,54 - 3,5 µg/l. In den gleichen Unter-

suchungen lagen die Ablaufwerte für Nonylphenole zwischen 0,22 µg/l und 16 µg/l, Octylphenol lag im Konzentrationsbereich von < 0,02 µg/l und 0,22 µg/l vor und Bisphenol A von 0,02 µg/l bis maximal 0,16 µg/l. Hydroxybutylanisol und o-Hydroxybiphenyl waren zum Teil im Ablauf nicht nachweisbar und erreichten maximale Konzentrationen von 0,03 µg/l bzw. 2,6 µg/l. Untersuchungen zum Eliminationsverhalten von Nonylphenolen zeigen, dass diese hauptsächlich in der Vorklärung entfernt werden und somit die Sorption einen der wichtigsten Eliminationswege darstellt^[61, 141, 174, 175]. Zudem können sie unter anaeroben Bedingungen als Abbauprodukt von Nonylphenoethoxylaten entstehen^[49, 175, 176]. Dies steht in Einklang mit Untersuchungen von Prozessschlamm in Kläranlagen, hier konnte eine erhebliche Konzentrationssteigerung der Nonylphenole in anaerob stabilisierten Schlamm festgestellt werden^[33]. In Klärschlamm werden die phenolischen Xenoestrogene im unteren mg/kg-Bereich nachgewiesen.

3.1.3.3 Ökotoxikologische Aspekte

Verbindungen, die in Wechselwirkung mit den von natürlichen oder synthetischen Estrogenen gesteuerten Regelkreisen im Körper bzw. in der Zelle treten können, werden als estrogenartig wirkend oder estrogenwirksam bezeichnet. Die als Weichmacher, Konservierungsmittel, Tenside und Industriechemikalien eingesetzten phenolischen Xenoestrogene gehören ebenfalls zu den estrogenwirksamen Verbindungen. Das estrogenische Potential der in Tabelle 5 aufgeführten Chemikalien ist im Vergleich zum natürlichen Hormon 17β-Estradiol um den Faktor $10^3 - 10^7$ niedriger. Die stärkste Potenz zeigen die Alkylphenole 4-*t*-Octylphenol und 4-Nonylphenole sowie Bisphenol A. Untersuchungen mit Gemischen von Xenoestrogenen belegen die Additivität der estrogenen Wirkung der Einzelstoffe^[142]. Untersuchungen an Fischen ober- und unterhalb von Kläranlagen zeigen deutlich den Einfluss der Kläranlagenabläufe; gereinigtes Abwasser enthält hormonell wirksame Verbindungen in Konzentrationsbereichen, die zur Induktion der Vitellogeninproduktion bei männlichen Fischen führt^[177].

Alkylphenole wirken auf aquatische Organismen toxisch; der EC₅₀-Wert von Nonylphenolen gegenüber Daphnien beträgt 0,18 mg/l, bei Süßwasserfischen liegt der LC₅₀-Wert bei 0,14 mg/l (96 h)^[178, 179]. 2-Hydroxybiphenyl weist eine wesentlich niedrigere akute Toxizität als die Nonylphenole auf^[179]. Bisphenol A weist eine

schwache bis mäßige Toxizität auf^[151], ebenso das als Antioxidans eingesetzte karzinogene Hydroxybutylanisol^[152].

3.1.4 Arzneimittel

Arzneimittel sind ein wichtiger Bestandteil der ärztlichen Therapie zur Behandlung von Krankheiten. Mit ihrer Hilfe können Krankheiten geheilt oder verhindert sowie Leiden gelindert werden. Nach § 2 Abs. 1 Arzneimittelgesetz^[180] sind Arzneimittel „Stoffe und Zubereitungen aus Stoffen, die dazu bestimmt sind durch Anwendung am oder im menschlichen oder tierischen Körper

- 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.“

Aufgrund dieser sehr weit gefassten Definition fallen z.B. auch Desinfektionsmittel teilweise unter den Arzneimittelbegriff. Einen guten Überblick über die in Deutschland und der EU zugelassenen Arzneimittel gibt die „Rote Liste“^[143], die das Arzneimittelangebot nach Indikations- und Stoffgruppen gliedert. Die dort aufgeführten Fertigarzneimittel enthalten ca. 3000 verschiedene Arzneimittelwirkstoffe.

Der jährliche Arzneimittelverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland hat sich in den letzten Jahren bei rund 1,6 bis 1,7 Milliarden verkauften Packungen eingependelt^[181-185]. Dies entspricht einem Pro-Kopf-Verbrauch von 20 Packungen pro Jahr.

Der Arzneimittelmarkt in der Bundesrepublik Deutschland setzt sich aus den sich teilweise überlappenden Teilmärkten Apothekenmarkt, Gesetzlicher Krankenversicherungsmarkt (GKV-Markt), Krankenhausmarkt und OTC-Markt (Over the counter: über den Ladentisch) zusammen^[181-185]. Der Apothekenmarkt umfasst alle in der Apotheke verkauften Arzneimittel: dazu gehören neben den vom Arzt verordneten Medikamenten weitere apothekenpflichtige und freiverkäufliche Arznei-

mittel. Sein Marktvolumen zu Herstellerabgabepreisen betrug in Deutschland 1998 13,9 Milliarden Euro^[181] und im Jahre 2002 19,2 Milliarden Euro^[185]. Zum GKV-Markt, der Teil des Apothekenmarktes ist, gehören alle zu Lasten der gesetzlichen Krankenkassen verschriebenen Arzneimittel. Der Umsatz stieg von 17,1 Mrd. Euro im Jahr 1998^[181] auf 24,3 Mrd. Euro im Jahr 2002^[185] (Apothekenabgabepreis), während das Volumen des Krankenhausmarktes, der die in Kliniken verbrauchten Medikamente erfasst, relativ konstant blieb (siehe Tabelle 6). Der OTC-Markt umfasst die apothekenpflichtigen und freiverkäuflichen Medikamente. Er ist Teil des Apothekenmarktes und überlappt zum großen Teil auch mit dem GKV-Markt, da viele rezeptfreie Arzneimittel auch verschrieben werden. Der OTC-Gesamtmarkt hatte 1998 ein Volumen von 8,2 Mrd. Euro^[181]. Davon entfielen 45 % auf Verordnungen, während im Bereich der Selbstmedikation Medikamente im Wert von 4,5 Milliarden Euro verkauft wurden^[181].

Tabelle 6: Entwicklung des Arzneimittelmarkts in Deutschland von 1998 bis 2002 in Mrd. €^[181-185]

	1998	1999	2000	2001	2002
Apothekenmarkt ¹	13,9	14,7	15,6	17,1	19,2
GKV-Markt ²	17,1	18,5	19,3	22,4	24,3
Krankenhausmarkt ¹	2,5	2,5	2,6	2,7	k. A.
OTC-Markt ³	8,2	7,9	7,2	7,3	4,0 ²

1 Hersteller(abgabe)preise 2 Apothekenabgabepreis 3 Endverbraucherpreise k. A.: keine Angabe

Eine Einschätzung der Verbrauchsmengen, die für eine Abschätzung der Exposition von Arzneimittelwirkstoffen erforderlich ist, gestaltet sich zum einen aufgrund der bestehenden Struktur des Arzneimittelmarktes in Deutschland schwierig. Angaben über die zu Lasten der gesetzlichen Krankenversicherung verordneten Medikamente finden sich im jährlich erscheinenden Arzneiverordnungsreport^[186, 187], die in Krankenhäusern verabreichten Arzneimittelmengen oder freiverkäufliche Medikamente sind hierbei jedoch nicht erfasst. Das in einzelnen Umweltkompartimenten nachweisbare Substanzspektrum wird – neben der Stabilität der Verbindungen – im wesentlichen durch den Arzneimittelmarkt beeinflusst. Die verordnungshäufigsten Indikationsgruppen geben einen ersten Hinweis, aus welchen Anwendungsbereichen der Arzneimittel Umweltbefunde zu erwarten sind, auch wenn in Kliniken möglicherweise ein anderes Wirkstoffspektrum verordnet wird.

Tabelle 7: Die verordnungstärksten Indikationsgruppen in den Jahren 1997 und 2001^[186, 187]

Indikationsgruppe	Rang 1997	Rang 2001
Analgetika/Antirheumatika	1	1
Antitussiva/Expektorantien	2	5
Betarezeptorenblocker, Calciumantagonisten u. ACE-Hemmer	3	2
Magen-Darm-Mittel	4	4
Psychopharmaka	5	6
Antibiotika/Chemotherapeutika	6	3
Dermatika	7	7
Ophthalmika	8	10
Broncholytika/Antiasthmatika	9	8
Rhinologika	10	12
Sexualhormone	11	13
Antidiabetika	12	11
Koronarmittel	13	16
Diuretika	14	14
Schilddrüsentherapeutika	15	15
Antihypertonika	16	9
Mineralstoffpräparate	17	18
Hypnotika	18	19
Kardiaka	19	25
Antimykotika	20	21
Antiallergika	22	20
Lipidsenker	27	17

Aus dem Vergleich der verordnungstärksten Indikationsgruppen der Jahre 1997 und 2001 (siehe Tabelle 7) ist ersichtlich, dass sich der Arzneimittelkonsum der Bevölkerung in den letzten Jahren nicht grundsätzlich geändert hat^[186, 187]. Seit Jahren führen Schmerz- und Rheumamittel (Analgetika/Antirheumatika) die Liste der am häufigst verordneten Arzneimitteln an; Wirkstoffe aus diesem Anwendungs-

bereich gehören deshalb auch mit zu den am häufigsten in der Umwelt detektierten Pharmaka. Es ist anzunehmen, dass der Eintrag von Arzneimittelwirkstoffen aus Indikationsgruppen mit tendenziell ansteigender Verordnungsmenge (z.B. Lipidsenker) ebenfalls über die Jahre zugenommen hat.

Um die Eintragsmenge in die Umwelt besser abschätzen zu können, sind tatsächliche Verbrauchsmengen der Wirkstoffe bzw. Arzneimittelpräparate erforderlich. Bisher konnten die Verbrauchsmengen einzelner Wirkstoffe nur anhand der verkauften Arzneimittelpackungen und des Wirkstoffgehalts pro Packung abgeschätzt werden, inzwischen stehen auch Daten zu den in Krankenhäusern und Apotheken verkauften Arzneimittelwirkstoffmengen unabhängig vom Verschreibungsstatus zur Verfügung^[188-190], jedoch fehlt immer noch eine zentrale Erfassung der Verbrauchsmengen von Pharmaka, auf die zurückgegriffen werden kann.

Aus den zur Verfügung stehenden Daten ist ersichtlich, dass einige Arzneimittel im Bereich von einigen Tonnen pro Jahr verbraucht werden (siehe Tabelle 8). So liegt der jährliche Verbrauch an Analgetika zwischen 1000 t und 2000 t, an iodierten Röntgenkontrastmitteln zwischen 250 t und 500 t, während Zytostatika, die hauptsächlich in Krankenhäusern zur Anwendung kommen, einen relativ geringen Jahresverbrauch aufweisen ($< 10 \text{ kg/a} - 1,8 \text{ t/a}$)^[189, 190]. Trotz dieser geringen Anwendungsmengen sind diese Verbindungen, ebenso wie Hormone oder Antibiotika, was ihre Umweltrelevanz betrifft, aufgrund ihrer hohen Wirksamkeit und damit auch möglichen (öko-)toxikologischen Wirkungen, kritisch zu betrachten.

Neben den Verbrauchs- und Verordnungsmengen, die eine Abschätzung der Eintragsmenge ermöglichen, sind zudem Ausscheidungsraten und die im menschlichen Körper oder Tier stattfindenden Metabolisierungen der individuellen Pharmaka bei der Expositions Betrachtung zu berücksichtigen. Die Metabolisierung von Arzneimitteln im Körper erfolgt üblicherweise in zwei Phasen, dabei werden die Verbindungen in hydrophilere, leichter ausscheidbare Verbindungen umgewandelt^[191]. Die in Phase I durch Oxidation, Reduktion oder Hydrolyse gebildeten Metabolite werden in der zweiten Phase mit körpereigenen Substanzen wie z.B. Glucuronsäure, Gluthathion oder Sulfat gekoppelt. Dieser als Konjugationsphase bezeichnete Schritt kann auch direkt ablaufen, wenn der Arzneistoff bereits entsprechende funktionelle Gruppen wie Amino- oder Hydroxylgruppen aufweist^[191]. Die im Vergleich zur Ausgangsverbindung höhere Polarität der Metabolite führt im

allgemeinen zu einer besseren Wasserlöslichkeit und erleichtert nicht nur deren Ausscheidung, sondern begründet auch die schlechtere Elimination durch Sorption in Kläranlagen bzw. ihr Auftreten in Oberflächengewässern.

Tabelle 8: 20 Arzneimittel mit Verkaufsmengen größer 5 t/a (1999) und dadurch mit potentieller Umweltrelevanz^[189, 190]

Arzneimittelwirkstoff	Indikationsgruppe	Verkaufsmenge [t/a]
Acetylsalicylsäure	Analgetikum	902,3
Paracetamol	Analgetikum	654,4
Povidon-Iod	Antiseptikum, Desinfektionsmittel	508,7
Metformin	Antidiabetikum	368,0
Ibuprofen	Analgetikum, Antirheumatikum	259,8
Metamizol-Na	Analgetikum	163,5
Theophyllin	Broncholytikum, Kardiakum, Diuretikum	146,4
Piracetam	Antidementivum, Vasotherapeutikum	134,0
Allopurinol	Gichtmittel	131,8
Amoxicillin	Antibiotikum	107,6
Pentoxifyllin	Hämorrheologikum, Vasotherapeutikum	92,6
Salicylsäure	Antiseptikum, Keratolytikum	89,7
Carbamazepin	Antiepileptikum	86,9
Penicillin V	Antibiotikum	86,7
Ranitidin	Ulcusmittel, H ₂ -Rezeptor-Antagonist	85,4
Diclofenac	Analgetikum, Antirheumatikum	81,8
Verapamil	Antihypertonikum	72,4
Metoprolol	Betarezeptorenblocker	67,7
Iopromid	Röntgenkontrastmittel	64,9
Sulfamethoxazol	Antibiotikum	58,4

Die Entsorgung von Altmedikamenten kann ebenfalls einen Eintragsweg für Arzneimittel in die Umwelt darstellen (siehe Kapitel 3.1.4.1). Altarzneimittel, also

Medikamente, die vom Patienten nicht mehr verwendet, weggeworfen oder in Apotheken zurückgebracht werden, sind rein rechtlich (KrW-/AbfG)^[192-194] Abfälle und damit einer kontrollierten Entsorgung zuzuführen, um Missbrauch der Altmedikamente zu vermeiden. Überall dort, wo Medikamente zum Einsatz kommen, z.B. in Privathaushalten oder Kliniken, können sie als Abfall anfallen. Die Gründe für das Wegwerfen von Arzneimitteln sind vielschichtig und sowohl auf der Seite der Patienten, als auch der Ärzte zu suchen. Die sachgemäße Entsorgung erfolgt entweder über den Hausmüll, spezielle Problemstoffsammelstellen oder durch das Zurückbringen in Apotheken. Von dort gelangen sie, falls sie nicht mit dem Müll verbrannt werden, im Allgemeinen auf die Deponie. In Zukunft werden die Altmedikamente zusammen mit dem übrigen Restmüll einer thermischen Behandlung zugeführt werden müssen, da ab 2005 nur noch inerte Abfälle deponiert werden dürfen^[195].

Um die Expositionsmenge und die Art der Arzneimittelwirkstoffe, die über diesen Pfad in die Umwelt gelangen, abschätzen zu können, ist zunächst entscheidend, welche Medikamente überwiegend deponiert werden. Bislang liegen nur einige wenige punktuelle Untersuchungen über die Zusammensetzung von Altmedikamenten im Abfall vor^[196-199]. Die meisten Studien entstanden im Zusammenhang mit der Diskussion um die Gesundheitskosten, da Altmedikamente einen Kostenfaktor für das Gesundheitssystem darstellen. Wie bereits beschrieben hat sich der Arzneimittelkonsum der Bevölkerung in den letzten Jahren nicht grundsätzlich geändert. Dies wird auch aus der Gegenüberstellung der häufigsten Indikationsgruppen im Altmedikamentenabfall der einzelnen Studien ersichtlich (siehe Tabelle 9). Die Zusammensetzung des Altarzneimülls spiegelt natürlich den allgemeinen Pharmamarkt wider. Führend sowohl bei den zu Lasten der gesetzlichen Krankenversicherung verordneten Medikamenten als auch bei den im Altmedikamentenmüll aufzufindenden Arzneimitteln ist die Indikationsgruppe der Analgetika/Antirheumatika. Die Häufigkeit von Magen-Darm-Mitteln, die in der Verordnungshäufigkeit hinter den Antitussiva/Expektorantia liegen, im Altmedikamentenaufkommen nahm gemäß ihres Ranges im GKV-Markt in den letzten zehn Jahren ab. Auffällig ist, dass bei Studie 3^[198] im Gegensatz zu den anderen Studien Grippemittel als häufigste Indikationsgruppe im Altarzneiabfall auftauchen. Dies könnte am Zeitraum der Bestandsaufnahme liegen. Die Gegenüberstellung von Verordnungshäufigkeit und Häufigkeit im Altarzneimüll liefert unter Umständen auch

Aussagen über die Akzeptanz der verschiedenen Medikamentengruppen beim Patienten. Generell ist bei allen Studien eine enge Parallelität zwischen Verordnungshäufigkeit und Vorkommen im Altmedikamentenmüll zu erkennen. Aber auch die Haltbarkeit, die Wirksamkeit der Medikamente sowie ihr Nebenwirkungspotential beeinflussen das Wegwerfverhalten und damit die Häufigkeit im Müll. Für die Beurteilung einer möglichen Umweltgefährdung durch entsorgte Altarzneimittel ist neben der Häufigkeit der Indikationsgruppe bzw. bestimmter Wirkstoffe im Müll auch der Restinhalt ein entscheidendes Kriterium. Der Anteil voller Arzneimittelpackungen mit 100 % Restinhalt ist mit 19 – 36 % in allen Studien recht hoch. Beim Restinhalt zeigt sich eine Abhängigkeit von der Indikation^[197], während nicht alle Studien eine Abhängigkeit von Packungsgröße oder Abgabeschlüssel als offensichtlich betrachten^[198]. Über die Problemstoffsammelstellen (Studie 4^[200]) werden etwa 20 g Medikamente (einschließlich Verpackung) pro Einwohner und Jahr erfasst, somit ist von einer Abliefermenge von ca. 1,5 g Gesamtwirkstoff pro Einwohner und Jahr auszugehen. Nimmt man die über den Restmüll eingetragene Menge dazu, ergibt sich ein Eintrag an Gesamtwirkstoff in die kommunale Entsorgungsschiene von etwas mehr als 2 g pro Einwohner und Jahr.

Tabelle 9: Ausgesuchte Ergebnisse der einzelnen Studien zur Altmedikamentenzusammensetzung^[196-198, 200]

	Studie 1	Studie 2	Studie 3	Studie 4*
Erhebungsjahr	1988	1992	1996	1999
Umfang [Packungen]	5164	6897	4351	1426
Sammelstelle	Apotheke	Apotheke	Apotheke	Problemstoffannahmestelle, Restmüll
Häufigste Indikation	1. Analgetika/Antirheumatika 2. Magen-Darm-Mittel 3. Antitussiva	1. Analgetika/Antirheumatika 2. Magen-Darm-Mittel 3. Antitussiva/Expektorantia	1. Grippemittel 2. Dermatika 3. Magen-Darm-Mittel	1. Analgetika/Antirheumatika 2. Dermatika 3. Antitussiva/Expektorantia
Mittlerer Füllgrad	70 %	73 %	58 %	67 %
Restinhalt	1-50 % Restinhalt: 35 % 51-99 % Restinhalt: 34 % 100 % Restinhalt: 31 %	0-10 % Restinhalt: 7 % 11-49 % Restinhalt: 18 % 50-99 % Restinhalt: 39 % 100 % Restinhalt: 36 %	100 % Restinhalt: 19 % Keine Abhängigkeit von Packungsgröße, Abgabe- schlüssel oder Neupreis	0 % Restinhalt: 2,8 % mittlerer Inhalt: 6,8 g Wirkstoff Abliefermenge in Problem- stoffsammelstelle: 1,5 g Gesamtwirkstoff pro Einwohner und Jahr

* nur Ergebnisse aus den Problemstoffannahmestellen berücksichtigt

3.1.4.1 Quellen und Eintragspfade von Arzneimitteln in die Umwelt

Human- und Tierarzneimittel können, wie schematisch in Abbildung 2 dargestellt, auf unterschiedlichen Eintragspfaden in die Umwelt gelangen. Die einzelnen Stadien des Produktzyklus, also die Produktion, die Anwendung der Arzneimittel im Veterinärbereich, in Kliniken und Haushalten und letztendlich ihre Entsorgung kommen als Quellen in Frage. Der Anteil der Pharmaka, der über industrielle Abwässer in die Umwelt gelangt, ist im Vergleich zu jenem aus der Anwendung der Human- und Tierarzneimittel als gering einzuschätzen^[201]. Kleinere Produktionsstätten leiten ihre mit Arzneimittelrückständen belasteten Abwässer üblicherweise in kommunale Kläranlagen ein (sog. Indirekteinleiter), während Großbetriebe zumeist Direkteinleiter sind, ihre Abwässer also in eigenen Kläranlagen reinigen. Solche Betriebe gelten deshalb als punktförmige Eintragsquellen. Arzneimittel gehören wie auch die Pflanzenschutzmittel zu den Stoffen, bei denen der Anteil des Gewässereintrages, verursacht durch die Anwendung, größer ist als der durch die Produktion verursachte Anteil^[202]. Aufgrund des eher diffusen Charakters sind solche Einträge schwieriger zu verringern bzw. zu vermeiden. Bei topischer (äußerlicher) Anwendung von Medikamenten in Form von Salben, Cremes oder Tinkturen gelangen die Wirkstoffe beim Waschen der behandelten Körperstellen zumeist unverändert ins Abwasser, während bei oraler Applikation die Ausscheidung der Arzneimittelwirkstoffe mit den Exkrementen (Urin, Fäces) als Gemisch aus unveränderter Substanz, Metaboliten bzw. oft inaktivem Konjugat (z.B. als Glucuronid) stattfindet^[191]. Der Eintragsweg von Tierarzneimitteln unterscheidet sich erheblich von den in der Humanmedizin eingesetzten Substanzen^[203, 204], da er nur zu einem geringen Anteil über die kommunale Kläranlage verläuft (z.B. bei Tierkliniken): hier erfolgt der Eintrag entweder direkt ins Wasser, z.B. bei Anwendungen in der Fischzucht, oder flächenhaft ins Umweltkompartiment Boden über die landwirtschaftliche Ausbringung von Gülle und Mist. Durch Abschwemmung von landwirtschaftlichen Nutzflächen oder durch Versickerung können die im Veterinärbereich eingesetzten Verbindungen ins Oberflächengewässer und Grundwasser gelangen; eine Aufnahme durch Pflanzen ist ebenfalls nicht auszuschließen.

Als Haupteintragspfad für die Humanarzneimittel in die aquatische Umwelt wurde die kommunale Kläranlage identifiziert^[201]; der Nachweis dieser Verbindungen in zahlreichen Kläranlagenabläufen (u.a. auch in dieser Arbeit) zeigt, dass diese während

der Abwasserreinigung nicht vollständig entfernt werden und über den Vorfluter in die aquatische Umwelt eingetragen werden^[1, 173, 176, 205-230]. Aber auch schon im Abwassernetz kann durch undichte Stellen in der Kanalisation eine unmittelbare Infiltration von Abwasser ins Grundwasser erfolgen^[231]. Im Klärwerk durchläuft das Abwasser mit den Arzneimitteln verschiedene Reinigungsschritte. Abhängig von seinen Eigenschaften passiert der Arzneimittelwirkstoff den jeweiligen Reinigungsschritt oder er wird (teilweise) eliminiert. Dabei sind zwei Eliminationsmechanismen, der mikrobielle und/oder chemische Abbau und die Sorption (Partikelbindung) für die Entfernung der Verbindung aus dem Abwasser entscheidend. Der Eliminationsmechanismus Volatilisierung (Übergang in die Atmosphäre) dürfte für Arzneimittel keine Rolle spielen, da deren Flüchtigkeit äußerst gering ist. Der Abbau der Verbindungen kann chemisch durch Hydrolyse und Photolyse oder biologisch durch aerobe und anaerobe Mikroorganismen erfolgen, dabei kann es zur Spaltung der im menschlichen oder tierischen Körper gebildeten Konjugate unter Freisetzung der ursprünglichen Wirkstoffe, zur Bildung von Metaboliten durch teilweisen Abbau oder zur vollständigen Mineralisation der Substanz kommen. Hydrophile Substanzen wie Clofibrinsäure werden gelöst in Wasser über den Kläranlagenablauf ausgetragen, während lipophilere Arzneimittel, wie z.B. Penicilline, partikelgebunden über den Klärschlamm oder nicht zurückgehaltene Restpartikel im Ablauf ausgetragen werden. Über die landwirtschaftliche Verwertung des Klärschlammes gelangen sorbierte Verbindungen in das Umweltkompartiment Boden^[232-235] und von dort durch Auswaschung in Oberflächengewässer und Grundwasser. Wird der Klärschlamm deponiert, erfolgt der Eintrag der sorbierten Arzneimittel über die Entsorgungsschiene. Über den Kläranlagenablauf erfolgt ein direkter Eintrag der Arzneimittel in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer und bei ausreichender Sorptionstendenz auch ins entsprechende Sediment. Über Versickerungsvorgänge können gut lösliche Arzneistoffe bis ins Grundwasser vordringen. Werden mit Arzneimittelrückständen belastete Oberflächengewässer zur Trinkwassergewinnung genutzt, besteht die Gefahr der Kontamination des Trinkwassers. Befunde in Grund- und Trinkwasserproben von Wasserwerken, die die Uferfiltration oder die künstlichen Grundwasseranreicherung zur Trinkwassergewinnung nutzen, zeigen, dass die Bodenpassage keine wirksame Barriere für Arzneimittelwirkstoffe darstellt^[57, 236-239].

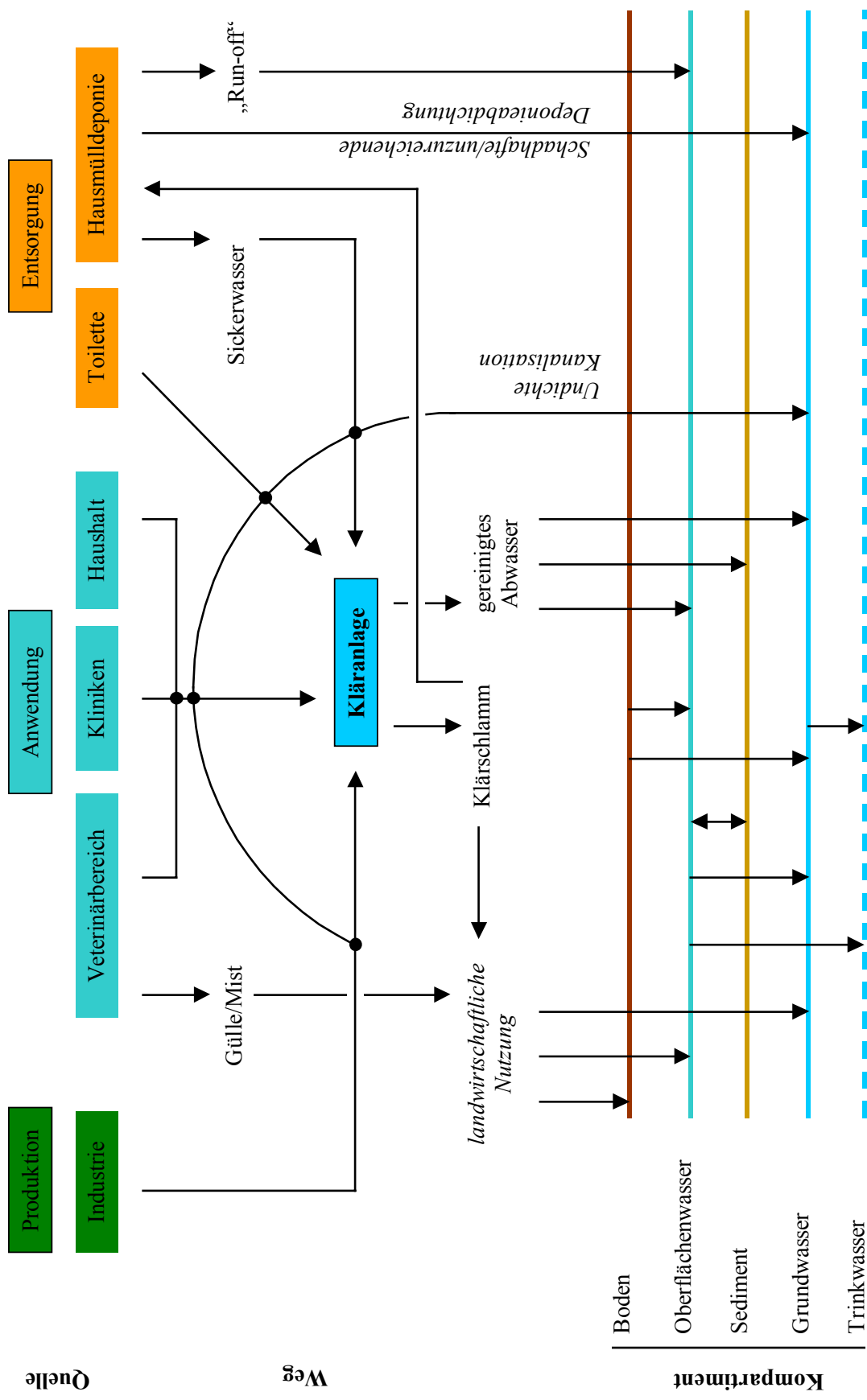


Abbildung 2: Quellen und Eintragswege der Arzneimittel in die Umwelt

Ein weiterer wichtiger Eintragspfad für Pharmaka in die Umwelt stellt ihre Entsorgung dar. Überall dort, wo Medikamente zum Einsatz kommen, z.B. in Privathaushalten, Apotheken oder Kliniken, können sie als Abfall anfallen. Nach Schätzung des Umweltbundesamtes werden in Deutschland 30 % aller gekauften Medikamente in den Abfall geworfen^[240]. Die in privaten Haushalten anfallenden Altarzneimittel werden entweder über den Hausmüll entsorgt oder in dafür vorgesehene Problemstoffsammelstellen abgegeben. Das Zurückbringen von Medikamenten in die Apotheke ist eine weitere gängige Entsorgungspraxis. Oft versuchen die Apotheken die Rücknahme zu umgehen oder aber sie entsorgen nach der Rücknahme selbst über die öffentliche Müllabfuhr. Die gezielte Entsorgung über Rücknahmesysteme der Apothekenzulieferer ist eher selten. Die Entsorgung von Altmedikamenten ist in der EU-Richtlinie 91/689/EWG vom 12.07.1991 und in der TA-Siedlungsabfall, Kapitel 5.2.1.5 geregelt. Altmedikamente gelten als Hausmüll, sie werden deshalb mehrheitlich entweder auf Hausmülldeponien abgelagert oder mit dem Hausmüll verbrannt. Dies gilt auch für nicht zum Einsatz gekommene Medikamente aus Kliniken^[241]. Auf Deponien ohne Oberflächenabdeckung können die Wirkstoffe durch Niederschlagswasser oder Prozesswasser herausgelöst werden und so ins Sickerwasser gelangen bzw. mit dem Oberflächenabfluss in angrenzende Oberflächengewässer eingetragen werden. Im Deponiekörper sind aber auch Abbau- und Sorptionsprozesse zu erwarten, die von den im menschlichen Körper und im Abwassernetz stattfindenden Vorgängen abweichen können. So herrschen in der Deponie teilweise andere Reaktionsbedingungen, die beim mikrobiellen Abbau zu unterschiedlichen Abbauebenen und -produkten führen können. Bei der gängigen Praxis der Entsorgung von Altmedikamenten über den Hausmüll bzw. der Deponie ist zum einen mit einem direkten Eintrag über Sickerwasser und Oberflächenabfluss ins Oberflächengewässer zu rechnen, und daneben mit einem indirekten Eintrag über die Kläranlage, da Deponiesickerwässer, wie z.B. in Baden-Württemberg, zu einem großen Teil über kommunale Kläranlagen entsorgt werden. Zum anderen ist bei unzureichender oder schadhafter Deponiebasisabdichtung eine direkte Kontamination von Grundwasser zu befürchten. Die von der Deponierung ausgehende Emissionsproblematik bleibt auch bestehen, wenn die entsprechende Änderung der TA-Siedlungsabfall nach 2005 in Kraft tritt, nach der dann nur noch vorbehandelte Abfälle und Schlacken deponiert werden dürfen. Die auf den Hausmülldeponien bereits abgelagerten Arzneimittelabfälle stellen weiterhin potentielle

Quellen von Kontaminationen dar und sind dann auf unbestimmte Zeit als Altlastenproblem einzustufen.

Bei der unsachgemäßen Entsorgung unverbrauchter oder angebrochener Medikamente über die Toilette werden die Wirkstoffe über das Abwasser in die Kläranlage und von dort in den Vorfluter eingetragen. Mögliche Abbauvorgänge bereits im Kanalnetz können dabei zur Bildung von Nebenprodukten führen, so dass nicht nur die unveränderte Wirkstoffform in die Kläranlage eingetragen wird.

Nach dem Eintrag der Arzneimittel in die verschiedenen Umweltkompartimente unterliegen sie dort zahlreichen Transport- und Abbauvorgängen. Dabei bestimmen die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Arzneimittel ihr Verteilungsverhalten in der Umwelt, die Verweildauer sowie die chemische und biologische Abbaubarkeit und die Akkumulierbarkeit. Unter anderem können sich Substanzen, die in der Umwelt nicht oder nur unvollständig abgebaut werden, in ihr anreichern. Werden die Substanzen durch Rücklösung mobilisiert, können sie über die Nahrungskette oder das Trinkwasser zum Menschen gelangen. Neben dem chemischen und photochemischen Abbau ist die biologische Abbaubarkeit für die Elimination dieser Verbindungen von großer Bedeutung. Stoffe, die z.B. in Oberflächengewässern ausgefällt wurden, beeinträchtigen zwar nicht mehr die im freien Wasser lebenden Organismen (außer bei Sedimentaufwirbelungen), aber sie können die am Gewässergrund lebenden benthischen Organismen gefährden.

Bei den Arzneimitteln ist dabei zu beachten, dass sie einen gewissen Grad an Persistenz aufweisen müssen, um ihren Wirkort im menschlichen oder tierischen Körper erreichen zu können. Der Nachweis zahlreicher Arzneimittelwirkstoffe sowohl in Kläranlagenabläufen, in Grund- und Oberflächengewässern (siehe auch nachfolgendes Kapitel 3.1.4.2)^[173, 207, 208, 217, 226, 242, 243], als auch im Grundwasserstrom in Deponienähe^[231, 244-247] zeigt, dass viele dieser Stoffe schwer abbaubar sind. In oberirdischen Gewässern wurde ein sehr viel breiteres Wirkungsspektrum als in den Grundwässern nachgewiesen. Neben den Verdünnungseffekten treten im Grundwasserraum auch Sorptionseffekte sowie abgeschwächt auch biologische Ab- und Umbauvorgänge auf. Untersuchungen zur Abbaubarkeit von Pharmaka in kommunalen Kläranlagen^[225] und für typische Vertreter von Zytostatika und Antibiotika^[29, 248-250] zeigen ebenfalls deren Persistenz gegenüber mikrobiologischen Abbauvorgängen.

3.1.4.2 Vorkommen in der Umwelt

In den letzten Jahren häufen sich Berichte über das Vorkommen und Verhalten von Arzneimitteln^[1-4, 9, 11, 27, 28, 36, 45, 173, 207, 208, 212, 223, 227, 243, 251-263] in der aquatischen Umwelt. Obwohl bereits in früheren Jahren vereinzelt über Arzneimittelbefunde in Kläranlagenabläufen und Oberflächengewässern berichtet wurde^[264-266], löste die zufällige Detektion des Lipidsenkers Clofibrinsäure im Rahmen einer Monitoringstudie zum Vorkommen von Herbiziden im Berliner Oberflächengewässern^[242] eine Welle an Forschungsvorhaben zum Vorkommen der Arzneimittel in verschiedenen Umweltkompartimenten aus. Inzwischen gibt es zahlreiche Befunde zu Pharmaka in Oberflächengewässern, Grund- und Trinkwässern^[121, 251, 267-275], während die Datenlage zum Vorkommen in Sedimenten^[170, 271, 276, 277] und Biota immer noch als schlecht anzusehen ist. Da die kommunale Kläranlage als Haupteintragspfad für Humanarzneimittel identifiziert wurde, verschiebt sich das Interesse der Forschung in jüngerer Zeit auf die Elimination der Pharmaka in der Abwasserreinigung. Detailliertere Betrachtungen sind aber noch selten, die meisten Untersuchungen beschränken sich auf Zulauf-Ablauf-Bilanzierungen. Weitere Eintragspfade, wie z.B. über Deponien, wurden bisher so gut wie nicht untersucht^[245, 246].

Im Folgenden wird - getrennt nach Umweltkompartiment bzw. Eintragspfad - kurz auf die bestehende Datenlage eingegangen. Zu beachten ist, dass bei den meisten Untersuchungen die Verschreibungsmengen von Pharmaka und die analytische Zugänglichkeit die wichtigsten Kriterien für die Stoffauswahl sind und das in der Umwelt gefundene Substanzspektrum deshalb vermutlich nur ein Teil der tatsächlich vorhandenen Pharmaka umfasst.

Oberflächengewässer

Für das Auftreten von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern ist ausgehend von den Eintragsquellen hauptsächlich ihre gute Wasserlöslichkeit und eine ungenügende Elimination in kommunalen Kläranlagen verantwortlich. Übereinstimmend wurden in verschiedenen Studien Medikamente aus den Indikationsgruppen Analgetika/Antirheumatika, Betablocker und Lipidsenker sowie Antiepileptika, Antibiotika und iodierter Röntgenkontrastmittel im ng/l-Bereich in Oberflächengewässern detektiert^[121, 205, 207, 208, 251, 267-275, 278].

Zu den am häufigsten und mit hohen Konzentrationen detektierten Verbindungen gehören Bezafibrat, Diclofenac, Carbamazepin, Metoprolol und Sotalol sowie

Ibuprofen, Clofibrinsäure und Propyphenazon^[201, 205]. Bei den Schmerzmitteln dominiert Diclofenac^[201, 205, 207, 208, 210, 211, 215, 218] mit Konzentrationen zwischen 15 ng/l und 1200 ng/l, gefolgt von Phenazon (24 - 950 ng/l)^[201, 205, 208, 218], Naproxen (27 - 850 ng/l)^[173, 205, 210, 212, 214, 223] und Ibuprofen (6 - 530 ng/l)^[201, 205, 207, 210, 211, 218]. Die Lipidsenker werden angeführt von Bezafibrat (<10 - 3100 ng/l) bzw. von Clofibrinsäure (2 - 1750 ng/l)^[201, 205, 207, 208, 210-213, 215-218]. Metoprolol (n.n. - 2200 ng/l) und Sotalol (< 8 - 760 ng/l) sind häufig gefundene Betablocker^[201, 205, 254]. Das Antiepileptikum Carbamazepin^[201, 205, 208, 210, 211, 218] wird in Oberflächengewässern mit Spitzenkonzentrationen bis zu 1500 ng/l nachgewiesen. Röntgenkontrastmittel zeigen stark schwankende und Maximalkonzentrationen bis zu 1,5 µg/l^[201, 205]. Einen entscheidenden Einfluss auf die Konzentrationen der Arzneistoffe im Oberflächengewässer hat der jeweilige Abwasseranteil des Gewässers^[201, 279, 280]. Abhängigkeiten zeigen sich aber auch von der Größe des Fließgewässers, der Wasserführung, dem Einzugsgebiet und der Siedlungsdichte. Gewässer in naturnahen Gebieten sind sehr gering mit pharmazeutischen Wirkstoffen belastet, mit zunehmender Siedlungsdichte erhöhen sich die Konzentrationen, aber auch die Art der detektierten Verbindungen. So werden z.B. Röntgenkontrastmittel in Oberflächengewässern aus ländlichen Einzugsgebieten mit geringer Siedlungsdichte kaum nachgewiesen^[205]. Besonders hohe Belastungen zeigen kleine Fließgewässer in dicht besiedelten Gebieten mit hohem Abwasseranteil. So konnte z.B. in dem kleinen Fließgewässer Körsch, das einen hohen Abwasseranteil aufweist, eine größere Anzahl an Wirkstoffen als in Rhein oder Neckar nachgewiesen werden, zudem lagen die maximalen Konzentrationen in der Körsch deutlich höher^[280]. Carbamazepin trat in der Körsch mit einer maximalen Konzentration von 1200 ng/l auf, Diclofenac und Bezafibrat kamen mit 900 ng/l bzw. 810 ng/l ebenfalls in sehr hohen Konzentrationen vor^[280]. Auch andere kleine deutsche Fließgewässer mit hohem Abwasseranteil weisen sehr hohe Arzneimittelkonzentrationen auf. So trat Carbamazepin in einem hessischen Gewässer in Konzentrationen von bis zu 1100 ng/l auf^[201]. Im Gegensatz dazu zeigen größere Gewässer einen deutlich geringeren Arzneistoffgehalt. Diclofenac und Carbamazepin traten z.B. in der Elbe mit einer maximalen Konzentration von 236 ng/l bzw. 263 ng/l auf^[279]. Längsprofiluntersuchungen an größeren Fließgewässern wie Rhein, Elbe und Neckar verdeutlichen den Einfluss von Klärwerken auf die Substanzkonzentrationen. Diese sind unterhalb der Kläranlage ebenso wie im Einmündungsbereich stärker belasteter Zuflüsse stets

erhöht^[279, 280]. Gering belastete Zuflüsse tragen zur Verdünnung und damit geringeren Konzentrationen bei. Neben der Verdünnung können auch mikrobielle und photolytische Abbauvorgänge oder die Verlagerung der Arzneistoffe aus der Wassersäule ins Sediment durch Sorption an absinkende Feststoffe für abnehmende Konzentrationen im Längsprofil verantwortlich sein^[279]. Über Flüsse können Pharmaka auch in die Meere gelangen. Daten zu Arzneimitteln in der marinen Umwelt sind jedoch nur begrenzt vorhanden^[214, 251]. Die Konzentrationen sind dort deutlich geringer. So wurde in der Nordsee Clofibrinsäure mit Konzentrationen unterhalb von 2 ng/l detektiert, während in der Elbemündung die Konzentration mit 7,8 ng/l noch deutlich höher lag^[251]. In einer brasilianischen Bucht wurden Arzneimittel wie Clofibrinsäure, Diclofenac und Naproxen mit Konzentrationen bis zu 100 ng/l detektiert^[214]. Bei Untersuchungen von Schweizer Seen wurde Clofibrinsäure in der gleichen Größenordnung wie in der Nordsee detektiert^[251]. Die Diclofenac-Konzentrationen lagen in Abhängigkeit von der Jahreszeit und der vertikalen Beprobungstiefe zwischen 1 ng/l und 12 ng/l^[271]. Weitere Untersuchungen bestätigen den photolytischen Abbau von Diclofenac im Oberflächengewässer^[271, 281, 282]. Für Ketoprofen und Naproxen wird die direkte Phototransformation ebenfalls als möglicher Eliminationsprozess angenommen, während dieser Prozess für Ibuprofen keine Rolle spielt^[282]. Die Konzentrationen an Diclofenac im Zufluss zum Greifensee lagen mit bis zu 370 ng/l deutlich höher^[271]. Im Freiwasser des Bodensees konnte das Antiepileptikum Carbamazepin (17 – 23 ng/l) und der Lipidsenker Clofibrinsäure (2 – 8 ng/l) nachgewiesen werden^[218, 283, 284].

Versickerungsvorgänge und hydraulischer Kontakt mit arzneimittelbelasteten Oberflächengewässern können zu einer Kontamination von Grundwasserleitern führen. In Proben aus nicht exponierten Grundwässern, d.h. ohne deren Abwasserbeeinflussung, sind Pharmaka selten nachzuweisen. 76 % der repräsentativen Messstellen in Baden-Württemberg waren frei von Arzneimittelbefunden^[280]. Das Spektrum der im Grundwasser nachgewiesenen Substanzen veränderte sich über den Zeitraum von drei Jahren kaum^[280]. Häufig und in hohen Konzentrationen wurden Carbamazepin (max. Konzentration 900 ng/l), Sulfamethoxazol (max. Konzentration 410 ng/l) und die iodierten Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol (max. Konzentration 1100 ng/l bzw. 300 ng/l) gefunden. Diclofenac und Sotalol wurden seltener, aber in Konzentrationen über 500 ng/l nachgewiesen, während die Konzentrationen der relativ häufig auftretenden Substanzen Phenazon

und Propyphenazon mit einem Maximalwert von 25 ng/l bzw. 19 ng/l geringer sind. Antibiotika traten nur vereinzelt in sehr geringen Konzentrationen auf, Penicilline konnten nicht nachgewiesen werden^[280]. Bei einer anderen Studie zum Vorkommen von Antibiotika im Grundwasser lagen die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze^[285]. Höhere Befunde von Arzneistoffen im Grundwasser lassen sich in Deponienähe finden, mit zunehmender Entfernung von der Deponie nehmen diese ab^[244] (siehe auch Kapitel *Deponien als Eintragspfad*). Die Versickerungsvorgänge bei Deponien zeigen ebenso wie der Übergang von Arzneimittelwirkstoffen bei der Uferfiltration bzw. der künstlichen Grundwasseranreicherung, dass die Bodenpassage für einige Pharmaka keine wirksame Barriere darstellt^[57, 230, 236-239]. Auf diesem Wege kann es auch zu einer Beeinträchtigung des Trinkwassers kommen, die Konzentrationen sind aber meistens kleiner als 10 ng/l^[203, 207, 217].

Mit Ausnahme von Oberflächengewässern in naturnahen Gebieten dürfte nahezu jedes Gewässer in Deutschland mit Arzneimittelrückständen belastet sein, wobei im Allgemeinen ein sehr ähnliches Spektrum von Arzneistoffen auftritt. Die Konzentrationen werden hauptsächlich vom Abwasseranteil des Fließgewässers beeinflusst. Durch photolytische oder biologische Abbauprozesse sowie durch Sorption an das Sediment können sich die Konzentrationen in der wässrigen Phase verringern. Dies führt im Falle der Sorption nicht zur Elimination aus der Umwelt, sondern nur zu einer Verlagerung ins Sediment. Ausgehend von den Oberflächengewässern kann es durch Versickerungsvorgänge zu einer Belastung von Grundwasser kommen. Wird dieses oder das Oberflächengewässer selbst zur Trinkwassergewinnung genutzt (z.B. Uferfiltrat), besteht darüber hinaus die Gefahr der Trinkwasserkontamination.

Sediment und Schwebstoffe sowie Böden

Die Datenlage zum Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Sedimenten, Schwebstoffen und Böden ist bis dato schlecht. Beim Umweltkompartiment Boden beschränken sich die Untersuchungen nahezu auf mit Klärschlamm oder Gülle und Mist beaufschlagte landwirtschaftliche Nutzflächen und, was die Substanzauswahl betrifft, besonders auf die Substanzklasse der Antibiotika.

Sedimente besitzen die Eigenschaft, bestimmte Schadstoffe sorptiv zu binden und anzureichern. Sedimentuntersuchungen können somit ein zeitlich integrierendes Bild über die Belastung der Gewässer liefern. Sedimente werden zu einem großen Teil

aus sedimentierenden Schwebstoffen gebildet. Die daran adsorptiv gebundenen Substanzen gelangen in das Sediment und akkumulieren dort. Die Adsorption lipophiler Kontaminanten an Partikel ist ein wichtiger Prozess, der das Verhalten und das Vorkommen der Verbindungen in der aquatischen Umwelt ebenso wie ihre Bioverfügbarkeit kontrolliert. Die Bindung an Sediment oder Schwebstoffe bedeutet keine dauerhafte Demobilisierung und damit auch keine endgültige Entfernung aus dem Wasserkreislauf, da sich immer ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der wässrigen Phase und der Partikelphase einstellt. Bachflohkrebse, die sich hauptsächlich von Falllaub und Detritus ernähren, nehmen die Verbindungen über die Partikel auf. Auch die am Gewässergrund lebenden Organismen sind durch den adsorbierten Anteil der Verbindungen gefährdet. Neben den Substanzeigenschaften beeinflussen z.B. Partikelgröße, Art des Sediments, Salzgehalt, Tensidkonzentration und natürlich die Fließgeschwindigkeit im Gewässer die Sorption an Sedimentpartikel^[286].

Aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit und hohen Polarität adsorbieren die meisten Arzneimittel nur geringfügig an Sedimenten, eine größere Neigung zur Sorption zeigen die lipophileren Antibiotika. Bei Untersuchungen von Sedimenten und Schwebstoffen baden-württembergischer Fließgewässer konnten Arzneimittelwirkstoffe nicht oder nur in Spuren ($< 20 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) nachgewiesen werden^[170, 280]. Mit zunehmendem Abwasseranteil der Gewässer steigt das Konzentrationsniveau und die Detektionshäufigkeit der Verbindungen in den entsprechenden Sedimentproben an^[205, 280]. Als sediment-relevant erwiesen sich die Antibiotika Clarithromycin, Roxithromycin und Trimethoprim sowie die Betablocker Metoprolol, Propranolol und Sotalol.

In Laborexperimenten konnte die Sorption von Propyphenazon an das Sediment nachgewiesen werden^[287], während Clofibrinsäure und Diclofenac keine signifikante Sorption zeigten^[271, 288, 289]. Ofloxacin und Propranolol sorbierten teilweise stark an unterschiedlichen Bodenarten. Generell nahm die Sorption mit steigendem Kohlenstoffgehalt zu^[289]. Bei einem partikulären organischen Kohlenstoffgehalt von 2 mg/l in Seen zeigt Ibuprofen einen relativ hohen Sorptionskoeffizienten an Partikel. Dies führt bei einer Absetzgeschwindigkeit von 1 m pro Tag zu einer relevanten Elimination durch Sedimentation^[282].

Durch die landwirtschaftliche Ausbringung von Gülle oder Klärschlamm kann es zu einem Eintrag der Pharmaka in den Boden kommen. Die Rückstandskonzentrationen

von Antibiotika im Boden liegen im $\mu\text{g}/\text{kg}$ - bis mg/kg -Bereich und damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die von Pflanzenschutzmitteln. So konnten Tetracycline im Oberboden einer Güllebeaufschlagten Fläche mit Gehalten $> 100 \mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen werden^[205]. Die Untersuchungen deuten auf eine Akkumulation der Tetracycline im Boden hin. Eine Verlagerung in tiefere Bodenschichten oder ins Grundwasser konnte nicht nachgewiesen werden^[234]. Das Sulfonamid Sulfadimidin konnte jedoch im oberflächennahen Grundwasser im unteren $\mu\text{g}/\text{l}$ -Bereich detektiert werden. Fluoroquinolone sind im Boden persistent und weisen wie die Tetracycline eine begrenzte Mobilität in den Unterboden auf^[232]. Batch-Experimente zur Mobilitätsbestimmung von Arzneimitteln in Böden zeigen, dass sich nach Schlammabbringung die Mobilität von Diclofenac und Diazepam erhöhte, während die von Ibuprofen und Ketoprofen reduziert wurde^[290]. Der pH-Wert beeinflusst die Mobilität und Verlagerung von Antibiotika, da diese in Abhängigkeit vom pH sowohl als Kation, Zwitterion oder Anion vorliegen können^[291, 292]. Die Sorption der Antibiotika im Boden verringert ihre Bioverfügbarkeit, dadurch wird der biologische Abbau gehemmt; sie erweisen sich als persistent^[292]. Diclofenac und Sulfadiazin bilden nicht-extrahierbare Rückstände in mikrobiell aktiven Böden^[290]. Der photochemische Abbau ist von untergeordneter Bedeutung^[290, 292, 293]. Eine Aufnahme in Pflanzen ist denkbar, dies hängt von der Sorptionskinetik der Substanz, des organischen Anteils im Boden und vom pH-Wert ab^[294]. Das Wachstum und die Entwicklung von Pflanzen kann durch die im Ackerboden vorhandenen Arzneimittel beeinflusst werden, wie Laborexperimente zeigen^[294].

Kläranlagen als Eintragspfad von Pharmaka

Nachdem zahlreiche Forschungsgruppen die Belastung der aquatischen Umwelt mit Arzneimittelrückständen nachgewiesen hatten, konzentrierte man sich in Folge auf die Bestimmung der Eintragsquellen. Das stete Auftreten einer ganzen Palette von Pharmaka in kommunalem Abwasser identifizierte die Kläranlage als Haupteintragspfad für diese Verbindungen in die aufnehmenden Gewässer. Mit fortschreitendem Kenntnisstand ging man dazu über, das Abwasser von verschiedenen Kläranlagenzulaufen zu untersuchen, um festzustellen in welchem Ausmaß pharmazeutische Wirkstoffe in die Kläranlage eingetragen werden. Zulauf/Ablauf-Bilanzierungen führten sodann zur Erkenntnis, dass viele dieser Verbindungen im konventionellen Klärprozess nicht bzw. nur ungenügend eliminiert werden. In jüngster Zeit

konzentriert sich das Interesse auf das Verhalten der Substanzen im Klärprozess und die Eliminationseffizienz in den einzelnen Reinigungsstufen. Neben weitergehenden Abwasserreinigungstechniken wie Aktivkohlebehandlung oder Membrantechnik werden dabei auch die herkömmlichen biologischen Prozesse im Tropfkörper- und Belebungsverfahren eingehender untersucht.

Eine Vielzahl an Arzneimitteln aus nahezu allen Indikationsbereichen wurde in Kläranlagenabläufen im unteren ng/l-Bereich bis unteren µg/l-Bereich detektiert (siehe auch Tabelle 10). Clofibrinsäure wurde als erste Verbindung im Jahre 1976 im Kläranlagenablauf in Konzentrationen bis zu 2 µg/l nachgewiesen^[266], seine Bedeutung nahm im Laufe der Jahre im Einklang mit der abnehmenden Verschreibungsmenge ab^[186, 191, 205]. Im gereinigten Abwasser sind insbesondere Röntgenkontrastmittel mit Maximalkonzentrationen bis zu 11 µg/l, Diclofenac und Carbamazepin mit Konzentrationen bis zu 6 µg/l, sowie Bezafibrat (ca. 5 µg/l) und die Betablocker Metoprolol und Sotalol (ca. 2 µg/l), aber auch Erythromycin und Sulfamethoxazol von Bedeutung^[173, 201, 205, 207, 209, 212, 219, 220, 254, 285, 295, 296]. Das Auftreten von Arzneimittelrückständen in Kläranlagenzu- und -abläufen zeigte insofern eine Abhängigkeit von der Kläranlagengröße, dass mit zunehmender Größe der Kläranlage, die Anzahl der angeschlossenen Krankenhäuser und radiologischen Praxen zunimmt und damit auch die Konzentrationen der speziell in diesen Einrichtungen zur Anwendung kommenden Verbindungen, wie z.B. Zytostatika und Röntgenkontrastmittel, ansteigt^[205]. Die in Herbst- und Wintermonaten auftretenden höheren Konzentrationen an pharmazeutischen Wirkstoffen aus Husten- und Grippemitteln sowie von Antibiotika spiegeln die jahreszeitliche Abhängigkeit der Verschreibungen von Arzneimitteln wider^[205, 238, 297, 298]. Die meisten Daten zum Verhalten von Arzneimitteln in Kläranlagen stammen aus Klärwerken, die den konventionellen Belebtschlammprozess als biologische Verfahrensstufe einsetzen. Die angegebenen Eliminationsraten, die nur für sehr wenige Pharmaka, wie z.B. Ibuprofen, über 90 % liegen, wurden über die im Kläranlagenzu- und -ablauf gemessenen Konzentrationen berechnet und geben die prozentuale Entfernung an. Solche Zulauf/Ablauf-Bilanzierungen sind kritisch zu bewerten, da bei der Probenahme die Verweilzeit in der Kläranlage nicht berücksichtigt wurde und eine Korrelation zwischen Zu- und Ablauf nicht besteht. Geringe Eliminationsraten weisen z.B. das Antiepileptikum Carbamazepin (7 – 37 %)^[201, 219, 225, 296], der Lipidsenker Clofibrinsäure (34 – 51 %)^[201, 214], das Analgetikum Diclofenac (9 – 69 %)^[214, 299],

Phenazon sowie seine Derivate Dimethylaminophenazon und Propyphenazon auf (< 50 %) [201, 219, 296, 300]. Zytostatika werden im Klärprozess nicht eliminiert, Labortests zur biologischen Abbaubarkeit dieser Verbindungen zeigen die Persistenz dieser Substanzen gegenüber mikrobiellem Abbau [29, 249, 301-303]. Röntgenkontrastmittel erwiesen sich in Labortests als nicht leicht biologisch abbaubar, unter komplexeren Bedingungen in Modellkläranlagen konnte ein teilweiser biologischer Abbau nachgewiesen werden [297, 304, 305]. In den Testsystemen war der Abbau der Amido-trizoesäure durch den Belebtschlamm und die Bindung an diesen gering, während 85 % des Iopromids metabolisiert wurde [306]. Die Elimination von Fluoroquinolon- und Makrolidantibiotika beträgt bis zu 80 % und erfolgt zum größten Teil durch Sorption an den Klärschlamm [232, 307-312]. Im Faulturm erfolgt unter den dort herrschenden methanogenen Bedingungen keine weitere Reduzierung der Fluoroquinolone, so dass sie im Faulschlamm im mg/kg-Bereich vorliegen. Andere Untersuchungen bestätigen die Bedeutung sorptiver Prozesse für die Elimination von Verbindungen während der Abwasserbehandlung [225, 313]. Studien zum Eliminationsverhalten von Pharmaka in Belebtschlamm zeigten, dass die Sorption an den Schlamm bereits 15 Minuten nach Zugabe der Substanzen abgeschlossen war, während der Primärabbau bei weitem langsamer erfolgte. Die Abbauraten waren stark substanzabhängig; so konnte Coffein nach 5 Stunden, Pentoxifyllin nach 20 Stunden nicht mehr nachgewiesen werden [225]. Nach Meinung anderer Forscher stellt die Sorption zwar den wichtigsten Eliminationsmechanismus für unpolare Substanzen dar, spielt aber keine Rolle bei der Elimination der überwiegend polaren Arzneimittel [313]. Neben der Substanzspezifität zeigen die Eliminationsraten Abhängigkeiten von der Art des Abwasserreinigungsprozesses, so lagen bei einer Studie die Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf des Belebtschlammverfahrens signifikant niedriger als im Ablauf eines Biofilters [214]. Beim Vergleich von Membranbioreaktoren und konventioneller Belegung zeigten die beiden Systeme für die untersuchten Wirkstoffe Ibuprofen, Bezafibrat, Carbamazepin, Iopromid und drei Antibiotika ähnliche Eliminationsraten, nur Diclofenac wurde im Belebungsverfahren besser eliminiert [176]. Membranbelebungsanlagen zeigen eine höhere Elimination für lipophile Verbindungen, die an Schwebstoffen adsorbieren, da im Vergleich zum Nachklärbecken eine bessere Partikelabscheidung stattfindet [176]. Bei Untersuchungen mit Modellkläranlagen zeigte sich, dass die Verweilzeit des Schlammes einen Einfluss auf die Elimination verschiedener Arzneimittel hat [176, 297, 314]. Substanzen wie beispiels-

weise Carbamazepin passieren die Anlage ohne Veränderung, auch wenn das Schlammalter deutlich erhöht wird, während eine geringfügige Erhöhung des Schlammalters zu einer nahezu vollständigen Elimination von Bezafibrat und Ibuprofen führte^[297, 314]. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen an kommunalen Kläranlagen bestätigt^[220, 297, 315-317], während für Diclofenac unterschiedliche Ergebnisse zur Abhängigkeit der Elimination vom Schlammalter vorliegen^[176, 297, 314]. Dabei zeigte sich zudem, dass nachgeschaltete Reinigungsstufen wie z.B. Schönungsteiche und Kiesfilter die Konzentrationen der Verbindungen weiter reduzieren, die bereits im biologischen Prozess einer Elimination unterlagen, während die Konzentrationen der Substanzen, die den Klärprozess unverändert passieren, nur verdünnt wurden^[297]. Untersuchungen zum Verhalten von Sulfonamiden bei der Pulveraktivkohlebehandlung von tertiärem Ablauf zeigen, dass in komplexer Matrix Konkurrenzphänomene bei der Adsorption auftreten^[318]. Die Adsorptionskapazität für die untersuchten Sulfonamide reduzierte sich in Gegenwart von DOC durch Verdrängungsreaktionen bzw. konkurrierende Adsorption. Die Eliminationsleistung der Aktivkohle verbesserte sich bei vorgeschalteter Ultrafiltration. Laborversuche zur Adsorption von Arzneimitteln an Aktivkohle bestätigen den Einfluss von Begleitsubstanzen auf die Adsorption, lassen aber auch die Einflussnahme anderer Faktoren wie Vorbelastung der Aktivkohle erkennen^[319, 320]. Nach Einsatz von Membrantechniken wie Umkehrosmose und Nanofiltration konnten Analgetika wie Ibuprofen und Naproxen, der Lipidsenker Gemfibrozil, aber auch die Antiepileptika Primidon und Carbamazepin nicht mehr im Ablauf detektiert werden^[316, 317]. In Laborversuchen zur Entfernung von Röntgenkontrastmitteln mittels Nanofiltration und Umkehrosmose erwies sich die Umkehrosmose als weniger geeignet^[321]. Mit den getesteten Nanofiltrationsmembranen wurde ein Rückhalt von bis zu 99,9 % für Einzelverbindungen erreicht, bei Substanzgemischen erniedrigte sich der Rückhalt jedoch^[321]. Bei diesen Untersuchungen wurden allerdings sehr hohe Anfangskonzentrationen der zu eliminierenden Substanz (> 1 g/l) eingesetzt; dies ist bei der Beurteilung des Rückhaltevermögens der Membran unbedingt zu berücksichtigen, da ein Rückhalt von maximal 99,9 % bedeutet, dass immerhin noch 1 mg/l Röntgenkontrastmittel im Permeat enthalten ist. Die weitergehende Abwasserbehandlung mit Ozon führt zu einer zusätzlichen Reduzierung der Arzneimittelkonzentrationen, so dass diese teilweise nicht mehr im Ablauf detektiert werden können^[62, 322], lediglich Röntgenkontrastmittel zeigen auch bei Ozonkonzentrationen

von 15 mg/l noch geringe Eliminationsraten^[322]. Experimente zur photochemischen Oxidation von Röntgenkontrastmitteln mittels Wasserstoffperoxid in Krankenhausabwässern belegen, dass eine komplette Entfernung des organisch gebundenen Iods und eine partielle Mineralisation möglich ist^[323]. Die Kombination von Ozon mit Wasserstoffperoxid führte zu einem vollständigen Abbau von Diclofenac und zu einer 50 %igen Elimination von Ibuprofen und Clofibrinsäure^[62]. In den Laborversuchen wurde zudem der Einfluss von organischen Begleitstoffen auf den Abbau der Verbindungen deutlich. Als kritische Größe erwies sich die DOC-Konzentration, ein nahezu quantitativer Abbau der drei Modellsubstanzen Clofibrinsäure, Diclofenac und Ibuprofen wurde nur erreicht, wenn die Ozonkonzentration die des DOC überstieg^[62]. Ein schneller Abbau wurde auch bei der Behandlung von Carbamazepin mit Ozon beobachtet, wobei eine vollständige Elimination erst nach mehreren Stunden erreicht wurde^[324, 325]. Untersuchungen an den Pharmaka 2-Methylthio-5-methyl-1,2,4-thiodiazol (MMTD-Me) und 5-Methyl-1,3,4-thiodiazol (MMTD) zeigen ebenfalls die unterschiedliche Selektivität der einzelnen Oxidationsverfahren^[326]. Diese zwei Arzneimittelwirkstoffe waren mit Wasserstoffperoxid nicht abbaubar, die UV-Behandlung führte zu einem nicht mehr weiter abbaubaren gemeinsamen Endprodukt und erst die Kombination von UV und Wasserstoffperoxid führte nach 10- bis 20-minütiger Behandlung zu einem vollständigen Abbau der Substanzen^[326].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Elimination von pharmazeutischen Wirkstoffen zum einen von den substanzspezifischen Eigenschaften abhängt, aber auch vom Abwasserprozess. Der Einfluss äußerer Faktoren wie pH, Temperatur oder Niederschlag und die Art der Begleitstoffe spielen ebenfalls eine wichtige Rolle für die Eliminationseffizienz. Längere Verweilzeiten in biologischen Stufen führen zur Adaptation der Mikroorganismen bzw. zur Vermehrung von sogenannten Spezialisten und infolge teilweise zu einem erhöhten biologischen Abbau von Arzneimitteln. Sorptive Prozesse in den einzelnen Verfahrensschritten sind für die Elimination der Pharmaka wesentlich.

Deponien als Eintragspfad

Die Mülldeponie kann aufgrund der noch bis ins Jahr 2005 möglichen Ablagerung von unbehandeltem Hausmüll zur Eintragsquelle für Arzneimitteln in die aquatische Umwelt gezählt werden. Zum einen kann dies durch das Sickerwasser und die aufnehmende Kläranlage geschehen, bei undichter Deponiebasisabdichtung auch durch

Infiltration des Sickerwassers in den Grundwasserleiter sowie über den Oberflächenabfluss in angrenzende Schönungsteiche. Welche pharmazeutischen Verbindungen über die Deponie in die Umwelt eingetragen werden, ist dabei grundlegend zunächst von der Zusammensetzung des deponierten Abfalls abhängig. Studien über den Verbleib von Altmedikamenten wurden zwar nahezu ausschließlich aus ökonomischen Gründen erstellt, geben aber auch Auskunft über die häufigsten Indikationsgruppen im Müll und somit über das zu erwartende Substanzspektrum im Sickerwasser. Bei allen verfügbaren Studien, die im Laufe der letzten Jahre dazu erstellt wurden, waren Analgetika/Antirheumatika, Magen-Darm-Mittel, Dermatika sowie Antitussiva/Expektorantia unter den häufigsten Indikationsgruppen im Medikamentenmüll (siehe Tabelle 9). Altarzneimittel aus den genannten Indikationsgruppen dürften deshalb auch im Sickerwasser vorzufinden sein. Da in Deponiekörpern aber Abbauvorgänge stattfinden, und zwar sowohl aerobe (in Bereichen frisch eingebauten Abfalls) als auch anaerobe (in älteren Deponieabschnitten), beeinflusst die Abbaubarkeit das Substanzspektrum im Sickerwasser wesentlich. Daneben ist jedoch die Sorptionstendenz der Verbindungen an das Deponiegut oder an Huminstoffe ebenfalls ein wichtiger Faktor.

Untersuchungen zum Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Deponiesickerwässern sind nicht zuletzt aufgrund der analytisch schwierigen und komplexen Matrix selten. Der Forschungsschwerpunkt der meisten Studien liegt bisher auf der möglichen direkten Kontamination von Grundwasser durch Deponiegut bei ungenügender Basisabdichtung. Im Grundwasserstrom unterhalb von Deponien wurden Arzneimittelwirkstoffe im $\mu\text{g/l}$ -Bereich nachgewiesen. In Florida wurde in einem Grundwasserbrunnen, der sich in Deponienähe befindet, das Sedativum Pentobarbital in Konzentrationen von $1 \mu\text{g/l}$ gefunden^[247]. Bei Untersuchungen von Grundwasser im Abstrom einer stillgelegten deutschen Deponie traten Clofibrinsäure und Carbamazepin mit maximalen Konzentrationen von $1,3 \mu\text{g/l}$ bzw. $2,1 \mu\text{g/l}$ auf; in geringeren Konzentrationen wurden die Schmerzmittel Ibuprofen und Diclofenac, sowie der Lipidsenker Gemfibrozil und der Arzneiwirkstoff Phenacetin detektiert^[205]. Die meisten Deponiesickerwasserfahnen im Grundwasser überschreiten die Weite der Deponie nicht. Untersuchungen von Grundwasserproben in verschiedenen Abständen einer Deponie bestätigen die begrenzte Ausbreitung der Sickerwasserfahne im Grundwasseraquifer. In einer Entfernung von 150 m stromabwärts konnten keine Arzneimittel mehr nachgewiesen werden, während in einem Abstand von 115 m

Propyphenazon in Konzentrationen von 70 µg/l nachgewiesen wurde. Die Konzentrationen der anderen untersuchten Verbindungen, zu denen Sulfonamid-derivate und 5,5-Diallylbarbitursäure gehören, lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Als Grund für die Konzentrationsabnahme, die hauptsächlich in der methanogenen, sulfat- und eisenreduzierenden Zone stattfindet, wurde mikrobieller Abbau angenommen, obwohl dies nicht durch den Nachweis von Abbauprodukten bestätigt werden konnte^[244]. Die hohe Mobilität und Persistenz von Propyphenazon wurde auch durch Untersuchungen, die an einer kroatischen Deponie durchgeführt wurden, bestätigt^[246].

Die Konzentrationen von Pharmaka in Sickerwässern von bisher untersuchten Deponien lagen überwiegend im mittleren µg/l-Bereich und damit teilweise über den im Abwasser von Kläranlagenzuläufen gefundenen Konzentrationen. Mit den höchsten Gehalten waren Ibuprofen (0,7 – 150 µg/l) und Clofibrinsäure (< 0,01 – 141 µg/l) in den Sickerwässern vertreten^[199, 200, 205, 327-331]. Ebenfalls auffällige Verbindungen sind das Insektenrepellent Diethyltoluolamid, die Analgetika Diclofenac, Phenazon und Propyphenazon sowie das Antiepileptikum Carbamazepin. So lagen die Konzentrationen von Carbamazepin zwischen 0,8 µg/l und 8,6 µg/l. Propyphenazon und Phenazon traten mit einer maximalen Konzentration von 17 µg/l bzw. 13 µg/l auf, Diclofenac lag im Bereich von < 0,01 µg/l und 23 µg/l^[199, 200, 205, 327-331]. Antibiotika und Chemotherapeutika waren im Sickerwasser bisher nicht nachzuweisen. Einen Einfluss auf die Konzentrationen im Sickerwasser haben Niederschläge, die zu größeren Sickerwassermengen und damit zur Verdünnung führen. Der Vergleich von Arzneimittelfunden in Sickerwässern aus verschiedenen Untersuchungen ist deshalb nicht ohne weiteres möglich bzw. sinnvoll. Das Deponiealter spielt ebenfalls eine Rolle, da es die Art und Zusammensetzung der abgelagerten Abfälle und die Deponiephase beeinflusst. Letztere beeinflusst den Abbau der Verbindungen, aber auch ihre mögliche Sorption an Huminstoffe^[199, 327]. Durch eine separate Behandlung der Sickerwässer, wie sie auf modernen Deponien üblich ist, verringerten sich die Arzneimittelgehalte, wobei sich die Aktivkohlebehandlung im Vergleich zur Umkehrosmose als effizienter herausstellte^[205, 327].

3.1.4.3 Ökotoxikologische Aspekte

Im Rahmen dieses Kapitels soll nicht auf die mit der Risikobewertung von Chemikalien verbundenen Probleme, die sich beispielsweise in der Frage nach den richtigen Testorganismen äußern oder durch die Unterschiede zwischen Umweltkonzentrationen und den in den Testsystemen eingesetzten Konzentrationen zustande kommen, eingegangen werden. Es soll hier nur kurz auf die mögliche ökotoxikologische Relevanz von Arzneimitteln eingegangen werden.

Die Bewertung ökotoxikologischer Wirkungen im Rahmen des Zulassungsverfahrens neuer Arzneiwirkstoffe erfolgt anhand von Leitfäden der europäischen Arzneimittelagentur (EMA)^[332]. Der aktuelle Entwurf des Leitfadens (CPMP/SWP/4447/00 draft) enthält ein zweiphasiges Bewertungskonzept: zunächst erfolgt die grobe Abschätzung der möglichen Arzneimittelkonzentration im betreffenden Umweltkompartiment (1. Phase), bei Überschreitung eines Konzentrationsschwellenwerts schließt sich eine weitergehende, zweistufige Umweltbewertung an (2. Phase). Ausnahmen bestehen bei Substanzen mit begründetem Verdacht auf ökotoxische Wirkungen (z.B. Hormone), hier ist immer die weitergehende Umweltbewertung durchzuführen. Die in Phase 1 abzuschätzende Umweltkonzentration wird z.B. für das Umweltkompartiment Oberflächenwasser aus der verabreichten Arzneimitteldosis, der durchschnittlich pro Einwohner und Tag anfallenden Abwassermenge und der Annahme, dass 1 % der Bevölkerung das Medikament einnehmen und dieses zu 100 % unverändert ausgeschieden wird, berechnet. Überschreitet die so ermittelte Konzentration (PEC: **p**redicted **e**nvironmental **c**oncentration; abgeschätzte in der Umwelt erwartete Konzentration) den Schwellenwert von 10 ng/l für Oberflächengewässer, so wird in der ersten Stufe der zweiten Phase eine verfeinerte Expositionsabschätzung vorgenommen, bei der unter anderem auch das Umweltverhalten des Arzneistoffes und seine Elimination in der Kläranlage berücksichtigt wird. Anhand von ökotoxikologischen Daten wird für den Wirkstoff eine Konzentration berechnet, unterhalb derer keine Schadefekte auf aquatische Organismen zu erwarten sind (PNEC: **p**redicted **n**o **e**ffect **c**oncentration). Der PNEC-Wert ergibt sich durch Division des niedrigsten bekannten akuten und/oder chronischen ökotoxikologischen Wertes (EC_{50}^1 , LC_{50}^2 , $NOEC^3$) durch sogenannte Unsicherheits-

¹ EC_{50} : Effektive Konzentration bei der 50 % eines Kollektivs von Organismen eine Reaktion auf die Prüfsubstanz zeigen.

faktoren. Bei einem Verhältnis von PEC zu PNEC > 1 ist mit einem Umweltrisiko zu rechnen, weitergehende Prüfungen schließen sich an.

Basierend auf diesem Leitfaden wurden in einer Studie das von Humanarzneimitteln und Desinfektionsmitteln ausgehende Umweltrisiko für Brandenburgische Oberflächengewässer ermittelt^[333]. Unter den Wirkstoffen mit hoher Umweltrelevanz befindet sich das Antibiotikum Ciprofloxacin-HCl, das eine nachgewiesene schlechte Abbaubarkeit^[334] und eine hohe Bakterientoxizität^[335] aufweist. Zu den Stoffen mit Umweltrelevanz gehört neben dem Antidiabetikum Metformin-HCl und dem Antibiotikum Clarithromycin auch der Lipidsenker Clofibrinsäure. Für die in Kläranlagen nur geringfügig eliminierte persistente Verbindung Clofibrinsäure erwiesen sich Daphnien als die empfindlichsten Organismen in der aquatischen Umwelt (NOEC Reproduktion 0,01 mg/l)^[201]. Neuere Untersuchungen zur Ökotoxikologie von Arzneimitteln zeigen, dass sich die Daphnientoxizität von Carbamazepin in Gegenwart des Lipidsenkers erhöht^[336]. Auch bei Diclofenac und Ibuprofen konnte eine Addition der Einzeleffekte in Daphnien- und Algentests (Endpunkte Immobilisation bzw. Wachstum) festgestellt werden^[336]. Im Daphnien-Reproduktionstest zeigten die drei Betablocker Atenolol, Metoprololtartrat und Propranololhydrochlorid eine höhere Mischungstoxizität als anhand der Einzelkonzentrationen zu erwarten war^[337]. Es konnten auch dann starke Effekte beobachtet werden, wenn sämtliche Mischungskomponenten unterhalb der NOEC eingesetzt wurden^[338]. Dies verdeutlicht die Schwierigkeit, Aussagen über mögliche Wirkungen und Wirkungsverstärkungen des Gesamtcocktails zu treffen. Je nach Studie ergeben sich andere Aussagen für die Umweltrelevanz von Pharmaka. So wurde in einer Studie Carbamazepin keine Umweltrelevanz zugeschrieben^[274], während in einer anderen Studie zum ökotoxikologischen Einfluss von Arzneimitteln Carbamazepin ein Risikopotential für das Wasserkompartiment zugesprochen wird^[339]. Im Zusammenhang mit Carbamazepin wird ebenfalls eine endokrine Aktivität diskutiert^[340, 341]. Fische^[342, 343], die Diclofenac-Konzentrationen $\geq 1 \mu\text{g/l}$ ausgesetzt waren, zeigten Leber- und Nierenschäden. Die nierenschädigende Wirkung von Diclofenac führt auch zu der derzeit beobachteten Reduzierung der Geierpopulationen in Indien^[344, 345]. Im Zusammenhang mit Antibiotika wird vor allem die Ausbildung von Antibiotikaresistenzen diskutiert. Durch

² LC₅₀: Letale Konzentration bei der 50 % eines Kollektivs von Organismen sterben.

³ NOEC: no observed effect concentration; Konzentration bei der trotz Vorkommen des potentiell giftigen Stoffes keine Schädigung auftritt.

Antibiotika werden Mikroorganismen in ihrem Wachstum gehemmt oder sogar abgetötet. Bakterien, die resistent gegen diese Verbindungen sind, erhalten einen Selektionsvorteil. Die Artenzusammensetzung der Biozönose ändert sich also. Auftretende Resistenzen pathogener Keime lassen einen kausalen Zusammenhang zu Umweltexpositionen vermuten. Im umweltrelevanten Konzentrationsbereich von ≤ 50 mg/kg Boden konnten keine Auswirkungen der untersuchten Tetracycline auf die Bodenorganismen festgestellt werden^[346]. Erst bei Konzentrationen von 500 mg/kg Boden wurden geringfügige Veränderungen in Funktion und Zusammensetzung der mikrobiellen Biozönose erfasst^[346], eine Resistenzbildung konnte nicht beobachtet werden^[347]. Zytostatika, die bei der Tumorthherapie eingesetzt werden, besitzen häufig kanzerogene, mutagene und fötotoxische Wirkung^[191, 348-350] und können dadurch die Zusammensetzung der Biozönose⁴ beeinflussen. Zudem erweisen sich die Zytostatika in Abbautests^[29, 249, 303, 349] als biologisch nicht abbaubar, deshalb sollte ihr Eintrag in die Umwelt vermieden werden.

Für die meisten Medikamente ist eine Abschätzung des von ihnen ausgehenden Umweltrisikos aufgrund mangelnder Datenlage nur schwer möglich, insbesondere Daten zur chronischen Toxizität von Arzneimitteln fehlen^[274]. Die Persistenz einer Verbindung und ihr Bioakkumulationspotential sind neben ihrer biologischen Abbaubarkeit und ihrer chronischen und/oder toxikologischen Wirkung auf aquatische und terrestrische Organismen sowie der im jeweiligen Umweltkompartiment vorzufindenden Konzentrationen wichtige Kriterien für die Risikoabschätzung^[351]. Für eine umfassende Risikoabschätzung sind neben den Ausgangssubstanzen unbedingt auch die durch mikrobielle oder chemische Um-/Abbaureaktionen entstehenden Verbindungen zu berücksichtigen.

3.2 Kommunale Abwasserbehandlung

In der Bundesrepublik Deutschland sind über 95 % der Haushalte an kommunale Kläranlagen angeschlossen^[352]. Es fallen jährlich ca. 4 Mrd. m³ kommunales Abwasser an, das hauptsächlich biologisch gereinigt wird. Häusliches Schmutzwasser zeichnet sich im Gegensatz zu Industrieabwässern durch eine sehr große Diversität der Schmutzstoffe aus. Nach DIN 4045 ist Abwasser „durch Gebrauch verändertes abfließendes Wasser und jedes in die Kanalisation gelangendes

⁴ Biozönose: Lebensgemeinschaft der Organismen; Summe der in einem Lebensraum agierenden Populationen.

Wasser“. Ziel der Abwasserbehandlung besteht in der Elimination umweltbelastender organischer bzw. anorganischer Inhaltstoffe des Abwassers und damit im Schutz der Gewässer, um die verschiedenen Nutzungen (z.B. Trinkwasser-, Brauchwasser-versorgung oder Erholungsfunktion) sowie einen intakten Naturhaushalt zu gewährleisten. In Deutschland besitzt der Hauptteil der kommunalen Kläranlagen drei Reinigungsstufen. In der ersten Reinigungsstufe, der sogenannten Vorklärung, erfolgt die mechanische Abtrennung der im Kläranlagenzulauf enthaltenen partikulären Stoffe mit Hilfe von Rechen/Sieben, Sandfang und Vorklärbecken^[352, 353]. Das vorgeklärte Abwasser wird der biologischen Stufe zugeführt, in der die gelösten organischen Schmutzstoffe mit Hilfe von Mikroorganismen in anorganische Endprodukte (Kohlendioxid, Wasser, Nitrat, Sulfat usw.) und Biomasse umgewandelt werden. Im Nachklärbecken erfolgt die Abtrennung der Biomasse vom gereinigten Abwasser. Die als Primär- bzw. Sekundärschlamm abgetrennten Feststoffe werden der Schlammbehandlung zugeführt. Bei der weitergehenden Abwasserbehandlung (dritte Reinigungsstufe), die eine Erweiterung der biologischen Verfahren darstellt, geht es um die Elimination der zur Gewässereutrophierung beitragenden Nährstoffe Stickstoff und Phosphor. Die weitergehende Stickstoffelimination umfasst die Teilschritte Nitrifikation, d.h. die mikrobielle Umwandlung von Ammonium über Nitrit zu Nitrat, und die Denitrifikation, bei der das aus dem Nitrifikationsschritt stammende Nitrat unter anoxischen Bedingungen zu gasförmigem Stickstoff reduziert wird. Die zusätzliche Elimination von Phosphor kann biologisch (Anreicherung in der Biomasse) oder durch chemische Fällung erfolgen^[352, 353]. In Baden-Württemberg überwiegt bei Kläranlagen größer 10 000 EW das Belebungsverfahren als biologische Stufe. Insgesamt sind nur 4 % der Kläranlagen in Baden-Württemberg mit dem Tropfkörperverfahren ausgestattet^[354].

Die einzelnen Reinigungsstufen werden in den nachfolgenden Kapiteln kurz beschrieben. Dabei wird insbesondere auf die Gegebenheiten am Lehr- und Forschungsklärwerk der Universität Stuttgart (LFKW), an dem die Untersuchungen zum Verhalten organischer Spurenstoffe während des Klärprozesses durchgeführt werden, eingegangen.

Die Abwasserreinigung beruht prinzipiell auf den zwei Eliminationsmechanismen *Separation* und *Abbau*. Unter *Abbau* versteht man die meist über definierte Zwischenprodukte verlaufende Zerlegung von komplexen Molekülen zu kleineren Einheiten. Die Substanzen können vollständig zu Kohlendioxid und Wasser

(Mineralisierung) oder zu stabilen, nicht weiter abbaubaren Verbindungen (Transformation) zerlegt werden. Prinzipiell kann der Abbau chemisch, photolytisch oder mikrobiell erfolgen. Rein chemische Abbaureaktionen sind in der Kläranlage von untergeordneter Bedeutung, mikrobielle Prozesse überwiegen. Abgesehen von den individuellen Stoffeigenschaften und den abiotischen Milieubedingungen (pH, Temperatur) ist die Verfügbarkeit einer Substanz für den Abbau entscheidend. Die Zusammensetzung der Mikroorganismenbiozönose im biologischen Behandlungsschritt beeinflusst das Spektrum der abbaubaren Verbindungen (Festbettverfahren ↔ Systeme mit suspendierter Biomasse). Eine Spezialisierung der Mikroorganismen kann durch eine Beckentrennung, zum Teil auch durch die Verlängerung der Aufenthaltszeit herbeigeführt werden^[352, 353]. Der Eliminationsmechanismus Separation beinhaltet die Prozesse Volatilisierung und Sorption. Der Stoffübergang in die Atmosphäre entspricht einer Gleichgewichtseinstellung zwischen der Wasser- und der Gasphase und hängt zum einen von den stoffspezifischen Eigenschaften, zum anderen von der Zusammensetzung des Abwassers und betriebstechnischen Parametern ab. Die Sorption, also die chemische oder physikalische Bindung von Substanzen an Feststoffe, erfordert eine effektive Partikelabtrennung, um die Verbindungen aus dem Wasser zu entfernen. Die Sorption stellt aber, was die Elimination aus der Umwelt betrifft, wie die Volatilisierung nur eine Verlagerung des Problems dar, die sorbierten Verbindungen können z.B. durch die landwirtschaftliche Ausbringung von Klärschlamm in die Umwelt gelangen.

3.2.1 Mechanische Reinigung

In der mechanischen Reinigung erfolgt eine rein physikalische Behandlung des Zulaufs. Rechen und Siebe dienen der Entnahme von Feststoffen aus dem Abwasserstrom. Der Anfall an Rechen- bzw. Siebgut ist abhängig von der Durchgangswerte der Rechenanlage. Bei Grob- und Feinrechen können längliche Gegenstände und Fasern wegen der parallel durchströmten Spaltöffnungen hindurchgeschwemmt werden. Mit Sieben, die entweder aus engen Maschen oder quer zum Abwasserstrom angeordneten Schlitzten bestehen, ist der Rückhalt von Feststoffen beliebig erhöhbar. Grundsätzlich gilt: je feiner der Rechen bzw. das Sieb, desto höher ist die Menge, der Wassergehalt und der Anteil an organischen Stoffen der anfallenden Rückstände, und damit werden die weiteren Behandlungsschritte (Entwässerung, Kompostierung, Verbrennung, Ablagerung) aufwendiger^[355]. Ökologische

und ökonomische Gründe machen eine Rechengutbehandlung vor der Entsorgung erforderlich, um den Wasseranteil und damit das Volumen zu verringern. Das dabei anfallende Presswasser wird dem Klärprozess wieder zugeführt.

Im anschließenden Sandfang wird körniges, mineralisches Material (insbesondere Sand) aus dem Abwasserstrom entfernt. Dabei sollte das Sandfanggut möglichst frei von organischem Material sein, da dieses bei der Sandentnahme und Lagerung zur Geruchsbelästigung und Fliegenplage führen kann^[356]. Zum anderen ist ein hoher organischer Anteil auch bei der möglichen Verwendung des Sandes im Tiefbau oder bei der Deponierung störend bzw. aus rechtlichen Gründen nicht erlaubt. Der belüftete Sandfang weist den besten Sandabscheidegrad auf, die Belüftung unterstützt die Trennung von leichteren organischen Schmutzstoffen, die in Schwebelagern bleiben, und schwereren mineralischen Bestandteilen, die sich absetzen^[356]. Beim Sandfanggut handelt es sich um ein heterogenes Stoffgemisch mit einem Feststoffanteil von ca. 40 % und einem organischen Anteil von 10 – 50 %^[357]. Zur weiteren Abtrennung dieser organischen Bestandteile von der mineralischen Fraktion dienen Klassieranlagen oder Sandwaschanlagen. Der abgetrennte Sand muss anschließend entwässert werden. Das bei der Entwässerung bzw. im Sandklassierer anfallende Wasser wird ebenso wie das Waschwasser aus der Sandwaschanlage in den Klärprozess zurückgeführt. Nach Passage des Sandfangs werden im Vorklärbecken kleinere Sink- und Schwebstoffe aus dem Rohabwasser abgeschieden und der abgeschiedene Schlamm (Primärschlamm) wird voreingedickt^[352].

3.2.2 Biologische Reinigung

Das Reinigungsziel der biologischen Stufe umfasst in erster Linie die möglichst vollständige Entfernung organischer gelöster Schmutzstoffe, darüber hinaus die Elimination von Stickstoffverbindungen durch Nitrifikation und Denitrifikation sowie die Phosphat-Elimination^[355, 356]. Die biologische Abwasserreinigung beruht auf mikrobiologischen Vorgängen, d.h. auf der Aufnahme und Umwandlung von Abwasserinhaltsstoffen durch Mikroorganismen. Diese benötigen das Substrat zur Deckung ihres Energiebedarfs und als Baustoffe für körpereigene Substanzen. Aus technischer Sicht steht dabei nicht ein hoher Biomassezuwachs im Vordergrund, sondern ein möglichst schneller Substratumsatz^[352, 355]. Der Abwasserzusammensetzung kommt eine große Bedeutung zu; fehlt ein Nährstoff, so unterbleibt die

Elimination anderer Abwasserinhaltsstoffe. Für die Abbauleistung der Mikroorganismen ist also immer der im Minimum vorhandene Nährstoff limitierend^[355].

Der in der biologischen Stufe einer Kläranlage ablaufende Prozess lässt sich systematisch in vier Teilabschnitte untergliedern^[353, 356]:

Zunächst muss als erster Schritt der Transport der Nährstoffe und Energieträger in die Nähe der Zellen erfolgen, und die Biomasse ist zudem mit Sauerstoff zu versorgen. Dieser Kontakt zwischen Mikroorganismen und Substrat erfolgt aufgrund von Turbulenz und Diffusion. Im Belebungsverfahren, bei dem die Bakterien als Schlammflocken vorliegen, kommt der Transport in das Flockeninnere hinzu. Anschließend erfolgt die Anlagerung des Substrats an die Mikroorganismenoberfläche. Auf diese Weise können hier adsorbierbare Stoffe, auch wenn sie nicht direkt biologisch abbaubar sind, aus dem Abwasser entfernt werden. Nach dieser Anlagerung an die Zelloberfläche erfolgt der Transport der Stoffe entweder durch Osmose oder durch spezielle Membrantransportsysteme in das Zellinnere, wo sie zur Energiegewinnung oder zum Aufbau neuer Zellsubstanz genutzt werden. Als letzter Schritt erfolgt die Abtrennung der Bakterienmasse aus dem wässrigen Milieu. Diese Feststoffabtrennung beeinflusst den Gesamtumsatz, deshalb ist diese bei der Verbesserung der Reinigungsleistung – insbesondere beim Belebungsverfahren – entscheidend.

Am Abbau der Abwasserinhaltsstoffe sind stoffwechselphysiologisch unterschiedliche Mikroorganismen beteiligt, die zum Teil unterschiedliche Ansprüche an Umweltbedingungen wie pH, Temperatur usw. haben. Über die Abwasserzusammensetzung, d.h. dem Angebot an Abwasserinhaltsstoffen findet eine Selektion von Mikroorganismen statt^[352, 358]. Neben der Abwasserzusammensetzung haben auch Betriebsbedingungen bzw. Verfahrensweisen einen Einfluss auf die mikrobielle Artenzusammensetzung. Das stoffwechselphysiologische Verhalten der Mikroorganismen hat einen Einfluss auf die Reinigungsleistung bzw. auf das Spektrum der abgebauten Stoffe^[352, 358]. Neben einer hohen Populationsdichte sollten die Organismen aber auch bestimmte morphologische Voraussetzungen erfüllen. So ist z.B. die Fähigkeit zur Flockenbildung wegen anschließender Trennung von Abwasser und Schlamm im Belebungsbecken sehr wichtig^[355]. Im Tropfkörper dagegen ist eine intensive Schleimbildung für die feste Anheftung des Biofilms auf dem Trägermaterial erforderlich^[355].

Prinzipiell ist eine Einteilung der biologischen Verfahren in anaerobe und aerobe Betriebsweise möglich^[356]. Anaerobe Verfahren werden vorrangig bei der Teilreinigung von hochbelasteten Wässern bzw. bei der Schlammstabilisierung eingesetzt^[356]. Bei den aeroben Reinigungsprozessen wird zwischen Systemen mit suspendierter Biomasse (Belebungsverfahren) und den Festbettverfahren (sessile Mikroorganismen) unterschieden^[356].

3.2.2.1 Konventionelles Belebungsverfahren

Das Belebungsverfahren erfordert eine gute Durchmischung des Abwasser-Belebtschlamm-Gemisches und eine ausreichende Sauerstoffversorgung. Die für den Reinigungsprozess erforderliche Biomassekonzentration wird erreicht, indem man den belebten Schlamm im Nachklärbecken abtrennt und als sogenannten Rücklaufschlamm ins Belebungsbecken zurückführt^[358]. Ist der Biomassezuwachs höher als der erforderliche Rücklaufschlamm, so wird dieser als Überschussschlamm abgezogen und der Schlammbehandlung zugeführt. Wesentlicher Bestandteil des Belebungsverfahrens ist die sedimentative Nachklärung, da ihr Wirkungsgrad die Konzentration der Biomasse, die für den Abbau der Schmutzstoffe erforderlich ist, im Belebungsbecken begrenzt^[352, 358]. Die Verweilzeit im Belebungsbecken ist relativ kurz, deshalb werden hauptsächlich leicht abbaubare organische Verbindungen von den Mikroorganismen als Substrat verwertet. Für die Nitrifikation ist ein höheres Schlammalter erforderlich, da Nitrifikanten langsamer wachsen als die kohlenstoffabbauenden Mikroorganismen. Die Denitrifikation kann vor- oder nachgeschaltet sein oder simultan bzw. intermittierend erfolgen^[352, 358].

3.2.2.2 Oxidationsgraben

Der Oxidationsgraben stellt eine Verfahrensvariante des Belebungsverfahrens dar. Die Sauerstoffzufuhr wird durch Zu- und Abschalten des Belüftungssystems (z.B. Mammutrotor) geregelt. Im Oxidationsgraben erfolgt die Denitrifikation simultan. Sauerstoffhaltige Zonen, in denen die Nitrifikation stattfindet, und sauerstofffreie Zonen, die für die Denitrifikation erforderlich sind, wechseln sich räumlich und zeitlich ohne feste Trennung ab^[358]. Der Sauerstoffeintrag erfolgt an der Stelle mit dem niedrigsten Sauerstoffgehalt. Aufgrund des Wechsels von belüfteten und unbelüfteten Zonen kann im Oxidationsgraben bei ungenügender Belüftung eine erhöhte biologische Phosphorelimination stattfinden^[358]. Gleichzeitig mit der Abwasserreinigung erfolgt die simultane aerobe Schlammstabilisierung. Erforderlich

dazu ist ein hohes Schlammalter (≥ 25 Tage) bzw. geringe BSB₅-Schlammbelastungen. Der Oxidationsgraben erhält das Abwasser deshalb ohne Vorklärung^[358].

3.2.2.3 Tropfkörper

Der Tropfkörper wird von oben mit Abwasser beschickt (Verregnung/Verrieselung). Der Kontakt zwischen Biomasse und Abwasser erfolgt während des Durchtropfens des Abwassers durch das Füllmaterial^[358]. Die Belüftung erfolgt allein durch den sich aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen Außenluft und Innenluft des Tropfkörpers ausbildenden Luftstrom, also ohne weiteren Energieeinsatz^[358]. Die Verregnung des Abwassers über der Oberfläche und die ständige Erneuerung der Grenzfläche Wasser-Luft durch den Luftstrom ermöglichen die Strippung leichtflüchtiger Verbindungen. Um eine Verschlammung des Füllmaterials zu verhindern, muss die Oberflächenbeschickung so gewählt werden, dass eine ausreichende Spülkraft entsteht. Die Oberflächenbeschickung bestimmt auch die Kontaktzeit zwischen Substrat und biologischem Rasen und damit die Eliminationsraten bzw. die Ablaufkonzentrationen^[358]. Um eine gleichmäßige Verteilung der Schmutzstoffe über die ganze Tropfkörpertiefe und damit ein gleichmäßigeres Mikroorganismenwachstum zu erreichen, sind Stoßbelastungen zu vermeiden. Eine Vergleichmäßigung der Zulaufbelastung kann durch Rückpumpen von gereinigtem Abwasser erfolgen^[358]. Durch eine ausreichend dimensionierte Vorklärung oder durch ein vorgeschaltetes Ausgleichsbecken kann ebenfalls die Beaufschlagung des Tropfkörpers mit ungedämpften Konzentrationsspitzen bzw. ein Nährstoffmangel vermieden werden.

3.2.2.4 Rotationstauchkörper

Bei Rotationstauchkörpern, die als Walzen teilweise in eine vom Abwasser durchflossene Wanne tauchen und sich langsam drehen, wird der biologische Rasen während der Drehung abwechselnd dem Abwasser und der Luft ausgesetzt^[358]. Die Auftauchphase dient der Aufnahme des für Oxidationsprozesse und für die Aufrechterhaltung aerober Verhältnisse in der Wanne notwendigen Sauerstoffs aus der Umgebungsluft. Der Sauerstoff dringt dann in die tieferen Schichten des Bewuchses vor aufgrund des Konzentrationsgefälles^[358]. Beim Eintauchen diffundiert ein Teil des Sauerstoffes aufgrund des nun entgegengesetzten Konzentrationsgefälles in das Abwasser. Dadurch werden die dort suspendierten Mikroorganismen mit Sauerstoff versorgt. Während der Eintauchphase werden die Abwasserinhaltsstoffe auf-

genommen, die dann im Biofilm umgebaut, oxidiert oder auch nur sorbiert werden. Die Kaskadenanordnung der Rotationstauchkörper vermindert zum einen die Wirkung von Stoßbelastungen, zum anderen siedeln sich auf jeder Walze unterschiedlich an die Belastung angepasste Mikroorganismen an^[358]. Auf den ersten hochbelasteten Scheiben bildet sich eine Biozönose aus, die bevorzugt leicht abbaubare Stoffe verwertet, während auf den nachfolgenden Tauchkörpern die Umsetzung der schwer abbaubaren Substanzen erfolgt^[358]. Dort können sich auch Mikroorganismen mit einer langsamen Wachstumsrate, z.B. Nitrifikanten, ansiedeln.

3.2.3 Schlammbehandlung

Ziel der Schlammbehandlung ist zum einen die Schlammverringerng und zum anderen die Veränderung der Schlamminhaltsstoffe und Struktur, um die nachfolgende Verwertung oder Entsorgung zu ermöglichen^[352, 356]. Zunächst erfolgt eine Eindickung der Schlämme zur Verringerung des Flüssiganteils. Auf die Voreindickung folgt die biologische Schlammstabilisierung, die aerob oder anaerob erfolgen kann. In den meisten Fällen wird dabei das Verfahren der anaeroben Schlammfäulung eingesetzt. Der anaerobe Abbau verläuft über mehrere Stufen^[356], zunächst werden die hochmolekularen Verbindungen in niedermolekulare Bestandteile wie Aminosäuren, Monosacharide, Fettsäuren überführt. In der sauren Schlammfäulung werden diese Hydrolyseprodukte zu niederen Fettsäuren, Alkoholen, CO₂ und H₂ abgebaut. Da Methanbakterien nur Essigsäure, Ameisensäure, Methanol, Kohlendioxid und Wasserstoff als Substrat verwerten können, müssen die anderen Fettsäuren durch acetogene Bakterien umgewandelt werden. Die Ausfäulung des Klärschlamm erfolgt bei mesophilen Temperaturen, oftmals ist eine pH-Einstellung erforderlich, um günstige Milieubedingungen für die methanogenen Mikroorganismen zu schaffen^[355]. Als Endprodukt erhält man einen schwarzen ausgefäulten Schlamm, der leicht entwässerbar ist^[355]. Das im Nacheindicker anfallende Schlammwasser wird in den Klärprozess zurückgeführt^[352].

4 Experimenteller Teil

Zunächst wird eine tabellarische Übersicht über die für die Untersuchungen ausgewählten Arzneimittel und die synthetischen organischen Spurenstoffe, deren Verhalten während der Abwasserreinigung detaillierter untersucht wurde, gegeben. Für die Beurteilung des Verhaltens der organischen Spurenstoffe sollten möglichst viele verschiedene Verbindungen erfasst werden, während sich der erste Teil dieser Arbeit mit der alleinigen Bestimmung von Arzneimitteln befasst. Wegen der unterschiedlichen Matrices unterscheidet sich die methodische Vorgehensweise der beiden Teilbereiche, die im folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit getrennt dargestellt und wie folgt gegliedert werden:

- Teil I: Untersuchungen zu Arzneimitteln in der aquatischen Umwelt
- Teil II: Synthetische organische Spurenstoffe im Klärprozess

4.1 Auswahl der Substanzen

4.1.1 Teil I: Arzneimittel

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit, der sich mit der Relevanz der Arzneimittelwirkstoffe in den Umweltmedien Abwasser, Klärschlamm und Deponiesickerwasser sowie Filtratwasser aus der anaeroben Schlammstabilisierung befasst, wurde im Rahmen eines vom Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg geförderten Projektes „Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt“ durchgeführt. Dieses Projekt war in das bundesweite Untersuchungsprogramm „Arzneimittel in der Umwelt“ eingebettet, das vom Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) koordiniert wurde. Bei der Auswahl der zu analysierenden Verbindungen wurde deshalb der Vorschlag des BLAC-Arbeitskreises „Arzneimittel in der Umwelt – Untersuchungsprogramm“ berücksichtigt^[71]. Diese Liste wurde durch den BLAC-Arbeitskreis mehrfach überarbeitet und geändert, letztendlich wurden drei Gruppen von Stoffen gebildet. Gruppe A enthielt 21 pharmazeutische Wirkstoffe, die qualitätsgesichert* von allen an der Studie beteiligten Labors untersucht werden konnten (sog. „Pflichtumfang“), während in Gruppe B insgesamt 17 Verbindungen zusammengefasst waren, die zum Zeitpunkt der Untersuchung nur von wenigen Labors untersucht werden konnten. In Gruppe C wurden 41 Stoffe aus

* Als mindestens zu erreichende Bestimmungsgrenze wurde 0,05 µg/l festgelegt.

verschiedenen Einzeluntersuchungen aufgenommen, die parallel zum koordinierten Programm durchgeführt wurden. Als weitere Auswahlkriterien dienten die Verschreibungsmengen, die Detektionshäufigkeit in den Umweltmedien Abwasser, Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser sowie die analytische Zugänglichkeit. In Tabelle 10 sind die aus den einzelnen Gruppen ausgewählten Medikamente sowie die in dieser Arbeit über die BLAC-Auswahl hinaus zusätzlich aufgenommenen Arzneimittelwirkstoffe zusammengestellt.

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe

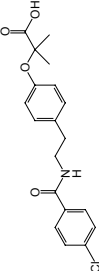
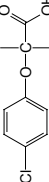
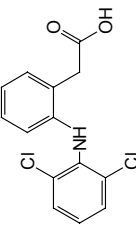
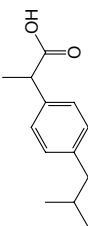
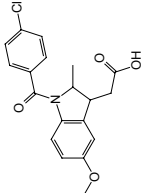
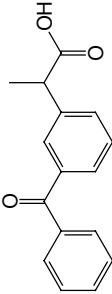
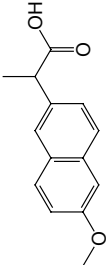
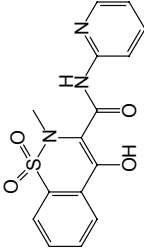
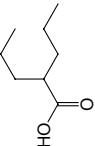
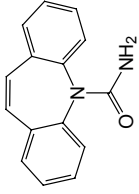
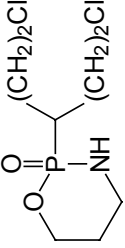
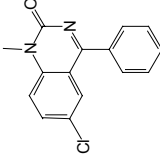
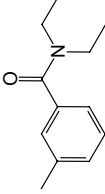
Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC- Gruppe	Indikations- gruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tagesdosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat 	A	Lipidsenker	33,48	400 – 600	50 % unverändert 25 % Glucuronid Hydroxybezafibrat	Löslichkeit: spärlich log K _{ow} 4,25 pK _s 3,29	OFG: < 10 – 3100 ng/l ^[201, 205, 207, 208, 210-212, 295] KAZu: 3,0- 7,9 µg/l ^[201, 205, 207, 212] KAAAb: < 0,25 – 4,6 µg/l ^[201, 205, 207, 212, 295]
	Clofibrinsäure 	A	Lipidsenker	0,002	500 – 2 000	> 90 % Glucuronid	Löslichkeit: 583 mg/l log K _{ow} 2,57 – 2,84 pK _s 3,18	OFG: 2 – 1750 ng/l ^[205, 207, 208, 210, 211, 215-218] KAZu: 0,86 – 14 µg/l ^[201, 205, 207] KAAAb: < 10 – 9,7 µg/l ^[201, 205, 208, 237, 265]
	Diclofenac 	A	Analgetika Antirheumatika Antiphlogistika	85,80	75 – 150	1 % unverändert geringfügige Glucuronidierung, hydrophile Metaboliten 40 % 4'-Hydroxydiclofenac, 5 – 10 % 5-Hydroxydiclofenac, 5 – 10 % 3'-Hydroxydiclofenac, 5 – 10 % 4',5-Dihydroxy- diclofenac	Löslichkeit: 2,37 mg/l log K _{ow} 4,02 – 4,51 pK _s 4,18	OFG: 15 – 1200 ng/l ^[205, 207, 208, 210, 211, 215, 218] KAZu: 1,6 – 2,2 µg/l ^[173, 201, 205, 207, 212] KAAAb: 0,4 – 6,2 µg/l ^[173, 201, 205, 207, 212, 219]
	Ibuprofen 	A	Antirheumatika Antiphlogistika	344,88	200 – 2 400	60 – 90 % metabolisiert, Ibuprofen-OH, Ibuprofen-COOH	Löslichkeit: 21 mg/l log K _{ow} 3,50 – 3,97 pK _s 4,41 bzw. 4,43	OFG: 6 – 530 ng/l ^[201, 205, 207, 210, 211, 218] KAZu: 3,7 – 13 µg/l ^[201, 205, 207, 216] KAAAb: 0,3 – 3,5 µg/l ^[201, 205, 207, 216]
	Indometacin 	A	Antirheumatika Antiphlogistika	3,72	50 – 200	15 % unverändert O-Demethylierung, Glucuronidierung, N-Deacylierung	Löslichkeit: 0,94 mg/l log K _{ow} 4,23 – 4,27 pK _s 4,17	OFG: 40 – 200 ng/l ^[201, 205, 207, 208, 210, 211, 218] KAZu: 0,2 – 0,82 µg/l ^[201, 205, 207, 216] KAAAb: 0,07 – 0,6 µg/l ^[201, 205, 207, 216, 220]

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe - Fortsetzung

Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC- Gruppe	Indikations- gruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tages- dosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Ketoprofen [22071-15-4] 	A	Antirheumatika Antiphlogistika	1,61	300 - 600	Löslichkeit: 51 mg/l log K _{ow} 3,00 – 3,12 pK _s 4,23	OFG: 120 – 210 ng/l ^[201, 205, 223, 224] KAZu: n.n. - 1,0 µg/l ^[201, 205, 207, 214] KAAB: 0,18 – 0,38 µg/l ^[201, 207, 214, 359]	
	Naproxen [22204-53-1] 	A	Antirheumatika Antiphlogistika	5,06	500 – 1 000	10 % unverändert, ca. 60 % als Glucuronidkonjugat, ca. 28 % 6-Oxy-desmethyl- naproxen	Löslichkeit: 15,9 mg/l log K _{ow} 3,10 – 3,18 pK _s 4,40	OFG: 27 – 850 ng/l ^[173, 205, 210, 212, 218, 223] KAZu: 1,2 – 1,3 µg/l ^[201, 205] KAAB: 0,30 – 0,80 µg/l ^[173, 201, 205, 207]
	Piroxicam [36322-90-4] 	C	Antirheumatika Antiphlogistika	0,72	20	geringfügig unverändert ausgeschieden, Cyclodehydratisierung, Fragmentierung des Benzothiazin-Ringes Saccharin	Löslichkeit: gut log K _{ow} 0,08 – 3,06 pK _s 3,60 – 5,50	OFG: < 50 ng/l ^[205] KAZu: k.A. KAAB: < 50 ng/l ^[205]
	Valproinsäure [99-66-1] 	-	Antiepileptika	58,5 [*]	1 200 – 1 800	20 % Glucuronid, Oxidation	Löslichkeit: sehr gut log K _{ow} 2,75 – 2,96 pK _s 4,60 – 4,82	OFG: k.A. KAZu: k.A. KAAB: k.A.

* berechnet über verordnete Tagesdosen im Jahr 2001 und definierte Tagesdosis (DDD), entspricht nur verordnetem Anteil

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe - Fortsetzung

Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC- Gruppe	Indikations- gruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tages- dosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
	Carbamazepin 	A	Antiepileptika	87,60	800 - 1200	1 - 2 % unverändert Epoxidierung, Hydroxylierung, Hydrolyse, Glucuronidierung, Umlagerung/Ringkontraktion, trans-10,11-dihydroxy-dihydro- carbamazepin, Carbamazepin- 10,11-Epoxid (0,1 - 2 %)	Löslichkeit: 17,7 g/l log K _{ow} 2,45 pK _s 13,94	OFG: 36 - 2100 ng/l ^[201, 205, 208, 210, 211, 218] KAZu: 1,2 - 4,0 µg/l ^[201, 205, 219, 296] KAAAb: 0,39 - 6,3 µg/l ^[201, 205, 219, 220, 296, 359]
	Cyclophosphamid 	B	Zytostatika	0,39	200 - 300	10 - 40 % unverändert 4-Hydroxy-Cyclophosphamid, 4-Oxo-Cyclophosphamid, Carboxyphosphamid, Aldophosphamid, N,N-Bis(2-chlorethyl)- phosphorsäurediamid, Acrolein	Löslichkeit: 40 g/l log K _{ow} 0,63 - 0,97 pK _s 4,09	OFG: < 10 - 100 ng/l ^[201, 205] KAZu: < 0,006 - 0,14 µg/l ^[205, 360] KAAAb: 0,01 - 0,146 µg/l ^[201, 205, 302, 360]
	Diazepam 	A	Tranquillizer, Muskelrelaxans	1,11	5 - 15	Desmethyldiazepam, Temazepam, Oxazepam, Oxazepam-Glucuronid	Löslichkeit: spärlich log K _{ow} 2,70 - 2,82 pK _s 3,40	OFG: n.n - 33 ng/l ^[201, 205, 361] KAZu: < 50 - 100 ng/l ^[205] KAAAb: 0,03 - < 1 µg/l ^[201, 205, 361]
	Diethyltoluolamid 	-	Repellent				Löslichkeit: spärlich log K _{ow} 1,96	OFG: 0,01 - 0,07 ng/l ^[228] KAZu: 0,5 - 3 µg/l ^[228] KAAAb: 0,1 - 0,5 µg/l ^[228]

Methode 2: NAM - Neutral anreicherbare Arzneimittel

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe - Fortsetzung

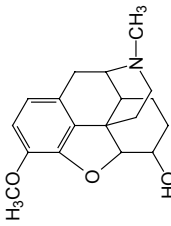
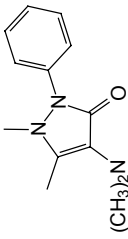
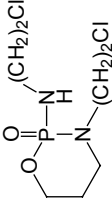
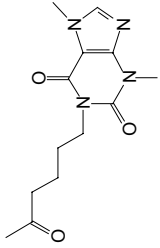
Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC- Gruppe	Indikations- gruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tages- dosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Dihydrocodein [125-28-0] 	C	Antitussiva	1,25	10 - 30	Löslichkeit: gering log K _{ow} 1,49 pK _s 8,37	OFG: < 50 ng/l ^[205, 219] KAZu: 1,06 – 5,04 µg/l ^[205, 219] KAAb: 0,4 – 4,06 µg/l ^[205, 219]	
	Dimethylaminophenazon [58-15-1] 	A	Analgetika Antipyretika Antirheumatika	0,16	100 - 300	Löslichkeit: 55 g/l log K _{ow} 0,18 – 1,0 pK _s 6,29	OFG: n.n. – 340 ng/l ^[201, 205, 296] KAZu: 0,96 – 2 µg/l ^[201, 205, 296] KAAb: 0,15 – 1,0 µg/l ^[201, 205, 296]	
	Ifosfamid [3778-73-2] 	B	Zytostatika	0,17	50 – 60 mg/kg	Löslichkeit: 3,78 g/l log K _{ow} 0,86 – 0,97 pK _s 4,03	OFG: n.n. – 180 ng/l ^[201, 205] KAZu: 0,007 – 0,04 µg/l ^[205, 360] KAAb: < 0,01 – 2,9 µg/l ^[201, 205, 226, 360]	
Pentoxifyllin [6493-05-6] 	C	Vasodilatator	75,02	300 - 600	Löslichkeit: 150 g/l log K _{ow} 0,21 – 0,56 pK _s 1,36	OFG: bis 260 ng/l ^[205, 208] KAZu: 0,5 – 0,58 µg/l ^[205, 219] KAAb: n.n. – 0,23 µg/l ^[205, 219]		

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe - Fortsetzung

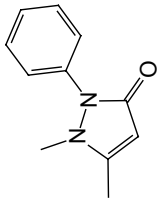
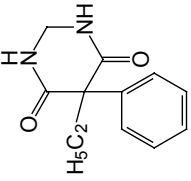
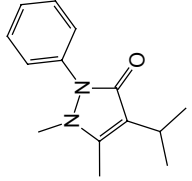
Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC- Gruppe	Indikations- gruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tages- dosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Phenazon 	[60-80-0] A	Analgetika Antipyretika	24,84	500 - 1000	3 % unverändert 4-Hydroxyphenazon, Glucuronide, Rubazonsäure, N-Demethyl-Derivat	Löslichkeit: 14 g/l log K _{ow} 0,38 – 0,46 pK _s 1,21	OFG: 24 – 950 ng/l ^[201, 205, 208, 218] KAZu: 0,12 – 0,36 µg/l ^[201, 205, 206] KAAb: 0,16 – 0,9 µg/l ^[201, 205, 206]
	Primidon 	[125-33-7] -	Antiepileptika	10	500 - 2000	42,3 % unverändert 4,9 % Phenobarbital, 45,2 % Phenylethyl- malonsäurediamid	Löslichkeit: 0,6 g/l (37 °C) log K _{ow} 0,73 – 0,91 pK _s 12,26	OFG: k.A. KAZu: 0,27 – 0,68 µg/l ^[219] KAAb: n.n. – 0,61 µg/l ^[219]
	Propyphenazon 	[479-92-5] A	Analgetika Antipyretika Antiphlogistika	28,14	150 - 300	1 % unverändert N-Demethylierung, Hydroxylierungen, Glucuronidierung 80 % Desmethylpropyphenazon als Enolglucuronid	Löslichkeit: 2,5 g/l log K _{ow} 1,94 – 2,05 pK _s 2,37	OFG: 10 – 350 ng/l ^[205, 210, 215] KAZu: 0,13 – 0,39 µg/l ^[205, 219] KAAb: 0,11 – 0,42 µg/l ^[205, 219]

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe - Fortsetzung

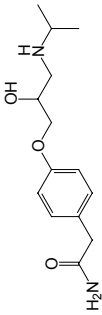
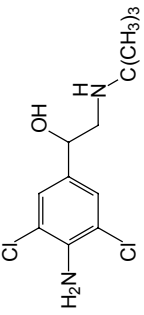
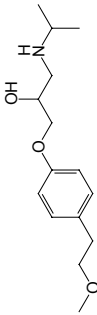
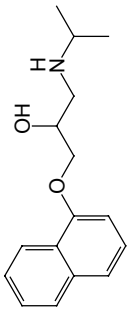
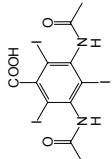
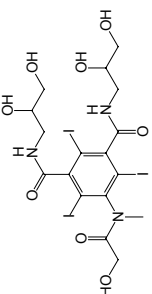
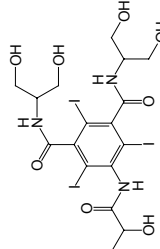
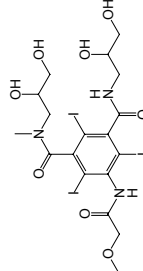
Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC-Gruppe	Indikationsgruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tages- dosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
Methode 3: BB - Betablocker	Atenolol [29122-68-7] 	A	Betablocker	13,59	50 – 400		Löslichkeit: sehr gut log K _{OW} 0,097 pK _s 9,17 hydrophiler Betablocker	OFG: < 50 – 70 ng/l ^[205, 210, 272, 362] KAZu: < 0,05 – 1,7 µg/l ^[205] KAAb: < 0,05 – 1,8 µg/l ^[205]
	Clenbuterol [37148-27-9] 	A	Broncholytika, Sekretolytika	0,0008	0,4	10 % unverändert	Löslichkeit: gering log K _{OW} 2,0 – 2,61 pK _s 8,86	OFG: < 10 ng/l ^[201, 205] KAZu: < 50 ng/l ^[205] KAAb: 0,05 – 0,18 µg/l ^[201, 205]
	Metoprolol [37350-58-6] 	A	Betablocker	92,97	50 – 100	3 – 10 % unverändert, 85 % als Metaboliten, Hauptmetabolit Metoprololsäure	Löslichkeit: 4,78 g/l log K _{OW} 1,78 – 1,88 pK _s 9,17 lipophiler Betablocker	OFG: 0,013 – 2,2 µg/l ^[201, 205, 210, 212, 254] KAZu: 0,007 – 7,2 µg/l ^[201, 205, 254] KAAb: < 0,025 – 2,2 µg/l ^[201, 205, 212, 254]
	Propranolol [525-66-6] 	A	Betablocker	7,3	1 – 1440	Kernhydroxylierung, Seiten- kettenoxidation Hauptmetabolite: 4-Hydroxy-Propranolol, N- Deisopropyl-Propranolol, 3-(1- Naphthoxy)-1,2-propylenglykol, 3-(1-Naphthoxy)-milchsäure	Löslichkeit: 0,61 g/l log K _{OW} 3,09 – 3,48 pK _s 9,14 – 9,5 lipophiler Betablocker	OFG: < 3 – 590 ng/l ^[201, 205, 210, 212, 254] KAZu: < 0,025 – 10 µg/l ^[201, 205, 254] KAAb: < 0,025 – 2,2 µg/l ^[201, 205, 212, 254]

Tabelle 10: Ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe - Fortsetzung

Methode	Substanz [CAS-Nr.] Struktur	BLAC- Gruppe	Indikations- gruppe	Verbrauchs- menge 2001 [t]	Tages- dosis [mg]	Ausscheidung Metaboliten	Eigenschaften	Nachweis in Umwelt
Methode 4: RKM – Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure [117-96-4] 	B	Röntgen- kontrastmittel	60,69	Bis zu 30000	Bis zu 1 % Deiodierung	Löslichkeit: gering log K _{OW} 1,61	OFG: < 10 – 950 ng/l ^[201, 205, 261, 278, 363] KAZu: < 0,05 – 3,3 µg/l ^[201, 205] KAAB: 0,08 – 11 µg/l ^[201, 205, 261, 278, 363]
	Iomeprol [78649-41-9] 	B	Röntgen- kontrastmittel	83,38	Bis zu 30000	Bis zu 1 % Deiodierung	Löslichkeit: gering log K _{OW} -4,35	OFG: < 50 – 890 ng/l ^[201, 205, 261, 278, 363] KAZu: < 0,05 – 10 µg/l ^[201, 205] KAAB: < 0,05 – 10 µg/l ^[201, 205, 261, 278, 363]
	Iopamidol [60166-93-0] 	B	Röntgen- kontrastmittel	42,99	Bis zu 30000	Bis zu 1 % Deiodierung	Löslichkeit: 140 g/l log K _{OW} -1,85 – -2,42 hydrophil	OFG: 92 – 2800 ng/l ^[201, 205, 261, 278, 363] KAZu: < 0,05 – 15 µg/l ^[201, 205] KAAB: < 0,05 – 9,4 µg/l ^[201, 205, 261, 278, 363]
	Iopromid [73334-07-3] 	B	Röntgen- kontrastmittel	64,06	Bis zu 30000	Bis zu 1 % Deiodierung	Löslichkeit: 23,75 mg/l log K _{OW} -2,05 – -3,24	OFG: 18 – 910 ng/l ^[201, 205, 261, 278] KAZu: < 0,05 – 14 µg/l ^[201, 205] KAAB: < 0,05 – 7,5 µg/l ^[201, 205, 261, 278]

OFG: Oberflächengewässer

pK_S: Säurekonstante

KAZu: Kläranlagenzulauf

log K_{OW}: dekadischer Logarithmus des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten

KAAB: Kläranlagenablauf

KA: Kläranlage

4.1.2 Teil II: Weitere organische Spurenstoffe

Der zweite Teil befasst sich mit dem Verhalten und der Elimination synthetischer organischer Spurenstoffe in der kommunalen Kläranlage. Da die individuellen Eigenschaften einzelner Substanzen oder Substanzgruppen das Verhalten während des Klärprozesses bestimmen und somit die Eliminierung in den jeweiligen Reinigungsstufen stark differieren kann, umfasste die Stoffauswahl für die geplanten Untersuchungen Spurenstoffe mit möglichst unterschiedlichen Eigenschaften. So sollte überprüft werden, ob ein Reinigungsschritt die Eliminierung nur einzelner Substanzen oder einer ganzen Palette von Substanzen ermöglicht.

Ein weiteres Auswahlkriterium war die Möglichkeit der gemeinsamen Erfassung der Substanzen mit einer möglichst einheitlichen analytischen Methode. Die getroffene Auswahl umfasst Desinfektionsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren, Pharmaka, Flammschutzmittel und Konservierungsmittel sowie Tenside und Industriechemikalien. Dabei wurde auch die Umweltrelevanz dieser Verbindungen, ihre vermutete oder bewiesene Wirkung sowie – wenn bekannt - ihr Abbau- und Bioakkumulationsverhalten berücksichtigt (siehe Kapitel 3.1).

Tabelle 11: Ausgewählte organische Spurenstoffe

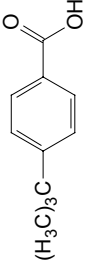
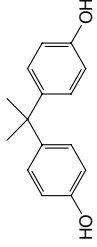
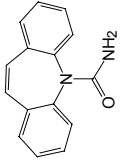
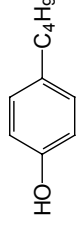
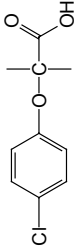
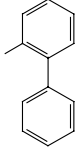
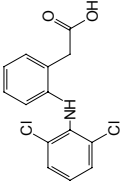
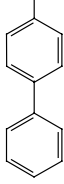
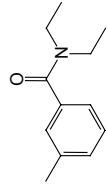
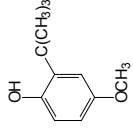
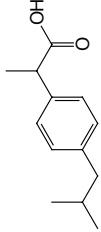
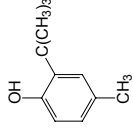
Substanz [CAS-Nr.]	Strukturformel	Verwendung	Methode	Substanz [CAS-Nr.]	Strukturformel	Verwendung
4-t-Butylbenzoesäure [20651-71-2]		Stabilisator	Phen-Methode	Bisphenol A [80-05-7]		Polymer- komponente
Carbamazepin [298-46-4]		Arzneimittel		Butylphenol [98-54-4]		Weichmacher, Antioxidans
Clofibrinsäure [882-09-7]		Arzneimittel		o-Hydroxybiphenyl [90-43-7]		Desinfektions-, Konservierungs- mittel
Diclofenac [15307-86-5]		Arzneimittel		p-Hydroxybiphenyl [92-69-3]		Desinfektions-, Konservierungs- mittel
Diethyltoluolamid [134-62-3]		Insekten- repellent		Hydroxybutylanisol (BHA) [25013-16-5]		Stabilisator
Ibuprofen [15687-27-1]		Arzneimittel		Hydroxybutyltoluol (BHT) [128-37-0]		Stabilisator

Tabelle 11: Ausgewählte organische Spurenstoffe – Fortsetzung

Substanz [CAS-Nr.] Methode	Strukturformel	Verwendung	Substanz [CAS-Nr.] Methode	Strukturformel	Verwendung
Methylparaben [99-76-3]		Konservierungs- mittel	Terephthalsäure [100-21-0]		Polymer- komponente
Nonylphenole [104-40-5]		Tensid- komponente	Tetrabrombiphenol A [79-94-7]		Flammschutz- mittel
Octylphenol [1806-26-4]		Tensid- komponente	Triclosan [3380-34-5]		Desinfektions- mittel
Phthalsäure [88-99-3]		Weichmacher, Abbauprodukt der Phthalate	Polybromierte Diphenylether		Flammschutz- mittel
Salicylsäure [69-72-7]		Arzneimittel, Konservierungs- mittel, natürliche Verbindung			

4.2 Analytik

Im folgenden werden zunächst die Analysenverfahren für die Bestimmung der ausgewählten 28 Arzneimittel beschrieben und anschließend die Verfahren für die Bestimmung synthetischer organischer Spurenstoffe vorgestellt. Zur eindeutigen Identifizierung der Verbindungen wurden Techniken wie hochauflösende Gaschromatographie, gekoppelt mit niederauflösender Massenspektrometrie (HRGC-LRMS) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, gekoppelt mit Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie (HPLC-MS/MS) eingesetzt.

4.2.1 Teil I: Arzneimittel

Zunächst werden die im Teil I verwendeten Analysenverfahren zur Bestimmung von Arzneimitteln beschrieben, die Art der Detektion vorgestellt und wichtige Kenngrößen der Methode wie Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze dargestellt. Die Einteilung der Arzneimittel in vier verschiedene analytische Gruppen erfolgte aufgrund chemisch-analytischer Gesichtspunkte und richtet sich nicht nach deren medizinischen Anwendungsbereichen. Zielvorgabe war zudem, möglichst viele Verbindungen mit möglichst wenigen Verfahren zu erfassen, um eine effektive Probenbearbeitung zu gewährleisten.

4.2.1.1 Probenaufarbeitung

Wässrige und feste Umweltproben erfordern aufgrund der unterschiedlichen Matrix eine unterschiedliche Probenaufarbeitung. Die anschließende quantitative Analytik ist dagegen für die Extrakte der wässrigen und festen Proben identisch.

Die Anreicherung der Verbindungen aus der wässrigen Phase erfolgte mit Hilfe der Festphasenextraktion an verschiedenen Polymermaterialien. Zunächst wurde der für die Anreicherung der jeweiligen Verbindungen günstigste pH-Wert bestimmt und eingestellt. Für die Verbindungen aus der Gruppe der sauer anreicherbaren Arzneimittel (Gruppe SAM, SAM = **S**aure **A**rzneimittel) ist z.B. ein möglichst kleiner pH-Wert günstig; deshalb wurde die Wasserprobe vor der Anreicherung mit konz. Schwefelsäure auf einen pH von 2 eingestellt. Nach der Anreicherung wurden die Festphasenkartuschen im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend die Verbindungen eluiert. Für die Bestimmung der Betablocker und Röntgenkontrastmittel wurden die Eluate bis zur Trockene im Stickstoffstrom eingengt, der Rückstand mit einer

Mischung aus Acetonitril/20 mM und wässriger Ammoniumacetat-Lösung (100 µl, 20 mM, pH 7,2; 5 : 95, v : v) aufgenommen und mit HPLC-MS/MS untersucht.

Bei den sauren Verbindungen wurde nach der Anreicherung eine Methylierung mit Diazomethan durchgeführt, die neutralen Wirkstoffe wurden underivatisiert analysiert. Die Derivatisierung der sauren Verbindungen erfolgte in einer speziellen Methylierungsapparatur^[219]. Dazu wurde eine Mischung aus Diethylenglycolmonoethylether und Diethylether (5 ml, 1 : 1) mit Kalilauge (5 ml, 40 %) versetzt. Nach Zugabe von N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonsäureamid (Diazald) wurde das entstehende Diazomethan mit leichtem Überdruck aus der Methylierungsapparatur in die Probe überführt. Das überschüssige Diazomethan (sichtbar durch die Gelbfärbung) dampft über Nacht im Abzug ab. Als Gerätestandard wurde Heptadecansäurenitril bzw. Fluazifopbutyl verwendet; dieser wurde den Eluatzen zugegeben, während Dihydrocarbamazepin als Surrogatstandard für die neutralen Substanzen diente.

Für die Bestimmung der an Schwebstoffen sorbierten Arzneimittel wurde die abfiltrierte Partikelphase gefriergetrocknet und mit einer Mischung von Methanol/Diethylether/HCl (100 : 10 : 0,01, v : v : v) Soxhletextrahiert. Ein Aliquot des Soxhletextraktes wurde am Rotationsverdampfer auf 2 – 3 ml eingengt, quantitativ in n-Hexan (50 ml) überführt und zweimal mit einer wässrigen Kaliumhydroxidlösung (2 N, jeweils 20 ml) ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalischen Phasen wurden vereinigt, mit Essigsäure auf pH 2 eingestellt und zweimal mit Ethylacetat (je 10 ml) ausgeschüttelt. Nach der Flüssig/flüssig-Extraktion wurden die Extrakte über Natriumsulfat getrocknet, eingengt und der GC/MS-Analytik zugeführt. Im Falle der sauren Arzneimittel wurde wie auch bei den wässrigen Proben eine Derivatisierung mit Diazomethan vor der GC/MS-Analytik durchgeführt.

Wasserprobe			Zentrifugation ↓ Filtration	Schwebstoffe
Einstellen des pH-Wertes				
pH 3 mit Salzsäure	pH 7 - 7,5 falls erforderlich	pH 2 mit Schwefelsäure	pH 12 mit Kalilauge + EDTA	
Festphasenanreicherung an				
0,2 g Isolute ENV+	0,2 g PPL bondelut	0,2 g LiChrolut EN	0,2 g LiChrolut EN	
Trocknen des Festphasenmaterials im Stickstoffstrom				
60 min	90 min	30 – 60 min	30 – 60 min	
Elution mit				
sequenziell 5 ml Methanol 5 ml Acetonitril	5 ml Methanol	2 x 2 ml Ethylacetat	2 x 2 ml Ethylacetat	
Einengen der Eluate im Stickstoffstrom auf				
zur Trockene; in 100 µl Acetonitril/20 mM wässrige Ammoniumacetat-Lösung (pH 7,2; 5:95 v:v) aufnehmen	zur Trockene; in 100 µl Acetonitril/20 mM wässrige Ammoniumacetat-Lösung (pH 7,2; 5:95 v:v) aufnehmen	auf 1 ml; Derivatisierung mit Diazomethan; Einengen auf 100 µl	auf 100 µl	
Standard				
		Heptadekansäurenitril	Dihydrocarbamazepin; Fluazifopbutyl	
Gruppe				
RKM	BB	SAM	NAM	
Gefrierdrying				
Soxhlet-Extraktion				
mit Methanol/Diethylether/HCl (100 : 10 : 0,01; 12 h)				
Flüssig/Flüssig-Extraktion				
mit 2 N Kaliumhydroxidlösung				
Ansäuern der wässrigen alkalischen Phase				
auf pH 2 mit Essigsäure				
Flüssig/Flüssig-Extraktion				
mit Ethylacetat				
Trocknen des Ethylacetat-extraktes				
über Natriumsulfat				
Einengen der Extrakte				
		auf 1 ml; Derivatisierung mit Diazomethan; Einengen auf 100 µl	auf 100 µl	
Standard				
		Heptadekansäurenitril	Dihydrocarbamazepin; Fluazifopbutyl	
Gruppe				
		SAM	NAM	

Abbildung 3: Analytikschema für wässrige Proben und Schwebstoffe

4.2.1.2 Instrumentelle Analytik

Zur chemischen Analytik der zu untersuchenden Arzneimittelwirkstoffe standen zum einen die hochauflösende Gaschromatographie gekoppelt mit einem nieder-auflösenden massenselektiven Detektor (HRGC-LRMS) und zum anderen die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit anschließendem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (HPLC-MS/MS) zur Verfügung. Mit diesen Kopplungstechniken können die Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden. Die methodische Vorgehensweise für GC- und HPLC-Analytik wird im folgenden getrennt beschrieben.

GC-Analytik

Mit Hilfe der HRGC-LRMS wurden die sauer und neutral anreicherbaren Arzneimittel detektiert und quantifiziert. Zunächst wurden im SCAN-Modus die Massenspektren der Reinsubstanzen aufgenommen. Aus diesen wurden charakteristische, hinreichend intensive Fragmentationen, mit möglichst hoher Masse ermittelt, um eine Unterscheidung von der Matrix und anderen Analyten zu gewährleisten. Von diesen charakteristischen Fragmentationen und den sogenannten Qualifierionen, die zur Absicherung der Substanzidentifikation dienen, wurde dann im SIM-Modus (Single Ion Monitoring) die Signalintensität gemessen; dadurch erhöht sich die Empfindlichkeit des massenselektiven Detektors um etwa zwei Zehnerpotenzen. In Tabelle 12 und Tabelle 13 sind die GC-MS-Parameter, die zur Quantifizierung ausgewerteten charakteristischen Fragmentationen, sowie die Qualifierionen der einzelnen Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 12: GC-MS-Parameter für die Bestimmung der Arzneimittelwirkstoffe

	Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel
GC-System:	Hewlett-Packard 6890	
MS-System:	Hewlett-Packard 5972A	
Injektion:	splitlos	
Injektortemperatur:	280 °C	
Injektionsvolumen:	1 µl	
Trennsäule:	SGE BPX 5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)	
Trärgas:	Helium	
Temperaturprogramm:	60 °C, 1 min, 40 °C/min bis 60 °C, 1 min, 40 °C/min bis 80 °C, 3 °C/min bis 110 °C, 80 °C, 3 °C/min bis 110 °C, 5 °C/min bis 300 °C, 10 min 5 °C/min bis 300 °C, 2 min	
Transferline:	280 °C	
Ionisation:	EI (70 eV)	

Tabelle 13: Charakteristische Fragment- und Qualifierionen der Arzneistoffe

	Substanz	Charakteristisches Fragmentation m/z	Qualifierionen m/z
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	220	120
	Clofibrinsäure	228	128 / 130 / 169
	Diclofenac	309	214 / 242
	Ketoprofen	209	105 / 191 / 268
	Ibuprofen	161	177 / 220
	Indometacin	371	139
	Naproxen	244	170 / 185
	Piroxicam	250	121 / 330
	Valproinsäure	116	57 / 87
	Heptadecansäurenitril (Gerätstandard)	208	110 / 194

Tabelle 13: Charakteristische Fragment- und Qualifierionen der Arzneistoffe – Fortsetzung

	Substanz	Charakteristisches Fragmention m/z	Qualifierionen m/z
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	236	165 / 193
	Cyclophosphamid	211	92 / 120 / 213
	Diazepam	256	283
	Diethyltoluolamid	190	91 / 119
	Dihydrocodein	301	164 / 244
	Dimethylaminophenazon	231	97
	Ifosfamid	211	134 / 213
	Pentoxifyllin	221	193
	Phenazon	188	77 / 96
	Primidon	146	161 / 190
	Propyphenazon	230	56 / 215
	Dihydrocarbamazepin (Surrogatstandard)	238	194 / 195
	Fluazifopbutyl (Gerätstandard)	383	282

HPLC-MS/MS-Analytik

Die HPLC-MS/MS-Analytik wurde für die Identifikation und Quantifikation der Betablocker und iodierten Röntgenkontrastmittel in Umweltproben genutzt. Die chromatische Trennung erfolgte im Gradientensystem mit einer Hypersil ODS bzw. Nucleosil® 100-5 Protect I-Trennsäule. Zum Schutz der Trennsäule wurde die dazu passende Vorsäule eingebaut. Die Detektion erfolgte mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer API 360. Als Ionisierungsquelle wird das Turbo-Ion-Spray-Interface verwendet. Die Substanzen wurden im positiven Ionisierungsmodus mit „Multiple Reaction Monitoring“ (MRM) bestimmt. Die HPLC-MS/MS-Parameter sind der Tabelle 14 zu entnehmen. Zunächst wurde ein Q1-Scan der Reinsubstanzen aufgenommen und so das Massenspektrum der einzelnen Verbindungen erhalten. Aus diesem wurden geeignete Fragmentionen als Vorläuferion für die Produktionsanalyse ausgewählt. Bei der Produktionsanalyse wird im ersten Quadrupol das

Vorläuferion aus dem Primärionenstrahl selektiert und in den als Stoßkammer fungierenden zweiten Quadrupol transferiert. Im dritten Massenanalysator wird das dabei entstehende Produktionspektrum aufgenommen. Anhand dieser Produktionsionenanalyse wurden geeignete Massenübergänge (Vorläuferion in Q1, Produktion in Q3) für das Multiple Reaction Monitoring (MRM) ausgewählt und die Geräteeinstellungen für diese optimiert. Die spezifischen Massenübergänge sind für die einzelnen Verbindungen in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 14: HPLC-MS/MS-Parameter

	Methode 3: BB – Betablocker	Methode 4: RKM – Röntgenkontrastmittel
HPLC-System:	Hewlett-Packard 1100	
MS/MS-System:	PE-Sciex API 365	
Injektionsvolumen:	5 µl	20 µl
Trennsäule:	Hypersil ODS (250 mm x 2 mm, 3 µm)	Nucleosil 100-5 Protect I (250 mm x 2 mm, 3 µm) (Vorsäule: 8 mm x 2 mm, 3 µm)
Eluent:	A: 10 mM wässrige Ammoniumacetat-Lösung B: 10 mM Ammoniumacetat in Acetonitril/Methanol	A: 10 mM wässrige Ammoniumacetat-Lösung B: 10 mM Ammoniumacetat in Acetonitril/Methanol
Eluentenprogramm:	0 min: 80 % A 20 % B 4 min: 80 % A 20 % B 20 min: 0 % A 100 % B 26 min: 0 % A 100 % B 28 min: 80 % A 20 % B 30 min: 80 % A 20 % B	0 min: 95 % A 5 % B 2 min: 95 % A 5 % B 27 min: 30 % A 70 % B 30 min: 0 % A 100 % B 35 min: 95 % A 5 % B
Fluss:	0,2 ml/min	
Split:	10 mM Ammoniumacetat in Methanol (Fluss: 0,08 ml/min)	
Interface:	Elektrospray	
Ionisierungsmodus:	positiv	
Ionisierungsspannung:	5500 V	
Detektion:	MS/MS	

Tabelle 15: Vorläufer- und Produktionen der untersuchten Arzneimittel

	Substanz	Precursor-	Produkt-Ion	Produkt-Ion	Produkt-Ion
		Ion	I	II	III
		m/z	m/z	m/z	m/z
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	267,0	189,8	145,0	-
	Clenbuterol	277,0	202,8	167,9	-
	Metoprolol	268,0	116,2	74,0	-
	Propranolol	260,0	182,8	116,0	-
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	631,8	614,6	487,6	360,8
	Iomeprol	794,8	778,1	687,0	405,2
	Iopamidol	794,8	777,8	558,6	386,8
	Iopromid	808,9	791,8	700,6	573,0

4.2.1.3 Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Für die Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurde eine 10-Punkt-Kalibrierung aus Grundwasser im Konzentrationsbereich zwischen 5 ng/l und 150 ng/l durchgeführt. Diese wurde im Untersuchungszeitraum in regelmäßigen Zeitabständen erneut gemessen. Anhand der linearen Kalibrierfunktionen wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach DIN 32 645^[364] für die einzelnen Verbindungen bestimmt. Für die Bestimmung der Arzneimittelkonzentrationen in den Umweltproben musste dieser Kalibrierbereich je nach Matrix auf bis zu 20 µg/l erweitert werden. Diese Kalibrierungen wurden jeweils vor und nach einer Probenreihe gemessen. Zur Bestimmung der Wiederfindung wurden jeweils vier Grundwasserproben mit einer bestimmten Menge Einzelstoff dotiert und analysiert. Gleichzeitig wurde der Originalgehalt des Grundwassers mit zwei undotierten Grundwasserproben detektiert. Um Abhängigkeiten von der Konzentration zu erfassen, wurden 8 Konzentrationsniveaus für die Bestimmung der Wiederfindung ausgewählt. Durch den Vergleich der Mittelwerte mit den Ergebnissen der Direktinjektion eines Standards gleicher Konzentration wurde die Wiederfindung erhalten. Die Präzision wurde über die Standardabweichung aus den für jedes Konzentrationsniveau angesetzten vier Proben berechnet.

In Tabelle 16 sind die mittleren Wiederfindungen sowie die mittlere Standardabweichung bei der Anreicherung aus dem Grundwasser für die einzelnen Arzneimittelwirkstoffe aufgeführt. Die Tabelle enthält auch die nach DIN 32 645^[364] ermittelten Nachweis-, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen der untersuchten Pharmaka. Die mittleren Wiederfindungsraten lagen mit Ausnahme von Pentoxifyllin, Clenbuterol und den Röntgenkontrastmitteln Amidotrizoesäure, Iomeprol und Iopamidol über 80 %. Die mittleren Standardabweichungen der Wiederfindung lagen aber auch bei diesen Verbindungen unter 12 %, die Mehrfachbestimmungen der Wiederfindung für einzelne Konzentrationsniveaus zeigten eine ausreichende Richtigkeit für die Bestimmung der Verbindungen. Die Wiederfindungsraten für die einzelnen Konzentrationsniveaus zeigten ebenfalls sehr geringe Schwankungen, so dass sowohl bei hohen als auch niedrigen Konzentrationen von einer gleichbleibend guten Wiederfindung der Verbindungen ausgegangen werden kann.

Die Nachweisgrenzen der untersuchten Pharmaka lagen nach DIN 32 645 bestimmt zwischen 4 ng/l und 7 ng/l. Die Erfassungsgrenzen, die den geringsten Gehalt, der bei tatsächlicher Anwesenheit identifiziert werden kann, angeben, lagen im Bereich von 8 – 14 ng/l. Tabelle 16 zeigt, dass die vom BLAC-Arbeitskreis geforderte mindestens zu erreichende Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l für alle in dieser Arbeit ausgewählten Medikamente auf jeden Fall erreicht wird. Die Bestimmungsgrenzen lagen für die meisten der Verbindungen zwischen 12 ng/l und 19 ng/l. Eine Ausnahme bilden die Analgetika Diclofenac und Phenazon, das Antirheumatikum Piroxicam, das in der Krebstherapie eingesetzte Cyclophosphamid sowie das Antiepileptikum Carbamazepin und das Antitussivum Dihydrocodein. Für diese Verbindungen wurden Bestimmungsgrenzen ≥ 21 ng/l ermittelt.

Tabelle 16: Mittlere Wiederfindung und mittlere Standardabweichung der Wiederfindung sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Arzneimittelwirkstoffe

Substanz	Mittlere Wiederfindung WF [%]	Mittlere Standardabweichung WF [%]	Nachweisgrenze [ng/l]	Bestimmungsgrenze [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	99	7,5	5,0	16,9
	92	6,5	5,2	17,6
	92	7,3	7,1	23,9
	93	6,1	3,8	13,0
	97	6,4	5,3	17,9
	92	8,1	5,6	19,0
	92	7,4	4,8	16,3
	94	4,4	6,8	23,0
	83	8,0	5,2	17,6
	82	2,3	6,6	22,5
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	82	6,2	6,4	21,5
	93	4,4	5,3	17,9
	94	4,4	4,5	15,4
	94	4,4	7,0	23,5
	96	4,0	4,9	16,6

Tabelle 16: Mittlere Wiederfindung und mittlere Standardabweichung der Wiederfindung sowie Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Arzneimittelwirkstoffe – Fortsetzung

	Substanz	Mittlere Wiederfindung WF [%]	Mittlere Standardabweichung WF [%]	Nachweisgrenze [ng/l]	Bestimmungsgrenze [ng/l]
Methode 2: NAM - Neutral anreicherbare Arzneimittel	Isofamid	92	3,8	4,4	15,2
	Pentoxifyllin	78	4,3	5,3	18,1
	Phenazon	91	4,1	6,2	20,9
	Primidon	92	4,9	4,3	14,6
	Propyphenazon	92	3,8	3,5	11,9
	Atenolol	83	5,7	3,9	13,2
	Clenbuterol	72	9,3	4,0	13,8
	Metoprolol	94	6,2	4,4	14,9
	Propranolol	85	7,6	3,8	13,1
	Amidotrizoesäure	57	12,3	4,6	15,8
Methode 4: RKM - Röntgen-Kontrastmittel	lomeprol	63	10,9	4,3	14,8
	lopamidol	38	5,5	5,1	17,2
	lopromid	91	8,0	5,4	18,5
Methode 3: BB - Betablocker					

4.2.2 Teil II: Weitere organische Spurenstoffe

Für die im zweiten Teil der Arbeit zu bestimmenden organischen Spurenstoffe wird nachfolgend zunächst die Probenaufarbeitung für flüssige und feste Proben vorgestellt. Die Detektion der untersuchten organischen Spurenstoffe erfolgte mittels hochauflösender Gaschromatographie gekoppelt mit einem niederauflösenden massenselektiven Detektor (HRGC-LRMS). Im Unterkapitel *Analytik* werden die GC-Parameter und die zur Identifizierung und Quantifizierung der Spurenstoffe herangezogenen charakteristischen Fragmentationen vorgestellt. Anschließend werden wichtige Kenngrößen der Methode wie Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenze angegeben. Zielvorgabe war auch hier, möglichst viele Verbindungen mit möglichst wenigen Verfahren zu erfassen, um den analytischen und zeitlichen Aufwand gering zu halten.

4.2.2.1 Probenaufarbeitung

Die im folgenden beschriebene Probenaufbereitung (siehe Abbildung 4) umfasst im wesentlichen einen Extraktionsschritt sowie eine säulenchromatographische Aufreinigung der Extrakte, bei der die Trennung der Verbindungen aufgrund einer Elutionsreihe mit ansteigender Polarität der Eluenten erfolgte. Die wässrigen Proben wurden mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 3 eingestellt und mit einer Methanol-lösung (100 µl) des internen Standards PCB-209* ($^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes Decachlorbiphenyl) versetzt. Nach der Zugabe des internen Standards wurden die wässrigen Proben mit jeweils 70 ml einer Mischung aus n-Heptan und Diethylether (80 : 20) ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden in einem 250 ml - Rundkolben vereinigt, am Rotationsverdampfer auf ca. 200 µl eingengt und in 5 ml Probengläschen überführt. Nach Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat wurden die organischen Extrakte im Stickstoffstrom bei 40 °C auf 200 µl eingengt und – wie weiter unten beschrieben – säulenchromatographisch aufgereinigt.

Proben mit hohem Schwebstoffgehalt bzw. Flüssigschlämme wurden abzentrifugiert, das erhaltene Zentrat wurde wie die wässrigen Proben weiter aufgearbeitet. Das Zentrifugat wurde wie feste Proben bis zur Gewichtskonstanz gefriergetrocknet und gemahlen bzw. gesiebt. Die gefriergetrockneten und gemahlten Proben wurden 12 h in einer Soxhlet-Apparatur mit einer Methanol/Diethylether/HCl-Mischung (100 : 10 : 0,01, v : v : v) extrahiert. Nach Zugabe des internen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards PCB-209* wurden die Soxhletextrakte bis zur Trockene eingengt, in 5 ml

Probengläschen mit einer n-Heptan/Diethylether-Mischung (80 : 20) transferiert, im Stickstoffstrom auf 200 µl eingeengt und säulenchromatographisch aufgereinigt. Bei Klärschlammproben wurde vor der säulenchromatographischen Aufreinigung eine Fettabtrennung vorgenommen. Dazu wurde das Lösungsmittel der Extrakte in 5 ml-Gläschen durch Stickstoff entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit einer 1 : 1-Mischung von Ethanol und Essigsäureethylester (2,5 ml) versetzt, geschüttelt und 12 Stunden bei 2 °C zur Fettabtrennung gelagert. Nach der Phasenabtrennung wurde das Lösungsmittel erneut entfernt und der Rückstand in ca. 200 µl n-Heptan aufgenommen. Als nächster Schritt folgte dann wie für die übrigen Proben die säulenchromatographische Aufarbeitung. Für die Aufreinigung wurde eine Silicagelsäule (1,2 g) mit wasserfreiem Natriumsulfat (ca. 1 g) überschichtet und mit n-Heptan (5 ml) konditioniert. Nach Auftragen des Probenextraktes wurden unpolare Verbindungen wie Alkane, Fettsäureester und Alkylaromaten mit n-Heptan (5 ml) entfernt. Als zweiter Eluent wurde eine 1 : 1-Mischung von n-Heptan und Dichlormethan (5 ml) eingesetzt, diese Fraktion enthielt die polybromierten Flammschutzmittel und den internen Standard PCB-209*. Die restlichen Verbindungen wie Xenoestrogene, Pharmaka und Desinfektionsmittel wurden mit Aceton (5 ml) und Methanol (5 ml) von der Silicagelsäule eluiert. Die Fraktionen zwei, drei und vier wurden bis zur Trockene eingeengt. Fraktion 1 wurde in einer Toluollösung des unmarkierten PCB-209 (100 µl) aufgenommen. Bei Klärschlammproben wurde vor der Zugabe des PCB-209-Standards eine Schwefelsäurebehandlung der 1 : 1-Fraktion (n-Heptan / Dichlormethan) durchgeführt. Zunächst erfolgte ein Lösemittelwechsel zu n-Heptan (ca. 1 – 2 ml), dann wurde die Lösung in der Kälte mit der gleichen Menge an konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und nach der Phasentrennung separiert. Die Fraktionen 2 und 3 wurden mit den in Methanol gelösten internen Standards 4-n-Nonylphenol, 4-n-Octylphenol und d¹⁶-Bisphenol A (100 µl) versetzt und mit einer Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH)-Methanol-Mischung (100 µl; 1 : 1, v : v) derivatisiert.

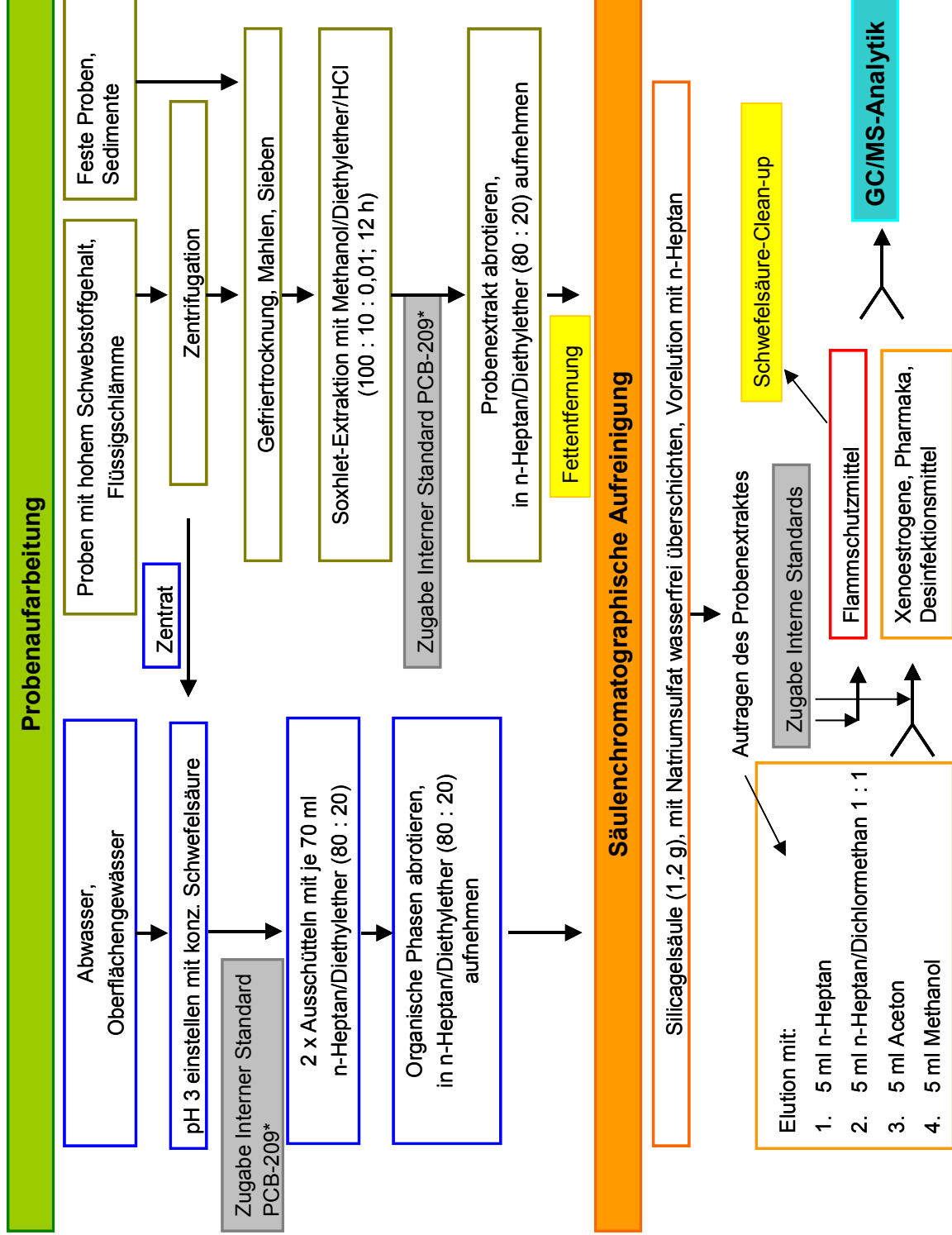


Abbildung 4: Probenaufarbeitung organische Spurenstoffe

4.2.2.2 Instrumentelle Analytik

Zur Identifizierung und Quantifizierung der ausgewählten organischen Spurenstoffe wurde ein hochauflösender Gaschromatograph gekoppelt mit einem nieder-auflösenden massenselektiven Detektor (HRGC-LRMS) eingesetzt. Aus den im SCAN-Modus aufgenommenen Massenspektren der Reinsubstanzen wurden charakteristische Fragment- und Qualifierionen mit möglichst hohen Intensitäten und Massen ausgewählt. Die zu untersuchenden Proben wurden dann im SIM-Modus (Single Ion Monitoring) gemessen. In Tabelle 17 und Tabelle 18 sind die GC-MS-Parameter, die zur Quantifizierung ausgewerteten charakteristischen Fragmentationen, sowie die Qualifierionen der einzelnen Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 17: GC/MS-Parameter für die Bestimmung der organischen Spurenstoffe

	AM-Methode	Phen-Methode	FSM-Methode
GC-System:	Hewlett-Packard 6890		Hewlett-Packard 5890
MS-System:	Hewlett-Packard 5972A		Hewlett-Packard 5970
Injektion:	splitlos		
Injektortemperatur:	250 °C		270 °C
Injektionsvolumen:	1 µl		
Trennsäule:	J + W bzw. Agilent DB-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)		
Trägergas:	Helium		
Temperaturprogramm:	80 °C, 1 min, 7 °C/min bis 180 °C, 1 min, 12 °C/min bis 240 °C, 20 °C/min bis 300 °C, 5 min		130 °C, 1 min, 20 °C/min bis 210 °C, 10 °C/min bis 270 °C, 14 min, 20 °C/min bis 300 °C, 24,50 min
Transferline:	280 °C		
Ionisation:	EI (70 eV)		

Tabelle 18: Charakteristische Fragment- und Qualifierionen der organischen Spurenstoffe

	Substanz	Charakteristisches Fragmention m/z	Qualifierionen m/z
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	177	192
	Carbamazepin	165 / 193	236
	Clofibrinsäure	128 / 130	228
	Diclofenac	214 / 242 / 309	
	Diethyltoluolamid	119 / 190	
	Ibuprofen	161 / 177 / 220	
Phen-Methode	Bisphenol A	241	256
	Butylphenol	149	121
	o-Hydroxybiphenyl	169 / 184	
	p-Hydroxybiphenyl	169 / 184	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	151 / 179	121 / 149
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	205 / 220	
	Methylparaben	135	166
	Nonylphenole	149	121 / 135
	Octylphenol	149	121
	Phthalsäure	135 / 163	
	Salicylsäure	135	166
	Terephthalsäure	135 / 163	
	Tetrabrombisphenol A	555 / 557 / 559	
	Triclosan	302 / 304 / 306	
FSM-Methode	Br3DE	405,8 / 407,8	
	Br4DE	483,7 / 485,7	326,0 / 328,0
	Br5DE	563,6 / 565,6	405,8 / 407,8
	Br6DE	641,5 / 643,5	483,7 / 485,7
	Br7DE	721,2 / 723,2	561,6 / 563,6

Tabelle 19: Charakteristische Fragment- und Qualifierionen der internen Standards

	Substanz	Charakteristisches Fragmention	Qualifierionen
		m/z	m/z
Standard	n-Octylphenol	121	220
	n-Nonylphenol	121	
	d ¹⁶ -Bisphenol A	252	270
	PCB-209	498 / 500	
	PCB-209*	510 / 512	

4.2.2.3 Wiederfindung, Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Für die Quantifizierung der organischen Spurenstoffe wurde eine externe 10-Punkt-Kalibrierung im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 ng/µl und 10 ng/µl aufgenommen. Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen wurden über ein Signal-Rausch-Verhältnis von 6 : 1 bzw. 3 : 1 definiert. Der dreifache Wert der Standardabweichung des Blindwertauschens (3σ) ergab so die Nachweisgrenze, der sechsfache Wert die Bestimmungsgrenze. In Tabelle 20 sind die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Verbindungen in wässriger und fester Phase aufgeführt. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten aus wässrigen Proben wurde demineralisiertes Wasser mit Standardlösungen der Analyten mit Konzentrationen < 20 ng/l versetzt und diese Lösungen extrahiert. Für feste Phasen wie Klärschlämme, die stark wechselnde Zusammensetzungen und Eigenschaften aufweisen, wurde das Verhältnis des ¹³C₁₂-markierten internen Standards PCB-209 zum nachträglich zugegebenen unmarkierten PCB-209 als Vergleichswert für die Wiederfindung herangezogen. Nach Durchlaufen aller Aufreinigungsschritte ergaben sich für die Analyten je nach Matrix Wiederfindungsraten zwischen 75 % und 90 %.

Tabelle 20: Wiederfindungsraten und Bestimmungsgrenzen der organischen Spurenstoffe in wässriger und fester Phase

	Substanz	Wässrige Phase		Festphase	
		Bestimmungs- grenze [ng/l]	Wieder- findung [%]	Bestimmungs- grenze [ng/g]	Wieder- findung [%]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	10,0	80 – 90	15,0	75 – 85
	Carbamazepin	5,0	80 – 90	10,0	80 – 90
	Clofibrinsäure	2,0	80 – 90	4,0	80 – 90
	Diclofenac	5,0	80 – 90	10,0	80 – 90
	Diethyltoluolamid	5,0	80 – 90	10,0	80 – 90
	Ibuprofen	2,0	80 – 90	4,0	80 – 90
Phen-Methode	Bisphenol A	5,0	80 – 90	10,0	75 – 85
	Butylphenol	5,0	80 – 90	10,0	75 – 85
	<i>o</i> -Hydroxybiphenyl	0,5	> 95	1,0	80 – 90
	<i>p</i> -Hydroxybiphenyl	0,5	> 95	1,0	80 – 90
	Hydroxybutylanisol (BHA)	5,0	80 – 90	10,0	75 – 85
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	5,0	80 – 90	10,0	75 – 85
	Methylparaben	10,0	80 – 90	15,0	80 – 90
	Nonylphenole	5,0	80 – 90	10,0	75 – 85
	Octylphenol	5,0	80 – 90	10,0	75 – 85
	Phthalsäure	10,0	80 – 90	15,0	80 – 90
	Salicylsäure	2,0	80 – 90	10,0	80 – 90
	Terephthalsäure	10,0	80 – 90	15,0	80 – 90
	Tetrabrombisphenol A	1,0	> 95	1,0	75 – 90
	Triclosan	0,5	> 95	1,0	80 – 90
FSM-Methode	Br3DE	0,5	> 95	1,0	75 – 90
	Br4DE	0,5	> 95	1,0	75 – 90
	Br5DE	0,5	> 95	1,0	75 – 90
	Br6DE	0,5	> 95	1,0	75 – 90
	Br7DE	2,0	> 95	4,0	75 – 90

4.3 Zusätzliche Untersuchungen zum Umweltverhalten von Arzneimitteln

Es wird nachfolgend zunächst die Vorgehensweise bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens ausgewählter Spurenstoffe an Pulveraktivkohle beschrieben. Anschließend werden die experimentellen Bedingungen bei den photolytischen Abbauversuchen vorgestellt.

4.3.1 Adsorptionsversuche an Aktivkohle

Für die Adsorptionsversuche wurden Substanzen mit unterschiedlichen Strukturen und chemisch-physikalischen Eigenschaften eingesetzt. Ausgewählt wurden die aromatischen Carbonsäuren Diclofenac, Ibuprofen und Bezafibrat, die Röntgenkontrastmittel Iopromid und Iopamidol, die Betablocker Metoprolol und Propranolol sowie das Antiepileptikum Carbamazepin, das Analgetikum Propyphenazon und das Insektenrepellent Diethyltoluolamid. Zum Vergleich wurden die phenolischen Desinfektionsmittel Triclosan und 4-Hydroxybiphenyl herangezogen. Als Adsorbens wurde eine auf der Kläranlage Hechingen eingesetzte Pulveraktivkohle (Norit SA Super) verwendet. Es wurde eine neutrale wässrige Suspension der Pulveraktivkohle mit unterschiedlichen Aktivkohlemengen hergestellt. Variiert wurden sowohl das Verhältnis von Adsorbens zu Substanz (0,01 bis 0,78) als auch die Kontaktzeiten (15 min bis 24 h) der in destilliertem Wasser gelösten Verbindungen mit der Aktivkohle. Jede Testlösung wurde für die einzelnen Verbindungen doppelt angesetzt. Nach abgelaufener Kontaktzeit wurden die Proben zur Abtrennung der Aktivkohle zentrifugiert und der Überstand in Quarzküvetten überführt. Die Konzentrationsabnahme in der wässrigen Lösung wurde UV-spektroskopisch am Lambda 5 UV/VIS-Spektrophotometer (Perkin Elmer) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm verfolgt.

4.3.2 Photolytische Abbauversuche

Untersucht wurde das photolytische Verhalten ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe bei niedrigen Strahlungsdichten, wie sie beim Einsatz von UV-Bestrahlung zur Desinfektion und Entkeimung von Kläranlagenabläufen üblich sind. Um einen möglichen Einfluss der Matrix auf das photolytische Verhalten der Verbindungen festzustellen, wurden die Photolyseexperimente in destilliertem Wasser und Abwasser durchgeführt. Für die Bestrahlungsversuche wurde ein handelsüblicher Quecksilber-Niederdruckstrahler (254 nm) mit einer spezifischen Leistung von 0,5 W/cm

eingesetzt. Die Bestrahlung erfolgte in Quarzküvetten, die Reaktionen wurden UV-spektroskopisch und teilweise massenspektrometrisch verfolgt.

Für die GC/MS-Analytik wurden die wässrigen Proben mit Ethylacetat ausgeschüttelt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden die Proben bis zur Trockene im Stickstoffstrom eingengt und in einer Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH)-Methanol-Mischung (100 µl; 1 : 1, v : v) aufgenommen. Als interne Standards dienten Hexachlorbenzol, PCB-209 bzw. d¹⁶-Bisphenol A, die zu Beginn der Aufarbeitung zugesetzt wurden.

Tabelle 21: Bestrahlungszeit, Matrix und Art der Detektion bei den Photoabbauprobungen ausgewählter Arzneimittel

Substanz	Matrix	Bestrahlungszeit [min]	Detektion
Amidotrizoesäure	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
Bezafibrat	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 6 / 16 / 30 / 60	UV-VIS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 5 / 15 / 30 / 60 / 120	GC/MS
Carbamazepin	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 7 / 14 / 20 / 60	GC/MS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 5 / 10 / 20 / 30 / 60	GC/MS
Clofibrinsäure	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15	GC/MS
Diclofenac	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 1 / 2 / 3 / 5 / 10	GC/MS
Diethyltoluolamid	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 6 / 16 / 30 / 60	UV-VIS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 5 / 15 / 30 / 60 / 120	GC/MS
Dimethylamino-phenazon	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 7 / 10 / 14 / 20	GC/MS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 1 / 2 / 3 / 5 / 10	GC/MS
Ibuprofen	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 5 / 15 / 30 / 60 / 120	GC/MS
Iopamidol	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
Iopromid	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
Metoprolol	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
Propranolol	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 5 / 10 / 15 / 30	UV-VIS
		0 / 20 / 80 / 140 / 200 / 260 / 320	
Propyphenazon	Dest. H ₂ O	0 / 1 / 2 / 3 / 4 / 5 / 7 / 10 / 14 / 20 / 60	GC/MS
	Dest. H ₂ O + Abwasser	0 / 5 / 10 / 20 / 30 / 60	GC/MS

4.4 Probennahmestellen

In diesem Kapitel werden die Probennahmestellen, die Probenanzahl und die Art der Probennahme für die einzelnen Untersuchungsschwerpunkte tabellarisch aufgelistet.

4.4.1 Teil I: Arzneimittel

Im ersten Teil der Arbeit wurden Fließgewässer, Kläranlagenzu- und –abläufe sowie Deponiesickerwässer untersucht. In Tabelle 22 sind der Ort der Probennahme, die Probennahmestellen vor Ort und die Art der Probe (wässrige und/oder feste Phase) vermerkt. Die Anzahl der Proben für die einzelnen Probennahmestellen und die Probennahmeart (Stichprobe, 24 h-Mischprobe) sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 22: Probennahmestellen, Probenanzahl und Art der Probennahme – Teil I: Arzneimittel

Untersuchungspunkt	Probennahmeort	Probennahmestelle	Probenart	Probenanzahl	Probennahmeart
Oberflächen- gewässer	Schussen	ca. 10 km unterhalb Einleitestelle KA	Wasser	7	24 h-Mischprobe
	Körsch	ca. 500 m oberhalb Einleitestelle KA	Wasser, Sediment	8	Stichprobe
	Krähenbach	ca. 500 m unterhalb Einleitestelle KA	Wasser, Sediment	8	Stichprobe
	KA Stuttgart-		Wasser	1	Stichprobe
	Möhringen	Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	6 / 6	24 h-Mischprobe
		Filtratwasser aus Kammerfilterpresse	Wasser, Schwebstoff	5 / 5	Stichprobe
		Kläranlagenablauf	Wasser	7	24 h-Mischprobe
		Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	5 / 5	Stichprobe
		Kläranlagenablauf	Wasser	5	Stichprobe
		Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	5 / 5	Stichprobe
Kläranlage		Kläranlagenablauf	Wasser	5	Stichprobe
		Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	5 / 5	Stichprobe
		Kläranlagenablauf	Wasser	5	Stichprobe
		Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	4 / 4	24 h-Mischprobe
		Zulauf AFF-Verfahren	Wasser	4	24 h-Mischprobe
		Kläranlagenablauf	Wasser	4	24 h-Mischprobe
		Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	4 / 4	24 h-Mischprobe
		Kläranlagenablauf	Wasser	4	24 h-Mischprobe
		Kläranlagenzulauf	Wasser, Schwebstoff	4 / 4	24 h-Mischprobe
		Kläranlagenablauf	Wasser	4	24 h-Mischprobe

Tabelle 22: Probennahmestellen, Probenanzahl und Art der Probennahme – Teil I: Arzneimittel – Fortsetzung

Untersuchungspunkt	Probennahmeort	Probennahmestelle	Probenart	Probenanzahl	Probennahmeart
Deponie	Ansbach	Sickerwasser	Wasser	1	Stichprobe
	Backnang-Steinbach	Sickerwasser	Wasser	1	Stichprobe
		*Sickerwasser nach BIOMEMBRAT®	Wasser	1	Stichprobe
	Reutlingen-	Sickerwasser	Wasser,	5	Stichprobe
	Schindererteich		Schwebstoff	5	
		Schönungsteich	Wasser,	1	Stichprobe
			Schwebstoff	1	
	Dußlingen	Sickerwasser	Wasser,	5	Stichprobe
			Schwebstoff	2	

* gemeinsame Sickerwasserbehandlung der Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach

4.4.2 Teil II: Weitere organische Spurenstoffe

Im zweiten Teil der Arbeit, der sich mit dem Verhalten organischer Spurenstoffe während des Klärprozesses beschäftigt, wurden einzelne Reinigungsstufen des Lehr- und Forschungsklärwerts der Universität Stuttgart (LFKW) beprobt. Es wurde zum einen eine verweilzeitabhängige Beprobung der einzelnen Kläranlagenprozessschritte vorgenommen, zum anderen wurden Wochenganglinien der vier untersuchten biologischen Prozesse aufgenommen. Die Probennahmestellen sind im Kläranlagenschema (siehe Abbildung 5) eingezeichnet. Untersucht wurden sowohl wässrige als auch Partikelphasen sowie Prozess- und Klärschlämme.

Die einzelnen Verfahrensschritte des LFKW, die in Abbildung 5 dargestellt sind, werden im folgenden kurz beschrieben^[365].

Dem Lehr- und Forschungsklärwert der Universität Stuttgart werden häusliches Abwasser aus dem Stuttgarter Vorort Bösingen und das Abwasser aus dem Universitätsbereich Vaihingen in getrennten Kanälen zugeführt. Die Schmutzfracht entspricht der von ca. 10 000 Einwohnern. Die Rechen- und Siebanlagen bestehen aus zwei Gegenstromrechen (Stababstand 30 mm) und zwei Feinsieben mit integrierter Siebgutentwässerung. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt vor dem belüfteten Sandfang. Anschließend erfolgt im Grobentschlammungsbecken die Vorklärung des Abwassers mit verkürzter Absetzzeit sowie die Abscheidung von Schwimmstoffen. Im Gegensatz zu den anderen drei untersuchten biologischen Verfahren erhält der Oxidationsgraben prozessbedingt das Abwasser vor der Vorklärung. Simultan mit der Abwasserreinigung, die eine gezielte Stickstoffelimination durch intermittierende Denitrifikation einschließt, erfolgt die aerobe Schlammstabilisierung. Das Belebungsverfahren besteht aus einer vorgeschalteten Denitrifikation, vier in Serie geschalteten Belüftungsbecken zur Nitrifikation und zwei Nachklärbecken zur Abtrennung des Belebtschlammes. Zur simultanen Phosphorelimination wird Fällmittel zudosiert. Als Festbettverfahren werden die dreiteilige Scheibentauchkörperanlage mit eigenem Nachklärbecken und der im halbertechnischen Maßstab ausgeführte Tropfkörper mit nachgeschaltetem Mikrosieb zur Schlammabtrennung betrieben. Die Abläufe der vier biologischen Stufen werden vor der Mikrosiebanlage zusammengeführt. Den Mikrosiebtrommeln ist ein Flockungsbecken zur weitergehenden Partikelabtrennung vorgeschaltet.

Zur Schlammvorentwässerung wird eine Zentrifuge betrieben, es werden Flockungshilfsmittel zudosiert. Das anfallende Zentrifugenwasser wird in das Vorklärbecken zurückgeleitet. Die anaerobe Schlammstabilisierung erfolgt in zwei beheizbaren Faultürmen.

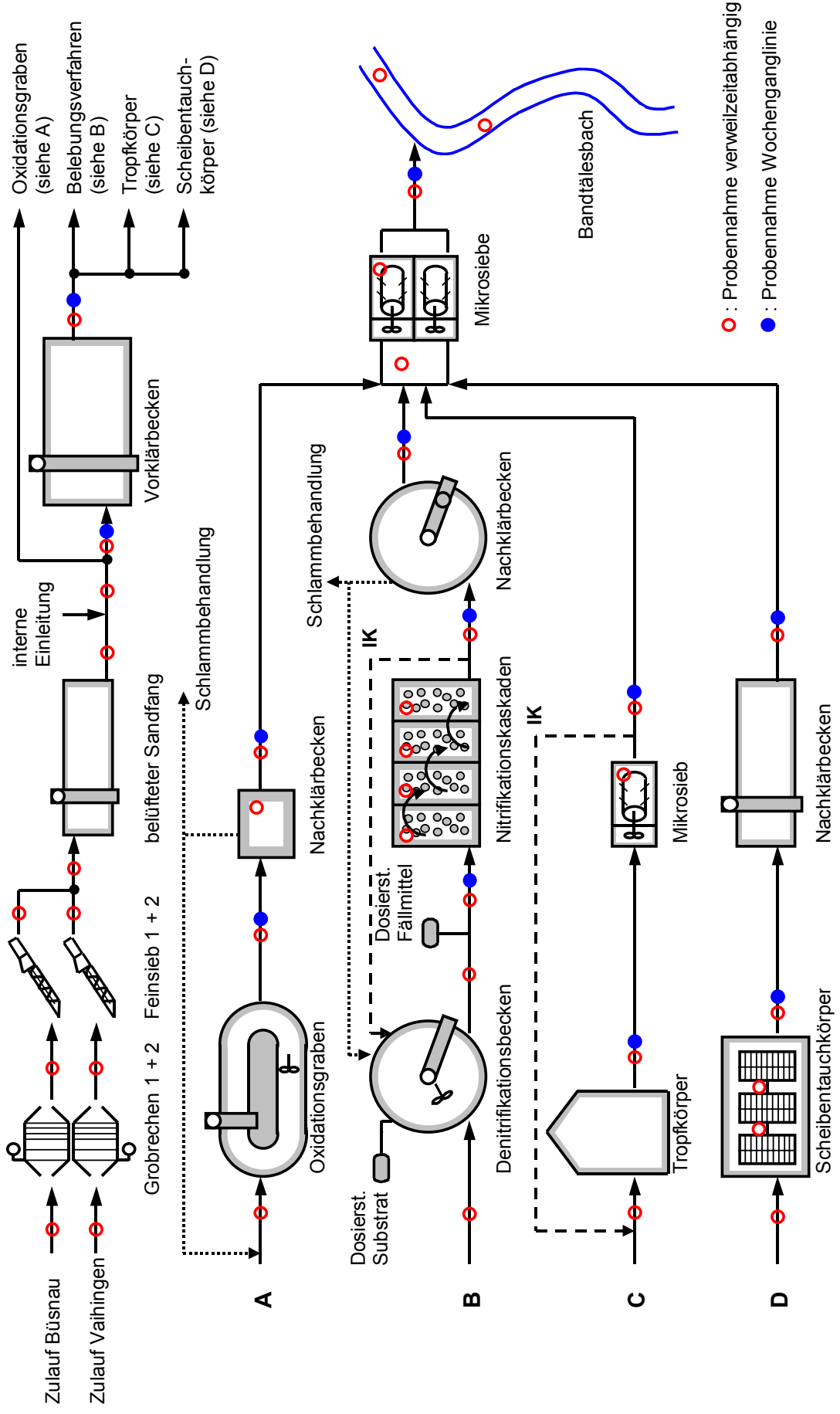


Abbildung 5: Fließschema des Lehr- und Forschungskläranlagenwerks Büsnau

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Vorstellung und die Diskussion der Ergebnisse dieses Teilkapitels werden in zwei Teilbereiche untergliedert. Der erste Teil widmet sich im speziellen dem Vorkommen und Verhalten von Arzneimitteln in der aquatischen Umwelt und ihrem Eintrag über kommunale Kläranlagen und Deponien. Der zweite Abschnitt der Untersuchungen soll Anhaltspunkte dafür liefern, an welchen Prozessschritten einer Kläranlage eingegriffen werden kann, um die Elimination umweltrelevanter organischer Spurenstoffe zu verbessern.

Im ersten Teil wird zunächst auf die Belastung von Oberflächengewässern mit Arzneimittelrückständen eingegangen. Es wurden Wochenganglinien von zwei Fließgewässern (Körsch, Schussen) mit hohem Abwasseranteil aufgenommen, als Referenz wurde ein naturnaher Bach (Krähenbach) beprobt. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss der Kläranlage Stuttgart-Möhringen auf die als Vorfluter dienende Körsch diskutiert. Als nächstes werden dann die Ergebnisse aus den Beprobungen von Kläranlagen in Baden-Württemberg mit unterschiedlicher Prozessführung vorgestellt. Die Eliminationsleistungen der einzelnen Kläranlagen wurden unter Berücksichtigung der Abwasserzusammensetzung, der Kapazität (Einwohnerwerte) sowie der Prozessführung und unter Beachtung individueller Substanzeigenschaften verglichen. Neben dem Haupteintragspfad „kommunale Kläranlage“ kann auch die Ablagerung von Altmedikamenten auf Deponien zu einem Eintrag in die Oberflächengewässer führen. Hier wurde im speziellen die Frage geklärt, welchen Anteil das Deponiesickerwasser an der Gesamtfracht des Kläranlagenzulaufs hat. Da an vielen Deponiestandorten in Baden-Württemberg eine Sickerwasserbehandlung durchgeführt wird, wurde das Sickerwasser zweier Deponien (Ansbach, Backnang-Steinbach) vor und nach der gemeinsamen Behandlung (BIOMEMBRAT[®]-Verfahren) untersucht. Des Weiteren wurden Laborversuche zum Adsorptionsverhalten von ausgewählten Arzneimitteln an Aktivkohle und zur Photostabilität der Verbindungen durchgeführt. Die Experimente ermöglichten zum einen Rückschlüsse auf das Verhalten der Pharmaka in der Umwelt und im Klärprozess. Zum anderen lieferten sie Anhaltspunkte zur Umweltstabilität der Medikamente und ihrem möglichen Abbau in der als weitergehende Abwasserbehandlungsstufe ein-

gesetzten UV-Behandlung zur Desinfektion und Entkeimung von Kläranlagenabläufen.

Zu Anfang jedes Kapitels wird zunächst ein Gesamtüberblick über die Arzneimittelbefunde gegeben. Zudem wurden Konzentrationsverläufe (Ganglinien) dargestellt, um Witterungseinflüsse, Änderungen der Abwasserzusammensetzung und mögliche Auswirkungen auf die Elimination und den Eintrag in das Oberflächengewässer zu erfassen. Der Vergleich der Befunde in den recht unterschiedlichen Proben erfolgte über eine Musteranalyse. Die Muster geben das Verhältnis der Konzentrationen ausgewählter Arzneimittel zueinander in den einzelnen Proben wieder. Für eine detailliertere Betrachtung war es hilfreich, die untersuchten Arzneimittel auf Basis der Eigenschaften, die ihr Verhalten bestimmen, grob zwei Gruppen zuzuordnen und jeweils unabhängige Muster der einzelnen Probenarten zu erstellen. Die Musteranalyse sollte Unterschiede und Zusammenhänge bezüglich der Zusammensetzung der Proben verdeutlichen. So geben Musterverschiebungen bei äußeren Einflüssen wie Niederschlag Aussagen über das substanzspezifische Verhalten innerhalb einer Gruppe und zwischen den Gruppen. Anhand der Musteranalysen wurden charakteristische „Fingerabdrücke“ für die einzelnen Umweltproben herausgearbeitet, die letztendlich die Ermittlung von charakteristischen „Leitsubstanzen“ erleichtern. Mit diesen wurden die Muster mit Hilfe von Indices typisiert. Als Leitsubstanzen und typische Vertreter der beiden Gruppen wurden Arzneimittel ausgewählt, die erfahrungsgemäß in den meisten Probenarten bzw. Umweltkompartimenten stets vorkommen. Die Arzneimittel Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen bilden den sogenannten „BDI-Index“ (I_{BDI}), während der „PCD-Index“ (I_{PCD}) das Konzentrationsverhältnis der Verbindungen Propyphenazon, Carbamazepin und Diethyltoluolamid zueinander angibt. Die gebildeten Indices wurden zur Charakterisierung und zum Vergleich unterschiedlicher Probenarten herangezogen.

Der zweite Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit dem Verhalten synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess. Es wurden vier parallel betriebene Anlagen mit unterschiedlicher biologischer Reinigungstechnik untersucht. Bei den untersuchten aeroben biologischen Reinigungsprozessen handelt es sich um zwei Systeme mit suspendierter Biomasse (konventionelle Belebungsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation, Oxidationsgraben zur simultanen, aeroben Schlammstabilisierung) und zwei Festbettverfahren mit sessilen Mikroorganismen (Scheiben-

tauchkörper, Tropfkörper). Aufgrund ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften werden organische Spurenstoffe entweder gelöst oder in partikelgebundener Form in die Kläranlage ein-, aber auch ausgetragen. Die Verteilung einer Substanz zwischen wässriger und fester Phase, die sich während des Klärprozesses durchaus ändern kann, bestimmen die Art und Weise der Elimination der Verbindung aus dem Abwasser bzw. deren Eintrag in den Vorfluter. Um nicht nur die Entfernung gelöster Verbindungen aus dem Abwasser, sondern auch die sorptive Bindung an Partikel bzw. Klärschlamm berücksichtigen zu können, wurden sowohl wässrige als auch Partikelphasen sowie Prozess- und Klärschlämme untersucht. Zuerst werden die Ergebnisse aus der verweilzeitabhängigen Beprobung der einzelnen Kläranlagenprozessschritte vorgestellt. Diese sollten Aussagen darüber ermöglichen, in welchem Prozessschritt die Verbindungen mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften hauptsächlich eliminiert werden. Es wurden zusätzlich zwei Wochenganglinien aufgenommen, um die Schwankungsbreite der Konzentrationen, die Stabilität der Elimination der Verbindungen im Klärprozess beurteilen und mögliche Einflussgrößen wie Abwasserzusammensetzung oder Temperatur erfassen zu können. Durch den Vergleich der mit dem gleichen Abwasser beaufschlagten Anlagentypen sollte festgestellt werden, ob die Art des Prozesses den biologischen Abbau einer Verbindung beeinflusst.

5.1 Befunde in Oberflächengewässern

In den letzten Jahren häuften sich Berichte über Arzneimittelbefunde in Oberflächengewässern, Trink- und Grundwässern (siehe Kapitel 3.1.4.2). Bereits 1985 wurden Pharmaka und Hormone als umweltrelevante Stoffe erkannt und theoretische Konzentrationen ausgewählter pharmazeutischer Wirkstoffe in Oberflächengewässern anhand von Verschreibungsmengen abgeschätzt^[264].

Frühe Untersuchungen von Arzneimittelrückständen in der Umwelt konzentrierten sich auf Clofibrinsäure, den Hauptmetaboliten der drei Lipidsenker Etofibrat, Etofyllin-clofibrat und Clofibrat^[242]. Inzwischen wurden jedoch die Analysen ausgeweitet und eine viel breitere Palette an Arzneimitteln detektiert. Die gefundenen Konzentrationen der Pharmaka in Flüssen und Seen liegen zumeist im ng/l-Bereich. Ein in Deutschland bundesweit durchgeführtes Untersuchungsprogramm^[205] zu Arzneimitteln in der Umwelt belegt, dass nahezu alle deutschen Fließgewässer mit Arzneimittelrückständen belastet sind. In Oberflächengewässern wurden dabei insbesondere die Lipidsenker Bezafibrat und Clofibrinsäure, die Analgetika/Antirheumatika Diclofenac, Ibuprofen, Phenazon und Propyphenazon, sowie die Betablocker Metoprolol und Sotalol und das Antiepileptikum Carbamazepin gefunden. Aber auch Röntgenkontrastmittel wie Iopamidol oder Iopromid und einige Antibiotika und Chemotherapeutika wurden nachgewiesen^[205, 366]. Die Konzentrationen der detektierten Pharmaka lagen teilweise über 0,5 µg/l.

Die zahlreichen Untersuchungen zu Arzneimittelrückständen in Oberflächengewässern zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen den Konzentrationsbefunden und der Abwassereinleitung bzw. der Größe des Fließgewässers. Insbesondere kleine Gewässer mit hohem Abwasseranteil weisen hohe Arzneimittelkonzentrationen auf. Um den Verbleib von Pharmaka zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit die Fließgewässer Schussen und Körsch mit hohem Abwasseranteil sowie der als naturnah eingestufte Krähenbach beprobt. Zur Erfassung des Einflusses der Abwassereinleitung auf die Konzentrationen wurden im Falle der Körsch Wasser- und Sedimentproben ober- und unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen genommen sowie die Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage bestimmt.

5.1.1 Charakterisierung der untersuchten Fließgewässer

Die Untersuchung des Bodenseezuflusses Schussen wurde im Rahmen des BWPLUS-Projektes „Entwicklung und Validierung von *in vitro* Prüfsystemen zum Nachweis von endokrin wirksamen Fremdstoffen: Chemisch-analytische Überprüfung und biologischer Nachweis von potentiell endokrin wirksamen Stoffen in Kläranlagenausläufen bzw. Vorflutern“^[367] vorgenommen. Die Schussen zählt zu den am stärksten mit organischen Spurenstoffen belasteten Flüssen des Bodensees, die Belastung mit Arzneimitteln ist durch andere Untersuchungen belegt^[5, 218, 284, 340]. Im Einzugsgebiet der Schussen (791 km²) liegen zahlreiche Industriebetriebe sowie eine größere Klinik in Ravensburg, der städtische Einfluss (dicht besiedelte sowie industriell erschlossene Gebiete) zeigt sich sowohl im Flusszustand (begradigt, künstliches Flussbett) als auch in der Belastung mit organischen und anorganischen Verbindungen^[368]. In der ersten Oktoberwoche 2000 (01.10.00 – 07.10.00) wurden an sieben aufeinanderfolgenden Tagen jeweils zeitproportionale Tagesmischproben (Gesamtvolumen pro Tag 25 l) mittels eines automatischen Probensammlers genommen. Ort der Probennahme war die Station Lochbrücke des Instituts für Seenforschung, Langenargen. Diese Probennahmestelle liegt ca. 10 km flussabwärts der Kläranlage Langwiese, die als einer der Hauptbelasteter der Schussen identifiziert wurde^[218]. Im Verlauf der Probennahme traten zwei Regenereignisse mit täglichen Niederschlagsmengen von 9 bzw. 11 mm auf, die zu einer signifikanten Erhöhung des Flusspegels führten. Mit Hilfe der Wochenganglinie sollte die chronische Belastungssituation der aquatischen Organismen im Fließgewässer Schussen durch Arzneimitteln aufgezeigt und daraus ein „risk assessment“ für das Gewässer abgeleitet werden.

Im Rahmen des vom Umweltministerium Baden-Württemberg geförderten Projektes „Pharmaka und Hormone in der Umwelt“^[369] wurden die Fließgewässer Körsch und Krähenbach untersucht. Die Belastungssituation der Körsch ähnelt der des Bodenseezuflusses Schussen; entlang der Körsch befinden sich zahlreiche Kläranlagen, die dieses Fließgewässer als Vorfluter nutzen und eine potentielle Kapazität von über 330 000 Einwohnerwerten^[354] haben. Dies hat zur Folge, dass ca. 36 % der Gesamtwasserfracht aus geklärtem Abwasser besteht, in Trockenperioden steigt der Anteil sogar auf über 80 % an. Aufgrund des hohen Abwasseranteils ist mit hohen Gehalten an organischen Spurenstoffen zu rechnen. Diese sehr starke Ver-

schmutzung mit organischen, sauerstoffzehrenden Verbindungen spiegelt sich auch in der Güteklasseinteilung (Güteklasse III^[370]) wider, es treten flächendeckende Kolonien von fadenförmigen Abwasserbakterien auf. Neben den Kläranlagen sind sicherlich auch die im Oberlauf des Gewässers angesiedelten Regenüberlaufbecken für die Belastung der Körsch mitverantwortlich^[371].

In früheren Untersuchungen wurde eine Belastung des Krähenbachs durch dort befindliche Regenüberlaufbecken angenommen. Im Gegensatz zur Körsch wird aber in den in seiner Natürlichkeit weitgehend erhaltenen Krähenbach kein Kläranlagenablauf eingeleitet. Untersuchungen ergaben eine Einteilung in die Güteklasse II - III^[371], also eine mäßige Verunreinigung des Wassers mit guter Sauerstoffversorgung.

Zeitgleich mit der Beprobung der Kläranlage Möhringen wurden Wasser- und Sedimentproben des Vorfluters (Körsch) 500 m ober- und unterhalb der Kläranlage genommen. Die stichprobenartige Beprobung des Fließgewässers erfolgte über den Zeitraum einer Woche. Mit Hilfe der Wochenganglinie sollten zumindest teilweise die Nachteile der Körsch als Probennahmestelle vermindert bzw. berücksichtigt werden. Als nachteilig wird der stark schwankende Wasserspiegel vor allem bei Niederschlagsereignissen, die stark wechselnde Sedimentzusammensetzung und hauptsächlich der starke Wechsel im Verhältnis von Abwasser zu Oberflächenwasser angesehen. Der Krähenbach diente bei der Untersuchung als Referenzgewässer, da er nicht durch Abwässer belastet ist.

Die Probennahmepunkte an der Körsch unterscheiden sich bezüglich der Fließgeschwindigkeit und damit auch in den Sedimenteigenschaften. Der geologische Untergrund der beiden Gewässer besteht aus Sandstein und Muschelkalk, das Sediment des Krähenbachs besteht aus Kies, Sand und Grobschluff. Der Probennahmepunkt oberhalb der Kläranlage liegt in einem langsamfließenden Gewässerabschnitt, das Sediment ist dementsprechend feinkörniger und zum Teil schlammig. Unterhalb der Kläranlage ist die Fließgeschwindigkeit deutlich erhöht, die Ablagerungen sind grobkörniger. Diese unterschiedliche Sedimentzusammensetzung und -struktur ist bei der Interpretation von Messergebnissen zu berücksichtigen, da dadurch die Phasenverteilung von Substanzen erheblich beeinflusst wird. Der Sedimentcharakter wechselte während der Probennahme nahezu täglich. Ein Regenereignis vom dritten auf den vierten Probennahmetag erhöhte die Wasser-

menge in kurzer Zeit um das vier- bis fünffache. Dadurch wurden die gesamten vorher vorhandenen Sedimentablagerungen weggespült. Erst in den Folgetagen fand wieder eine Sedimentbildung statt.

Die untersuchten Fließgewässer unterscheiden sich also stark in ihrer Belastungssituation.

5.1.2 Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Fließgewässern

In allen untersuchten Fließgewässern konnten Arzneimittel nachgewiesen werden, auch im nicht durch Abwassereinleitungen belasteten Krähenbach. Insgesamt konnten in der Schussen zehn der 20 ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe mit Konzentrationen zwischen 10 ng/l und 272 ng/l nachgewiesen werden. Körsch und Krähenbach wurden auf insgesamt 28 Einzelstoffe analysiert. Davon wurden im Krähenbach 15 Verbindungen mit Konzentrationen größer 10 ng/l detektiert, nur zwei Pharmaka (Primidon und Dihydrocodein) konnten nicht nachgewiesen werden. Die Arzneimittel lagen dabei in ähnlichen Konzentrationen vor wie in der Körsch oberhalb der Abwassereinleitestelle. Am stärksten belastet mit verschiedenen Arzneimittelwirkstoffen war die Körsch unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen. Die Konzentrationen lagen zwischen < 10 ng/l bis maximal 1798 ng/l. Auf den Medianwerten beruhend ergab sich für die Schussen folgende Reihenfolge der Pharmakakonzentrationen: Carbamazepin > Diclofenac > Bezafibrat > Diethyltoluolamid.

Während in der Körsch unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen Diclofenac, gefolgt von Bezafibrat, Carbamazepin und Diethyltoluolamid dominierte, trat mit Bezafibrat > Piroxicam > Iopromid > Carbamazepin in der Körsch oberhalb der Einleitestelle eine andere Reihenfolge auf (siehe Abbildung 6). Bei der Einmalbeprobung des Krähenbachs wurden die Verbindungen Iopromid, Bezafibrat, Piroxicam und Ibuprofen in Konzentrationen < 100 ng/l detektiert. Abbildung 6 verdeutlicht die in den Gewässern vorgefundenen unterschiedlichen Konzentrationsbereiche und die bei der Körsch durch die Abwassereinleitung verursachten Effekte.

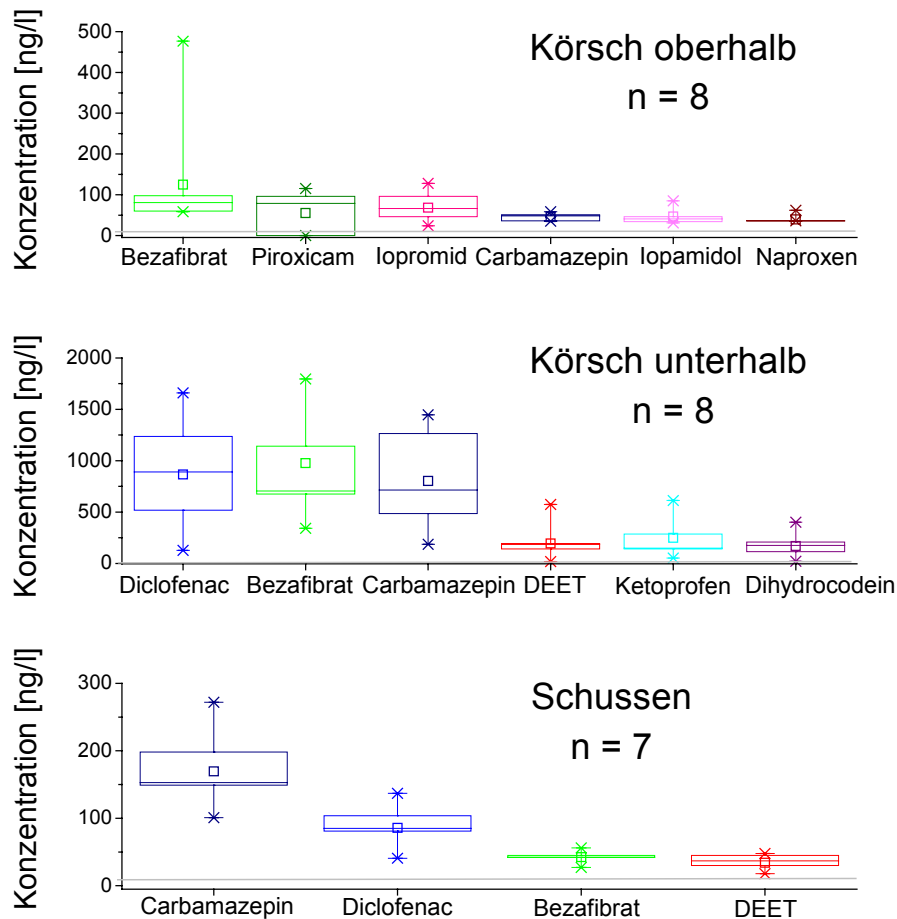


Abbildung 6: Konzentrationsverteilung der sechs bzw. vier Arzneimittelwirkstoffe mit den höchsten Mediankonzentrationen in den untersuchten Fließgewässern

Betrachtet man das vorgefundene Substanzspektrum der untersuchten Fließgewässer näher, so zeigte sich eine gewisse Ähnlichkeit. Das Analytenmuster der eine Säurefunktion enthaltenden Wirkstoffe wies sowohl bei der Schussen als auch bei der Körsch unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen weitgehende Übereinstimmungen auf. In beiden Fällen wurde das Muster durch Diclofenac und Bezafibrat dominiert. In der Schussen lag die Diclofenac-Konzentration über den gesamten Probennahmezeitraum über der Bezafibrat-Konzentration, während in der Körsch eher eine Gleichverteilung der beiden Substanzen zu beobachten war. Die anderen Wirkstoffe traten in niedrigeren Konzentrationen auf, ihr Verhältnis zueinander gleicht sich aber ebenfalls in den beiden Fließgewässern (siehe Abbildung 7). Oberhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen, aber auch in dem als Referenz dienenden Krähenbach waren diese Verbindungen hingegen teilweise mitprägend für das auftretende Muster. Im größeren Schwankungen unterliegenden Muster der Körsch-Wochen-

ganglinie trat Diclofenac im Gegensatz zu Bezafibrat nur untergeordnet auf. Das von den Proben der anderen beiden Probennahmestellen abweichende Muster ist möglicherweise auf den fehlenden bzw. geringeren Abwasseranteil zurückzuführen. Zudem lassen die im Vergleich zu den abwasserbeeinflussten Probennahmestellen niedrigeren Konzentrationen Schwankungen deutlicher hervortreten. Auch bei der Substanzgruppe, die die neutralen und basischen Wirkstoffe zusammenfasst, lassen sich ähnliche Zusammenhänge erkennen. Sowohl bei der Schussen als auch bei der Körsch unterhalb der Einleitestelle trat im Muster ausschließlich Carbamazepin hervor. Bei insgesamt niedrigeren Konzentrationsniveaus traten in der Stichprobe des Krähenbachs vor allem Phenazon, Dimethylaminophenazon und Carbamazepin auf, die Konzentrationen der übrigen Wirkstoffe lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die Wirkstoffe der Phenazongruppe traten auch in der Körsch oberhalb der Kläranlage verstärkt auf, dennoch dominierte Carbamazepin in sechs von acht Proben. Zusätzlich wurde der Vasodilatator Pentoxifyllin gefunden.

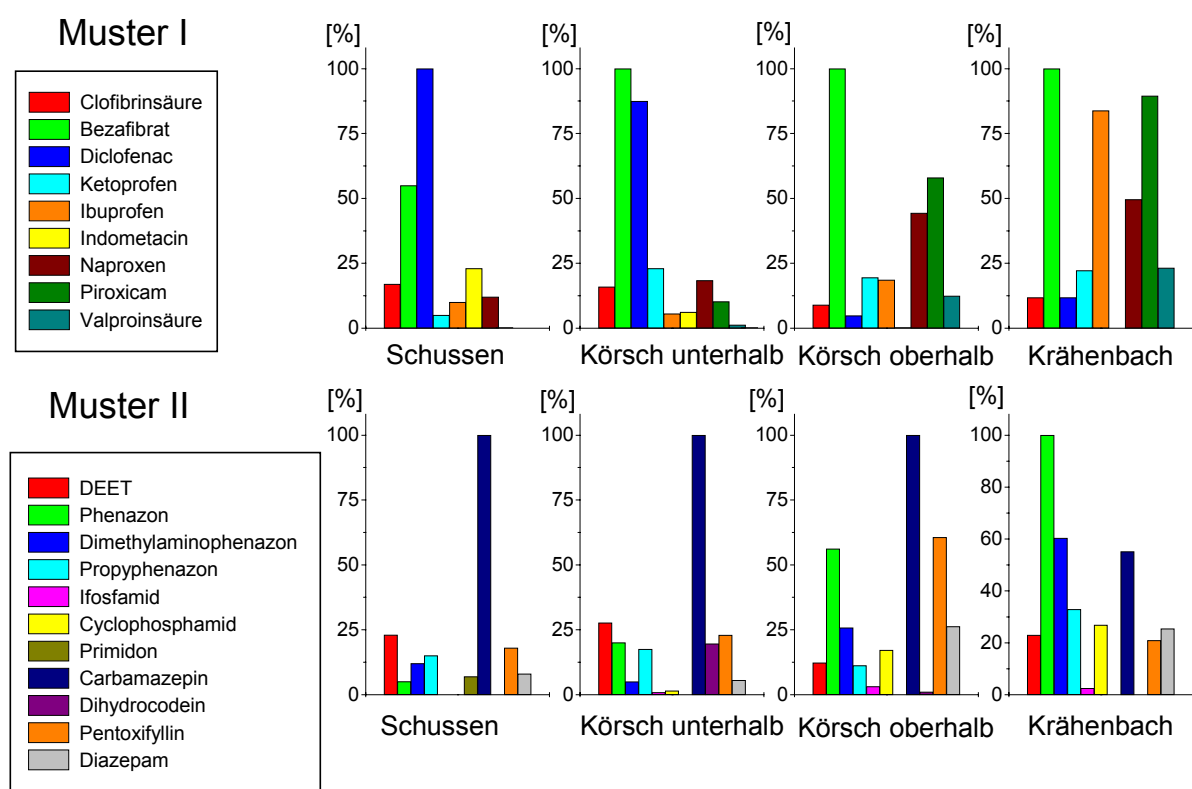


Abbildung 7: Analytenmuster der sauren (Muster I) und neutralen/basischen Wirkstoffe (Muster II) in den untersuchten Proben der Oberflächengewässer

5.1.3 Einfluss der Kläranlage

Durch die Einleitung von gereinigtem Abwasser in den Vorfluter änderten sich die Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Säurekapazität, aber auch der Anteil UV-absorbierender Verbindungen. Daneben hat der Abwasseranteil auch einen Einfluss auf die Arzneimittelkonzentrationen im Fließgewässer (siehe Kapitel 3.1.4.2). Die Untersuchungsergebnisse der Körsch belegten diesen Zusammenhang. Über den Probennahmezeitraum betrug die mittlere Leitfähigkeit in der Körsch vor der Einleite-stelle 727 μS , durch die Einleitung des gereinigten Abwassers (792 μS) erhöhte sich die Leitfähigkeit im Gewässer auf 784 μS . Auffällig ist die Änderung des Anteils UV-absorbierender Substanzen: durch die Abwassereinleitung erhöhte sich im Wellenlängenbereich zwischen 190 nm und 240 nm die mittlere normierte Absorptionsfläche von 53,4 ($\text{I} \times \text{nm}$)/l auf 125,8 ($\text{I} \times \text{nm}$)/l. Im Wellenlängenbereich zwischen 240 - 400 nm traten keine signifikanten Unterschiede in der Absorption zwischen Fließgewässer und Kläranlagenablauf auf. Im sichtbaren Bereich (400 - 800 nm) korrelierte die Absorptionserhöhung interessanterweise nicht mit der Abwassereinleitung. Schließt man weitere Einflussgrößen wie Regenüberlaufbecken oder natürliche Änderung der chemisch-physikalischen Parameter aus, ergibt sich aus diesen Daten grob ein Mischungsverhältnis von kommunalem Abwasser zu Fließgewässer von 1 : 1 an der unteren Probennahmestelle. Dieses Mischungsverhältnis zeigte sich auch bei einigen Medikamenten wie z.B. bei Diclofenac; hier lag die mittlere Konzentration oberhalb der Kläranlage unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l, nach Einleitung des Abwassers ($\bar{c} = 1608 \text{ ng/l}$) erhöhte sich die mittlere Konzentration auf 866 ng/l. Bei den Konzentrationen anderer Wirkstoffe ließ sich kein Zusammenhang zu dem geschätzten Mischungsverhältnis von 1 : 1 herstellen. Als Grund hierfür ist anzuführen, dass es sich bei den Ablaufproben immer um 24-h-Mischproben, bei den Gewässerproben um Stichproben handelte. Zudem werden mittlere Konzentrationen verglichen, die die zum Teil erheblichen Schwankungen, vor allem in Abhängigkeit von der geführten Wassermenge, nicht berücksichtigen. Die in der Körsch über eine Strecke von ca. 1 km (mit der dazwischenliegenden Kläranlage) festgestellte Konzentrationserhöhung um bis zu zwei Zehnerpotenzen zeigt jedoch deutlich den Einfluss der Abwassereinleitung. Wie aus Abbildung 7 ersichtlich, wird auch der charakteristische „Fingerabdruck“ eines Fließgewässers durch das kommunale Abwasser verändert. In Tabelle 23 sind die mittleren BDI- und PCD-Indices der untersuchten Fließgewässer sowie des Klär-

anlagenablaufs der in die Körsch einleitenden Kläranlage Stuttgart-Möhringen aufgeführt. Zum Vergleich sind auch die aus Literaturdaten berechneten Indices für eine weitere Probennahmestelle an der Körsch angegeben. An den zur Charakterisierung der Muster dienenden Indices I_{BDI} und I_{PCD} ist der Einfluss der Abwassereinleitung erkennbar. Bei Fließgewässern, die nicht oder nur gering mit kommunalem Abwasser belastet sind, dominieren Bezafibrat und Ibuprofen über Diclofenac. Durch den Auslass des gereinigten Abwassers ($I_{BDI} = 30,8 : 70,7 : 1,0$) verschob sich dieses Verhältnis, der Anteil von Diclofenac, das im Klärprozess offensichtlich im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen schlechter eliminiert wird (siehe Kapitel 5.2.4), erhöhte sich. Abwasserbelastete Gewässer zeichnen sich somit durch ein bis zur Gleichverteilung der Pharmaka Bezafibrat und Diclofenac reichendes Verhältnis aus.

Tabelle 23: Mittlere BDI- und PCD-Indices der untersuchten Fließgewässer und des Kläranlagenablaufs der Kläranlage Stuttgart-Möhringen (Bezafibrat-Diclofenac-Ibuprofen-Index bzw. Propyphenazon-Carbamazepin-Diethyltoluolamid-Index)

Probennahmestelle	BDI-Index	PCD-Index
Krähenbach	8,5 : 1,0 : 7,1	1,4 : 2,4 : 1,0
Körsch oberhalb	29,7 : 1,0 : 5,4	1,0 : 12,0 : 1,3
Körsch unterhalb	48,3 : 42,8 : 1,0	1,0 : 5,7 : 1,4
Schussen	7,6 : 14,0 : 1,0	1,0 : 7,2 : 1,4
Ablauf Kläranlage Stuttgart-Möhringen	30,8 : 70,7 : 1,0	1,0 : 8,6 : 2,0
Körsch (Friedrichsmühle) ^[280]	7,5 : 11,1 : 1,0	1,0 : 22,8 : ?

Die Analytenmuster im Fließgewässer unterhalb der Kläranlage wiesen eine deutliche Übereinstimmung mit dem Kläranlagenablauf auf (siehe Abbildung 8), die Analytenprofile waren im Vergleich zum Oberlauf stark verändert. Hier ist also eine Beeinträchtigung des Gewässers durch das gereinigte Abwasser offensichtlich. Betrachtet man die Analytenmuster der Einzeltage sowohl im Fließgewässer als auch im Kläranlagenablauf, so lässt sich die im Vergleich zum Kläranlagenablauf erkennbare höhere Konzentration von Bezafibrat über die starke Beeinflussung des Analytenmusters durch den Oberlauf der Körsch erklären (siehe Abbildung 7). Aufgrund eines Regenereignisses war Bezafibrat im Muster im Unterlauf stark dominierend, während sich im Ablauf der BDI-Index an diesem Tag nicht änderte.

Diese starke Verschiebung ist natürlich auch im Grundmuster, welches ein integrierendes Bild über den Wochengang darstellt, erkennbar.

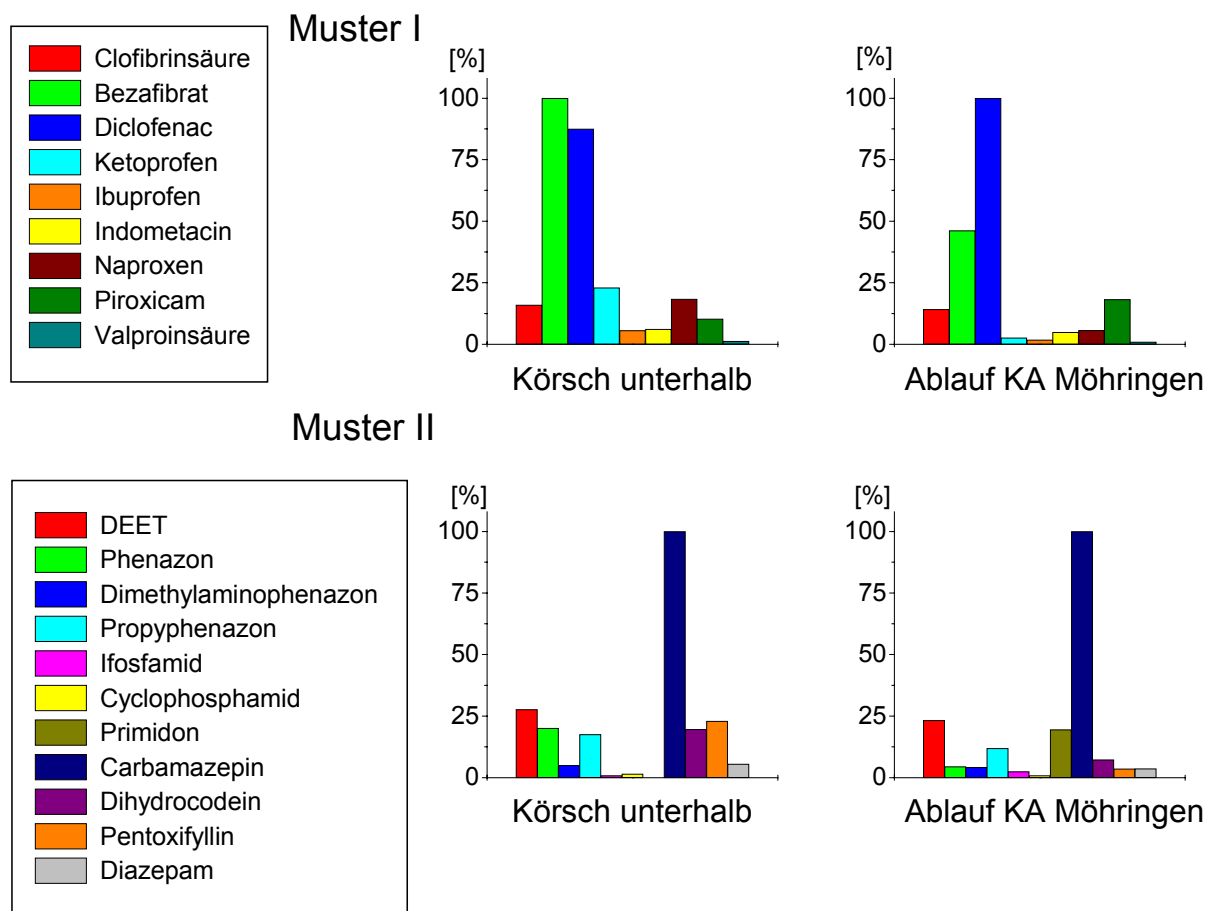


Abbildung 8: Vergleich der Analytenmuster der untersuchten Proben aus Kläranlagenablauf und aufnehmendem Vorfluter

5.1.4 Einfluss des Abstandes von der Einleitestelle/Abwasseranteils

Mit zunehmendem Abstand von der Einleitestelle verringert sich der Abwasseranteil im Vorfluter. Leiten mehrere Kläranlagen im Laufe der Fließstrecke in das Gewässer ein bzw. münden andere als Vorfluter genutzte Flüsse ins Flusssystem, sinkt zwar die Abwasserbelastung zwischen den einzelnen Einleitungsstellen aufgrund von natürlichen Selbstreinigungsprozessen des Fließgewässers, insgesamt nimmt die Belastung jedoch ständig zu^[372]. Längsprofiluntersuchungen an verschiedenen Flüssen zeigen, dass gering belastete Zuflüsse zur Verdünnung der Arzneimittelkonzentrationen führen^[279, 280] bzw. Abbau- und Sedimentationsvorgänge im Gewässer für abnehmende Konzentrationen im Fließgewässerverlauf sorgen^[279]. Vergleicht man die mittleren Konzentrationen der Medikamente in der Schussen und der Körsch unterhalb der Kläranlage, so waren diese im Bodenseezufluss um den

Faktor 2 bis 25 geringer. Dies könnte durch die unterschiedliche Entfernung von der Einleitestelle bzw. dem Abwasseranteil zustande kommen. Die Probennahmestelle der Schussen liegt ca. 10 km flussabwärts der einleitenden Kläranlage, während an der Körsch die Proben direkt unterhalb der Kläranlage im Abstand von ca. 500 m genommen wurden. Im letzteren Fall dürfte die Durchmischung bzw. der Verdünnungsfaktor im Gewässer geringer sein.

Der Einfluss des Abwasseranteils auf die im Fließgewässer vorzufindenden Arzneimittelkonzentrationen zeigt sich auch beim Vergleich der eigenen Daten mit den in der Literatur angegebenen Gehalten pharmazeutischer Wirkstoffe in der Körsch an der Probennahmestelle Friedrichsmühle^[280]. Diese Landesmessstelle liegt ca. 20 km von der eigenen Messstelle (unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen) entfernt. Auf der Fließstrecke zwischen diesen beiden Probennahmestellen liegen fünf weitere Kläranlagen, die die Körsch als Vorfluter nutzen, und die Mündungsstelle des Sulzbaches, in dessen Einzugsgebiet der Flughafen Stuttgart liegt. Trotz der weiteren Einleitestellen waren die Konzentrationen der Medikamente an dieser Station generell niedriger. Dies ist auf den höheren Verdünnungsfaktor bedingt durch die größere Wasserführung in diesem Bereich zurückzuführen.

Auch an den Analytenmustern bzw. an den zu ihrer Charakterisierung herangezogenen Indices (siehe Tabelle 23) sind Veränderungen mit zunehmendem Abstand von der Einleitestelle erkennbar. Je entfernter die Probennahmestelle, desto geringer wurde der Diclofenacanteil am I_{BDI} ; dieser näherte sich also den Verhältnissen im gering belasteten Fließgewässer an. Dies kann durch einen möglichen mikrobiellen oder photolytischen Abbau bzw. durch Sedimentation mit Schwebstoffen erklärt werden, wie er in der Literatur diskutiert wird^[39, 251, 271, 279]. Der PCD-Index wurde mit zunehmender Entfernung immer mehr durch das persistente Antiepileptikum Carbamazepin bestimmt.

Tabelle 24: Mittlere Konzentrationen ausgewählter Pharmaka in der Schussen und der Körsch

Substanz	Schussen	Körsch	Körsch
		(Möhringen)	(Friedrichsmühle) [280]
Mittlere Konzentration [ng/l]			
Bezafibrat	43	977	495
Carbamazepin	170	803	460
Clofibrinsäure	15	162	127
Diclofenac	86	866	678
Iopamidol	n. a.	223	775
Iopromid	n. a.	60	16
Ketoprofen	< 10	248	11*
Metoprolol	n. a.	108	175
Naproxen	10	196	48
Piroxicam	n. n.	82	n. a.

n. a.: nicht analysiert n. n.: nicht nachweisbar * maximale Konzentration

5.1.5 Einfluss des Niederschlags

Am Beispiel des Fließgewässers Körsch wird der Einfluss des Niederschlags auf die chemisch-physikalischen Kenngrößen eines Gewässers und die detektierbaren Arzneimittelkonzentrationen diskutiert. In erster Linie geht man davon aus, dass Regenereignisse, die eine Erhöhung des Flusspegels nach sich ziehen, zu einer Verdünnung führen, die sich in niedrigeren Konzentrationen äußert.

In der Körsch führte ein Regenereignis am vierten Probennahmetag zu einer signifikanten Verringerung des pH-Werts und der Leitfähigkeit, und zwar sowohl unterhalb als auch oberhalb der Einleitestelle der Kläranlage Stuttgart-Möhringen. Dies galt auch für die Säurekapazität und den Parameter „UV-absorbierende Substanzen“ (190 - 240 nm); der Anteil UV-absorbierender Substanzen im Bereich von 240 - 400 nm stieg dagegen an. Genauso wie das Fließgewässer verhielt sich das Abwasser des Kläranlagenablaufes; Leitfähigkeit, pH-Wert, Säurekapazität und

der Anteil der UV-absorbierenden Verbindungen im Bereich von 190 - 240 nm verringerten sich während des Niederschlags (siehe Abbildung 9).

Die Arzneimittelkonzentrationen änderten sich im Oberlauf der Körsch während der ersten drei Tage des Probenahmezeitraums nur wenig. Einhergehend mit dem starken Regenereignis, das zu einer abrupten Erhöhung der Wassermenge führte (geschätzte Zunahme um den Faktor 3 – 4), konnte im Gegensatz zu den chemisch-physikalischen Kenngrößen eine signifikante Konzentrationserhöhung beobachtet werden. Nach dem Regenereignis gingen die Konzentrationen über den restlichen Verlauf der Probenahme einhergehend mit der abnehmenden Wassermenge wieder zurück.

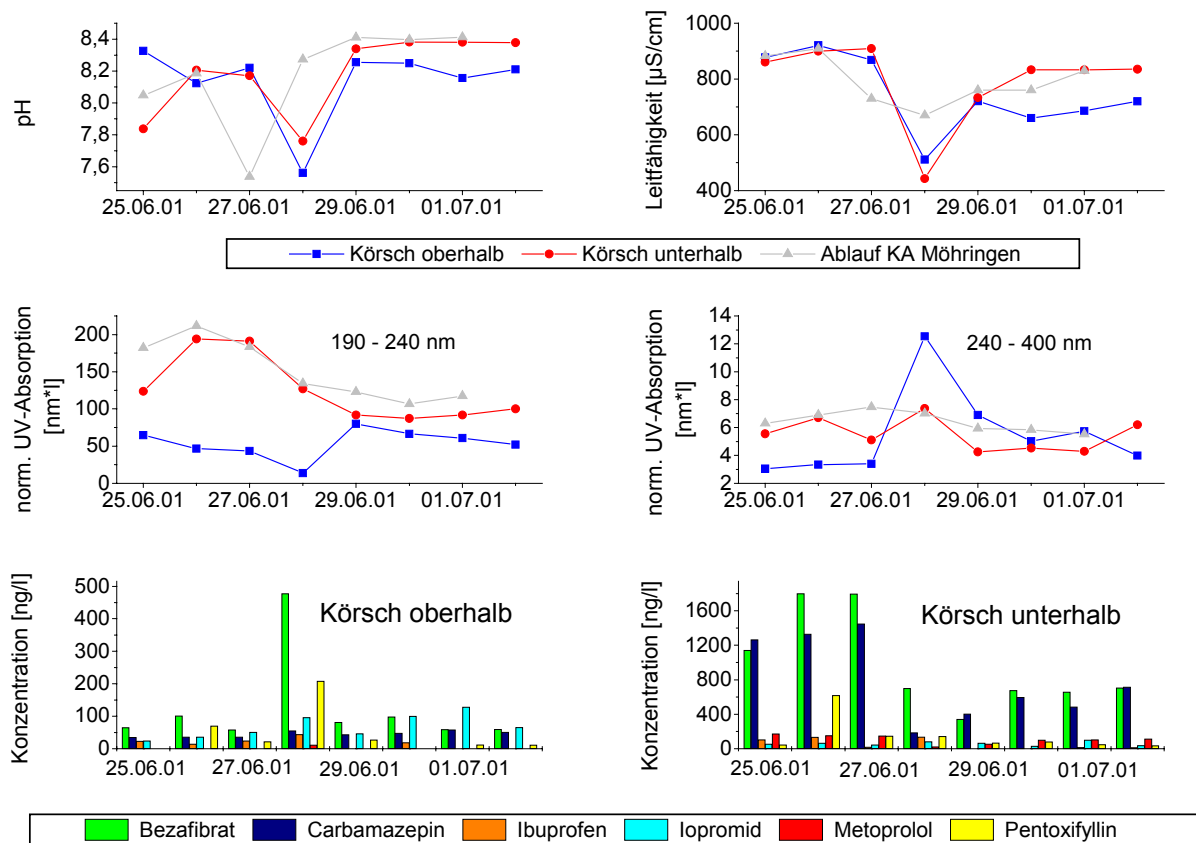


Abbildung 9: Einfluss des Niederschlags auf chemisch-physikalische Gewässerkenngrößen und Arzneimittelkonzentrationen

Eine mögliche Erklärung für die Konzentrationszunahme während des Regenereignisses könnte die Remobilisierung der Substanzen aus Ablagerungen und Sedimenten aufgrund der eingetretenen Überschwemmung und der stark erhöhten Fließgeschwindigkeit sein. Bei Bezafibrat stieg die Konzentration sogar um den Faktor 8 an. Es liegt somit der Verdacht nahe, dass Bezafibrat im Vergleich zu

anderen Medikamenten – falls die oben genannte Vermutung richtig ist – bevorzugt an der Partikelphase gebunden vorlag und aufgrund der Änderung der Wassereigenschaften, bedingt durch den Regenfall, rückgelöst wurde. Dafür spricht das bei den Adsorptionsversuchen mit Bezafibrat festgestellte höhere Desorptionsvermögen dieser Substanz (siehe Kapitel 5.4.1). Eine andere Belastungsquelle könnten die in der Nähe befindlichen Regenüberlaufbecken darstellen. Eine Stoßbelastung durch den Regenüberlauf kann nicht ausgeschlossen werden. Ähnliche Effekte können als Erklärung für die nach dem Regenereignis bis zum Ende der Probennahmeperiode gleichbleibend erhöhte Belastung mit Piroxicam herangezogen werden.

Im Unterlauf und im Kläranlagenablauf verhielten sich die pharmazeutischen Wirkstoffe analog zu den erwähnten chemisch-physikalischen Parametern, es war ein eindeutiger Verdünnungseffekt während des Regenereignisses zu beobachten. Die Leitfähigkeit und der pH-Wert gingen nach dem Niederschlag relativ schnell wieder auf den Ausgangszustand zurück, die Konzentrationen der Arzneimittel und der UV-absorbierenden Substanzen (190 - 240 nm) erreichten diesen jedoch nicht mehr.

Das Regenereignis wirkte sich aber nicht nur auf die Arzneimittelkonzentrationen in der Körsch aus, sondern verursachte auch Veränderungen in den Konzentrationsverhältnissen zueinander. Die im Fließgewässer auftretenden unterschiedlichen Konzentrationsveränderungen der Pharmaka führten zu Verschiebungen des Analytenmusters.

Wie auch bei den Konzentrationen ist festzustellen, dass das Analytenprofil im Oberlauf bis zum Niederschlagsereignis annähernd konstant blieb. Bei Muster I (siehe Abbildung 10) dominierten die Verbindungen Bezafibrat, Naproxen, Ibuprofen und Ketoprofen. Parallel zum starken Anstieg der Wassermenge änderte sich das Analytenmuster stark, während des restlichen Beobachtungszeitraums von vier Tagen wurde das ursprüngliche Konzentrationsverhältnis nicht mehr erreicht. Am Tag der höchsten Wassermenge dominierte Bezafibrat. Das Muster der folgenden Tage wies durch den gleichbleibenden Anteil von Piroxicam eine auffällige Veränderung auf, die mit großer Wahrscheinlichkeit durch das Regenereignis verursacht wurde und über den restlichen Probennahmezeitraum erhalten blieb. Das Analytenmuster II (Abbildung 10) wurde oberhalb der Kläranlage bis zu dem Zeitpunkt des Regenereignisses im wesentlichen von Carbamazepin, Pentoxifyllin und Phenazon bestimmt. Am 4. Tag dominierte Pentoxifyllin sehr ausgeprägt, am Folgetag war eine

starke Änderung des Musters zu beobachten. Die Bedeutung des vor dem Regenereignis relativ stark vertretenen Pentoxifyllin sank nach dem Hochwasser im Vergleich zu den restlichen Verbindungen ab; Carbamazepin dominierte nun, das ursprüngliche Verhältnis wurde nicht mehr erreicht.

Im Unterlauf der Körsch traten während des Regenereignisses die gleichen Konzentrationsverschiebungen wie oberhalb der Kläranlage auf. Die Muster, die zu Anfang weitgehende Übereinstimmungen mit dem Kläranlagenablauf aufwiesen, wurden an den Regentagen vom Oberlauf beeinflusst. Dies ist an dem erhöhten Anteil von Bezafibrat bzw. Pentoxifyllin zu erkennen.

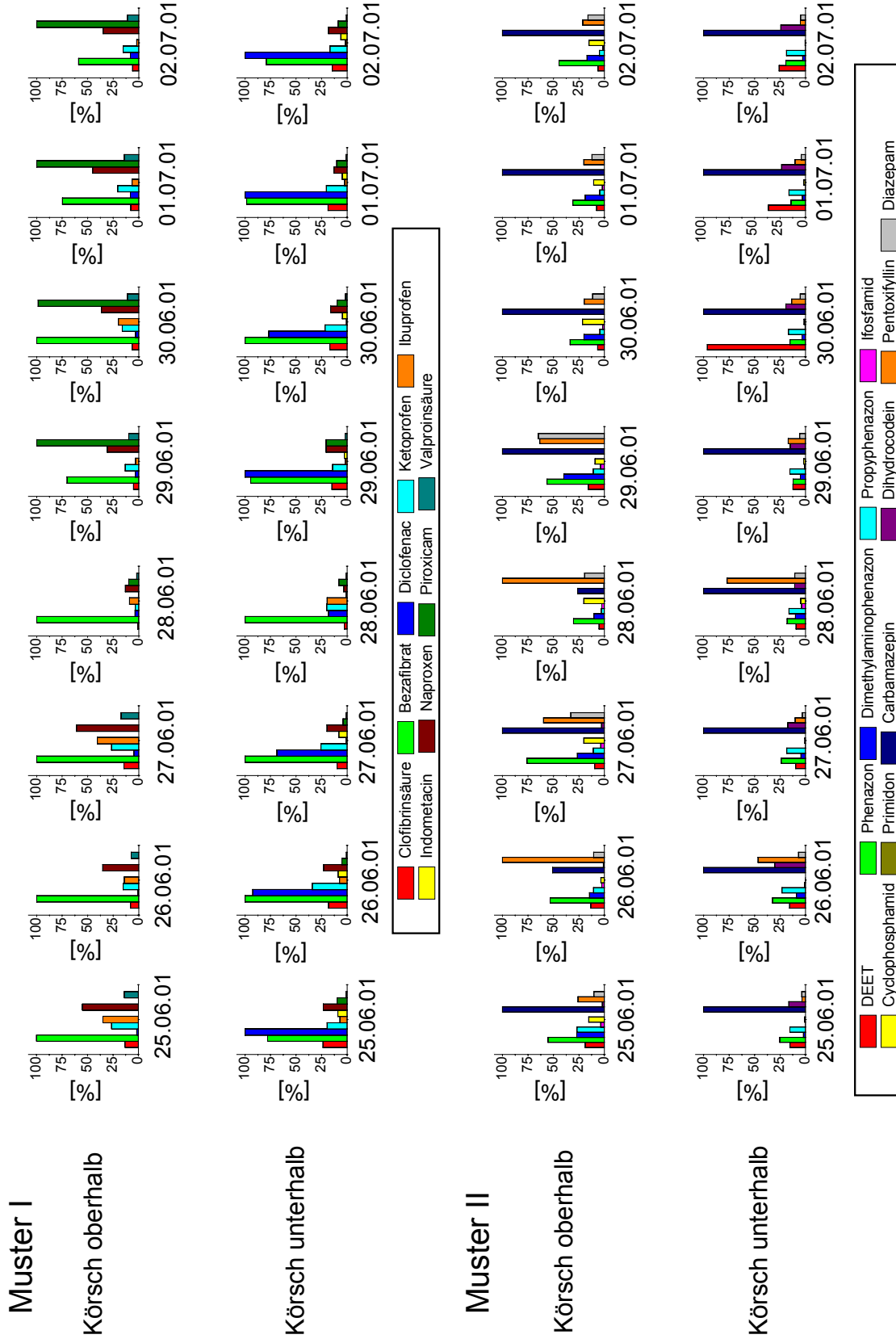


Abbildung 10: Einfluss des Niederschlags auf die Analytenmuster

5.1.6 Sedimentuntersuchungen

In den Sedimentproben der Körsch konnten über den gesamten Beobachtungszeitraum keine pharmazeutischen Wirkstoffe außer dem Insektenrepellent DEET nachgewiesen werden und dieses auch nur in den Proben, die oberhalb der Kläranlage entnommen wurden.

Dieser Befund ist auf die vorherrschende körnige und kalkige Struktur der Sedimente zurückzuführen. Auch andere organische Spurenstoffe, wie z.B. Bisphenol A oder das Desinfektionsmittel Triclosan, die eine größere Tendenz zur Partikelbindung aufweisen als die pharmazeutischen Wirkstoffe, konnten in nur geringen Konzentrationen und auch ausschließlich bei den Proben der oberen Probenahme-stelle nachgewiesen werden. In Abbildung 11 sind die Konzentrationen von DEET und Bisphenol A während sieben aufeinander folgenden Tagen dargestellt; der Einfluss des Hochwassers am 27.06.01, das zu einer kompletten Entfernung der Sedimentierungen in den Probenahmebereichen führte, ist deutlich ersichtlich. Dieser Abtrag der oberen Sedimentschicht im Bereich der Beprobungspunkte trug mit großer Wahrscheinlichkeit zu den beobachteten Veränderungen der Analytenmuster in den Wasserproben des Fließgewässers bei (siehe Kapitel 5.1.5).

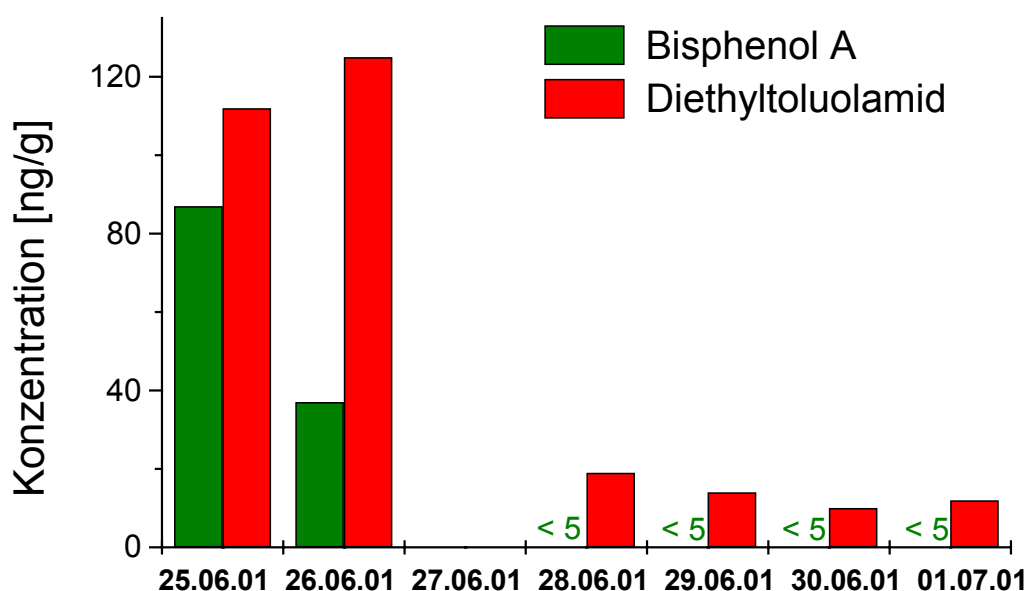


Abbildung 11: Konzentrationen von Bisphenol A und Diethyltoluolamid im Sediment der Körsch oberhalb der Kläranlage Möhringen im Wochengang

Die Sedimentbelastung des kleinen Fließgewässers Körsch korrelierte also im Gegensatz zu Proben aus größeren Fließgewässern oder Schwebstoffproben nicht

mit der Gewässerbelastung. Dies wird zum einen durch die spezifischen Eigenschaften des Sediments verursacht, zum anderen haben neben dem pH-Wert die individuellen Eigenschaften der untersuchten Substanzen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss.

5.1.7 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse aus der Untersuchung der Fließgewässer zeigen, dass

- durch Abwasser ein erheblicher Eintrag von pharmazeutischen Wirkstoffen in Fließgewässer erfolgt.
- mit zunehmender Entfernung von der Abwassereinleitestelle die Arzneimittelkonzentrationen abnehmen.
- im Fall der Körsch schon vor der Einleitung des gereinigten, kommunalen Abwassers pharmazeutische Wirkstoffe im 100 ng/l-Bereich im Flusswasser enthalten sind.
- auch im als Referenz dienenden Krähenbach Arzneimittel in ähnlichen Konzentrationen wie in der Körsch oberhalb der Kläranlage Möhringen vorliegen.
- bei kleinen Fließgewässern die Konzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffe und ihre Verhältnisse zueinander durch Regenereignisse stark beeinflusst werden.
- bei der Körsch die Befunde im Sediment nicht die Gewässersituation widerspiegeln.

5.2 Befunde in Kläranlagen

Abwasseruntersuchungen zeigen, dass die kommunale Kläranlage der Haupteintragspfad für pharmazeutische Wirkstoffe darstellt. Das Spektrum der im Klärprozess zu eliminierenden Substanzen ist groß und umfasst recht unterschiedliche Verbindungen mit ganz unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Diese individuellen Eigenschaften bestimmen deren Verhalten während des Klärprozesses. Daraus folgt, dass die Elimination einzelner Substanzgruppen in den jeweiligen Reinigungsstufen stark differieren kann. Um mögliche Abhängigkeiten der Elimination bestimmter Pharmaka in Kläranlagen von der Prozessführung, der Abwasserzusammensetzung und den Substanzeigenschaften aufzeigen zu können, und um Anhaltspunkte über die in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen vorliegenden Arzneimittelkonzentrationen zu erhalten, wurden fünf badenwürttembergische Kläranlagen beprobt. Die vorgenommenen Bilanzierungen sollten Aussagen über das stoffspezifische Verhalten individueller Pharmaka während der Abwasser- und Schlammbehandlung ermöglichen.

5.2.1 Charakterisierung der beprobten Kläranlagen

Beprobte wurden fünf kommunale Kläranlagen mit Einwohnerwerten zwischen 56 000 und 300 000 EW (siehe Tabelle 25). Allen fünf Kläranlagen ist das bei badenwürttembergischen Anlagen über 10 000 EW überwiegend vorhandene Belebungsverfahren als biologische Stufe gemeinsam. Zwei der Anlagen setzen als zusätzliche Reinigungsstufe das Adsorptions-Flockungs-Filtrations-Verfahren (AFF-Verfahren) ein. Die Eliminationsleistung dieser beiden Kläranlagen konnte somit mit den anderen drei Anlagen mit herkömmlicher Reinigungstechnik verglichen werden.

Tabelle 25: Technische Daten der fünf ausgewählten baden-württembergischen Kläranlagen nach DVWK 2002^[354]

Kläranlage	Bezeichnung	EW	Verfahren	Weitergehende Reinigung	Schlammbehandlung	Inbetriebnahme/Erweiterung	Auslastung	CSB mit Streuungstyp	Deponiesickerwasseranteil
Möhringen	K1	160 000	B	P	Fb, K, Z	1952/79/94	-	-	nein
Reutlingen-West	K2	300 000	B	N, D, P	Fb, K, S	1951/85/00	b	19 b	ja
Steinlach-Wiesaz*	K3*	98 000	B	P	S, Fb, K	1975/88	c	30 a	ja
Albstadt-Ebingen	K4	150 000	B, B	N, D, P, E, Fi	Fb, K, S, Tr	1934/79/92	-	-	nein
Hechingen	K5	57 200	B	N, D, P, E, Fi	S, Fb, K, L	1964/77/99	a	15 b	ja

* Kläranlage wurde während des Probennahmezeitraums ausgebaut und befand sich im Notbetrieb

Verfahren: B: Belebung, B,B: zweistufige Anlage

Weitergehende Reinigung: N: Nitrifikation, D: Denitrifikation, P: Phosphatelimination, Fi: Filtration, E: Entfärbung

Schlammbehandlung: K: Kammerfilterpresse, Z: Zentrifuge, Tr: Trocknung, S: Schlamm-silo, -stapelräume, -eindicker, Fb: Faulraum, beheizt, L: Landwirtschaftliche Verwertung

Auslastung: Belastung in Prozent der Ausbaugröße organisch: a: bis 50 %; b: 51 – 75 %; c: 76 – 100 %

Streuungstyp: Ablaufstabilität: a: kaum streuend; b: mäßig streuend

5.2.2 Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Kläranlagen

Von den 24 untersuchten Abwasserproben aus dem Zulauf von fünf verschiedenen baden-württembergischen Kläranlagen konnten alle analysierten Arzneimittelwirkstoffe zumindest in einer Probe nachgewiesen werden. Die Konzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffe lagen im Zulauf der untersuchten baden-württembergischen Kläranlagen zwischen „nicht nachweisbar“ und 6142 ng/l für Ibuprofen (Kläranlage Hechingen). Aus Abbildung 12, in der die relativen Häufigkeiten der gemessenen Arzneimittelkonzentrationen in den Kläranlagenzu- und -abläufen dargestellt sind, ist ersichtlich, dass 54 % der gemessenen Konzentrationen im Abwasser des Kläranlagenzulaufes sich im Bereich von 10 ng/l bis < 250 ng/l bewegten. 6 % der erhobenen Daten lagen im Konzentrationsbereich n.n. - < 10 ng/l, und in 6 % der Fälle wurden Konzentrationen $\geq 2 \mu\text{g/l}$ gemessen. Die Daten sind rechtsschief verteilt, d.h. einerseits ist ein großer Teil der Arzneimittel nur in einer geringen Konzentration im Zulauf vorhanden, andererseits ist eine geringe Anzahl von Medikamenten in einer hohen Konzentration vertreten.

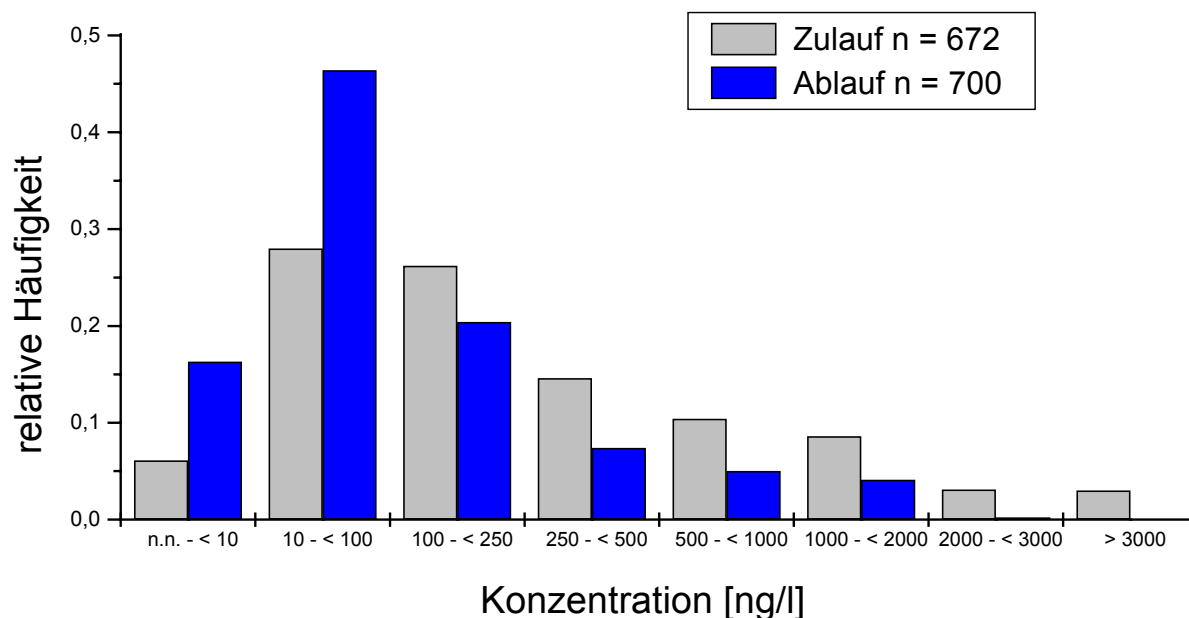


Abbildung 12: Relative Häufigkeit der Arzneimittelkonzentrationen im Abwasser (Kläranlagenzu- und -abläufe)

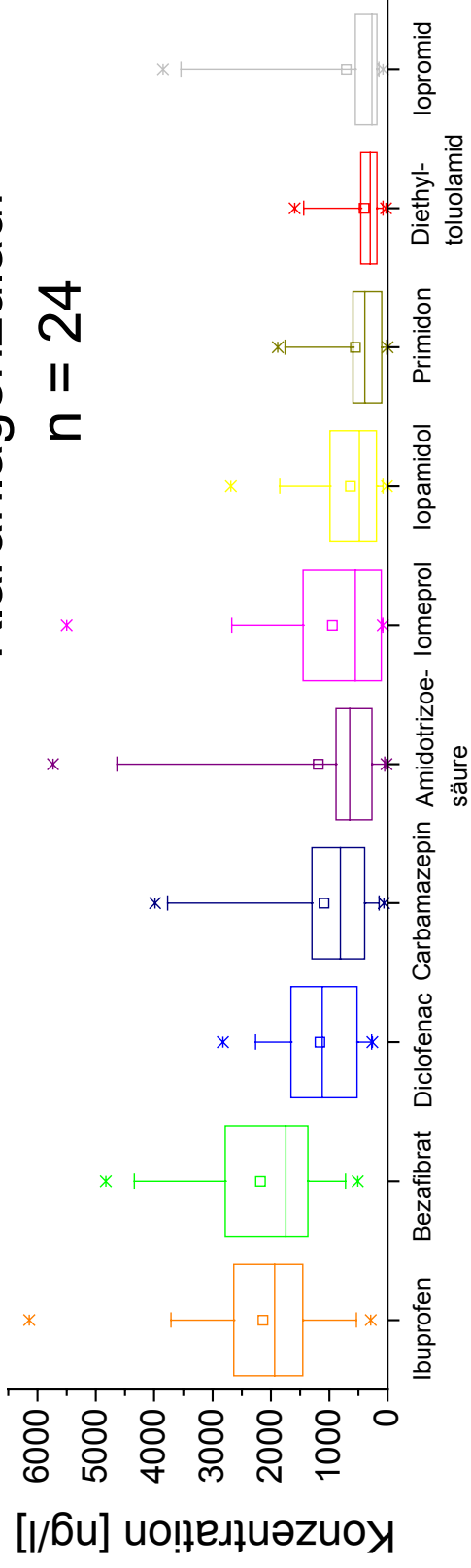
Dies trifft auch für die in 25 Proben aus Kläranlagenabläufen gemessenen Konzentrationen zu; 46 % der ermittelten Konzentrationen lagen im Bereich von

10 ng/l bis < 100 ng/l. Iopamidol hatte im Ablauf der Kläranlage Reutlingen-West einen Maximalwert von 2837 ng/l, insgesamt lagen aber nur noch 0,3 % der Messwerte bei Konzentrationen $\geq 2 \mu\text{g/l}$.

Im Abwasser von Kläranlagenzuläufen waren in der Reihenfolge ihrer Mediankonzentrationen folgende Medikamente von Bedeutung (Abbildung 13): Mit Mediankonzentrationen größer 1 $\mu\text{g/l}$ traten die Pharmaka Ibuprofen, Bezafibrat und Diclofenac auf, gefolgt vom Antiepileptikum Carbamazepin und den Röntgenkontrastmitteln Amidotrizoesäure, Iomeprol und Iopamidol mit Mediankonzentrationen zwischen 400 ng/l und 800 ng/l, sowie den in Mediankonzentrationen von 256 ng/l bis 381 ng/l vorkommenden Substanzen Primidon, Diethyltoluolamid und Iopromid. In den einzelnen Kläranlagenzuläufen ändert sich diese sich aus allen Zulaufproben ergebende Reihenfolge natürlich bzw. es treten andere Verbindungen hinzu.

Einige der im Kläranlagenzulauf bedeutenden Wirkstoffe spielten im Ablauf der kommunalen Kläranlage eine geringere Rolle, andere Verbindungen gewannen an Bedeutung: Dies weist auf die Substanzspezifität der Elimination im Klärprozess hin. Unterschiede in der beobachteten Reihenfolge der Arzneimittelkonzentrationen in Proben verschiedener Kläranlagenabläufe lassen sich über die Art der Prozessführung erklären. In Mediankonzentrationen größer 500 ng/l im Ablauf traten die Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Bezafibrat auf (siehe Abbildung 13). Gefolgt vom Röntgenkontrastmittel Iopamidol, dessen Mediankonzentration im Ablauf in der gleichen Größenordnung wie im Zulauf vorlag, und dem Antiepileptikum Primidon mit einer Mediankonzentration von 227 ng/l. Es folgen die Verbindungen Iopromid, Diethyltoluolamid, Clofibrinsäure, Propyphenazon und Iomeprol. Die Konzentrationen der Medikamentenwirkstoffe Clofibrinsäure und Propyphenazon waren im Zulauf niedrig, während die im Zulauf mit einer hohen Mediankonzentration auftretenden Substanzen Ibuprofen und Amidotrizoesäure im Kläranlagenablauf weniger bedeutend waren. Dies weist auf die geringe bzw. gute Elimination der jeweiligen Verbindung im Klärprozess hin. Die unterschiedlichen Zulaufkonzentrationen und das Ausmaß der spezifischen Elimination führen bei den einzelnen Kläranlagen zu Verschiebungen in der oben genannten Konzentrationsabfolge der Verbindungen im Ablauf.

Kläranlagenzulauf



Kläranlagenablauf

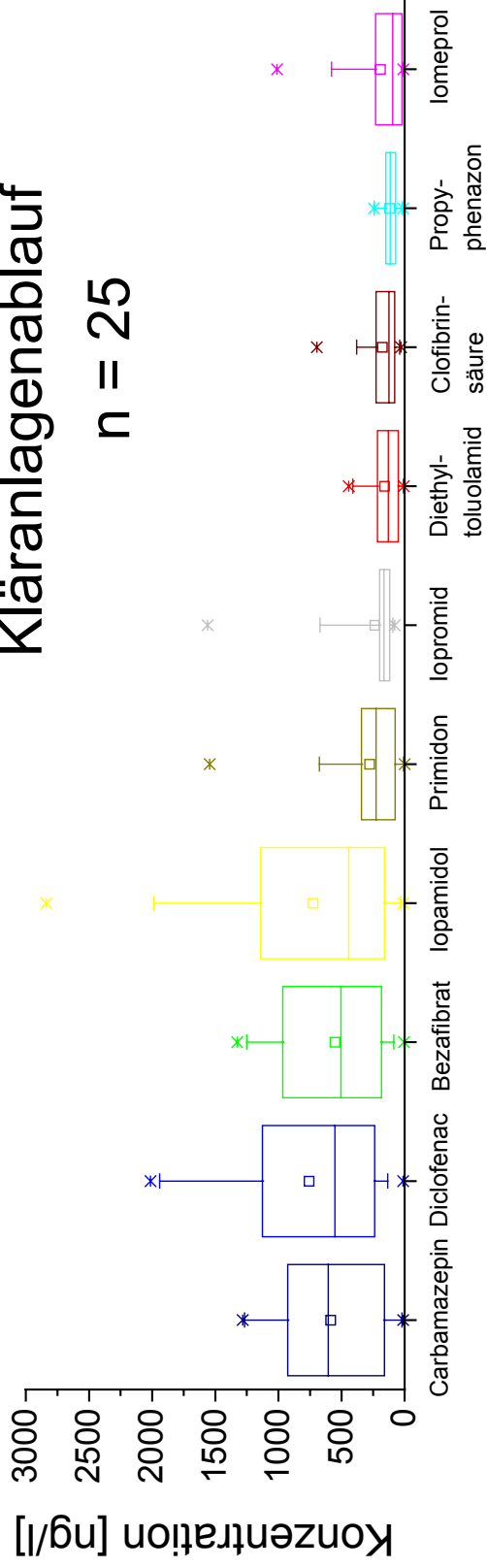


Abbildung 13: Arzneimittelwirkstoffe mit den höchsten Mediankonzentrationen im Abwasser von Kläranlagenzu- und -abläufen

Filtratwasser aus der anaeroben Schlammstabilisierung

Im untersuchten Filtratwasser der Kläranlage Stuttgart-Möhringen ergab sich für die ermittelten Arzneimittelkonzentrationen die in Abbildung 14 dargestellte Verteilung. Auch hier lagen wie im Kläranlagenzu- und -ablauf die meisten Arzneimittelkonzentrationen im Bereich zwischen 10 ng/l und < 100 ng/l. Auffällig war jedoch der im Vergleich zum Kläranlagenzulauf bzw. -ablauf größere Anteil (28 %) der Arzneiwirkstoffe, die in Konzentrationen ≥ 1000 ng/l detektiert wurden.

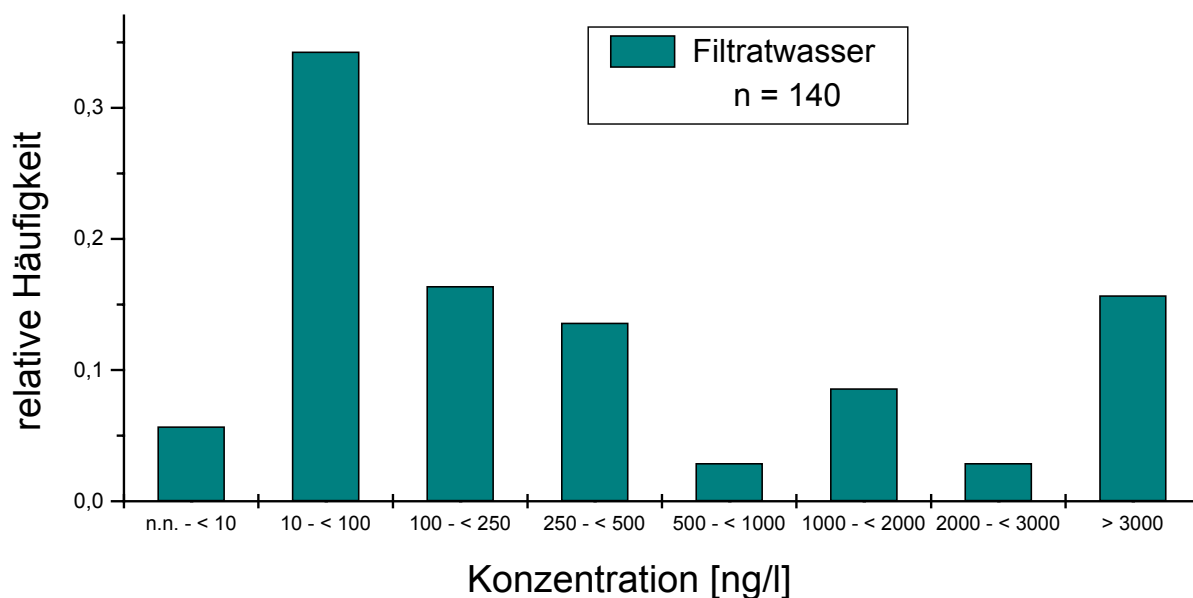


Abbildung 14: Relative Häufigkeit der Arzneimittelkonzentrationen im Filtratwasser der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

Mit der höchsten Mediankonzentration von 19,7 $\mu\text{g/l}$ trat das Antiepileptikum Carbamazepin auf, gefolgt von Diclofenac, Propyphenazon, Ibuprofen und Clofibrinsäure. Die Analytenmuster des Filtratwassers wiesen über den Beobachtungszeitraum keine größeren Abweichungen auf und wurden von Diclofenac, Ibuprofen und Clofibrinsäure (Muster I) bzw. von Propyphenazon, Phenazon und Carbamazepin dominiert (siehe Abbildung 15). Im Filtratwasser enthaltene Substanzen können entweder über die Wasserphase der Schlammgemische in den Rohschlamm eingetragen werden, sind also in diesem Gemenge quasisorbiert, oder die Verbindungen sind reversibel an die Feststoffe gebunden und werden bei der Schlammbehandlung wieder desorbiert. Das Ausmaß dieser „Rücklösung“ war substanzspezifisch. So zeigten sich beispielsweise Bezafibrat und in noch stärkerem Ausmaß die Verbindungen Piroxicam und Valproinsäure als Substanzen mit hohem

Sorptionsvermögen, die unter den Bedingungen der anaeroben Schlammstabilisierung nicht rückgelöst wurden. Der BDI-Index betrug im Filtratwasser 1,0 : 13,8 : 8,4, der PCD-Index 18,0 : 101,4 : 1,0. Vergleicht man diese mit den entsprechenden Indices der Zu- und Ablaufproben der Kläranlage Stuttgart-Möhringen (Tabelle 26 und Tabelle 27), so erkennt man, dass Carbamazepin und Propyphenazon im Gegensatz zu Diethyltoluolamid bevorzugt über die Wasserphase der Schlämme in den Rohschlamm eingetragen wurden. Dieser Befund wird durch die Untersuchungen der Schwebstoffe bestätigt.

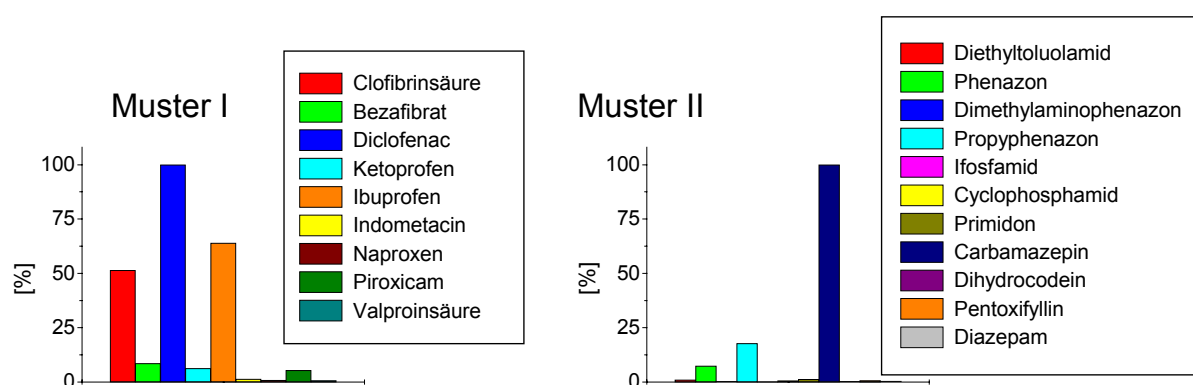


Abbildung 15: Analytenmuster der untersuchten Proben des Filtratwassers der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

Prinzipiell gilt, dass sich Abwasseranfall und inhaltliche Zusammensetzung aufgrund verschiedener Witterungseinflüsse, industrieller Situationen und der Gewohnheiten der Bevölkerung ständig ändern. Primär ist deshalb von einer Übereinstimmung der Analytenmuster verschiedener Abwässer von Kläranlagenzuläufen nicht auszugehen. Umso verwunderlicher ist es, dass alle untersuchten Proben aus Kläranlagenzuläufen trotz unterschiedlicher Größe, verschiedenen Verhältnissen von kommunalem und industriellem Abwasseranteil sowie abweichenden Witterungsverhältnissen in erster Näherung ähnliche Analytenmuster aufwiesen (siehe Abbildung 16). Das Muster I wurde von den Analgetika Diclofenac und Ibuprofen und dem Lipidsenker Bezafibrat dominiert, für das Analytenmuster II waren die Antiepileptika Carbamazepin und Primidon, das Insektenrepellent Diethyltoluolamid und der Vasodilatator Pentoxifyllin auffällig. Das Muster im Zulauf ist die Folge von Verschreibungsmengen, Größe der Tagesdosen sowie Ausscheidungs- und Eliminationsverhalten der Wirkstoffe. Zur Charakterisierung der Konzentrations-

verhältnisse im Zulauf („Zulaufmuster“) kann der BDI- und der PCD-Index herangezogen werden (Tabelle 26).

Tabelle 26: Mittlere BDI- und PCD-Indices der Kläranlagenzuläufe (Bezafibrat-Diclofenac-Ibuprofen-Index bzw. Propyphenazon-Carbamazepin-Diethyltoluolamid-Index)

Kläranlage	BDI-Index (I_{BDI})	PCD-Index (I_{PCD})
Stuttgart-Möhringen	2,0 : 1,0 : 1,5	1,0 : 10,2 : 4,1
Reutlingen-West	1,0 : 1,1 : 1,0	1,0 : 7,8 : 4,0
Steinlach-Wiesaz	2,8 : 1,0 : 2,5	1,0 : 8,4 : 4,5
Albstadt-Ebingen	3,5 : 1,0 : 3,2	1,0 : 14,6 : 1,6
Hechingen	2,7 : 1,0 : 3,8	1,0 : 2,8 : 1,8

Bei den untersuchten Kläranlagen ließen sich anhand ihres I_{BDI} charakteristische Unterschiede bzw. Übereinstimmungen herausarbeiten. Alle Anlagen wiesen ein sehr ähnliches Konzentrationsverhältnis der drei im Index enthaltenen Analyten auf, das mit Ausnahme der Kläranlage Reutlingen-West dadurch charakterisiert ist, dass Bezafibrat und Ibuprofen über Diclofenac dominierten. Dabei war die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Kläranlagen überraschend groß.

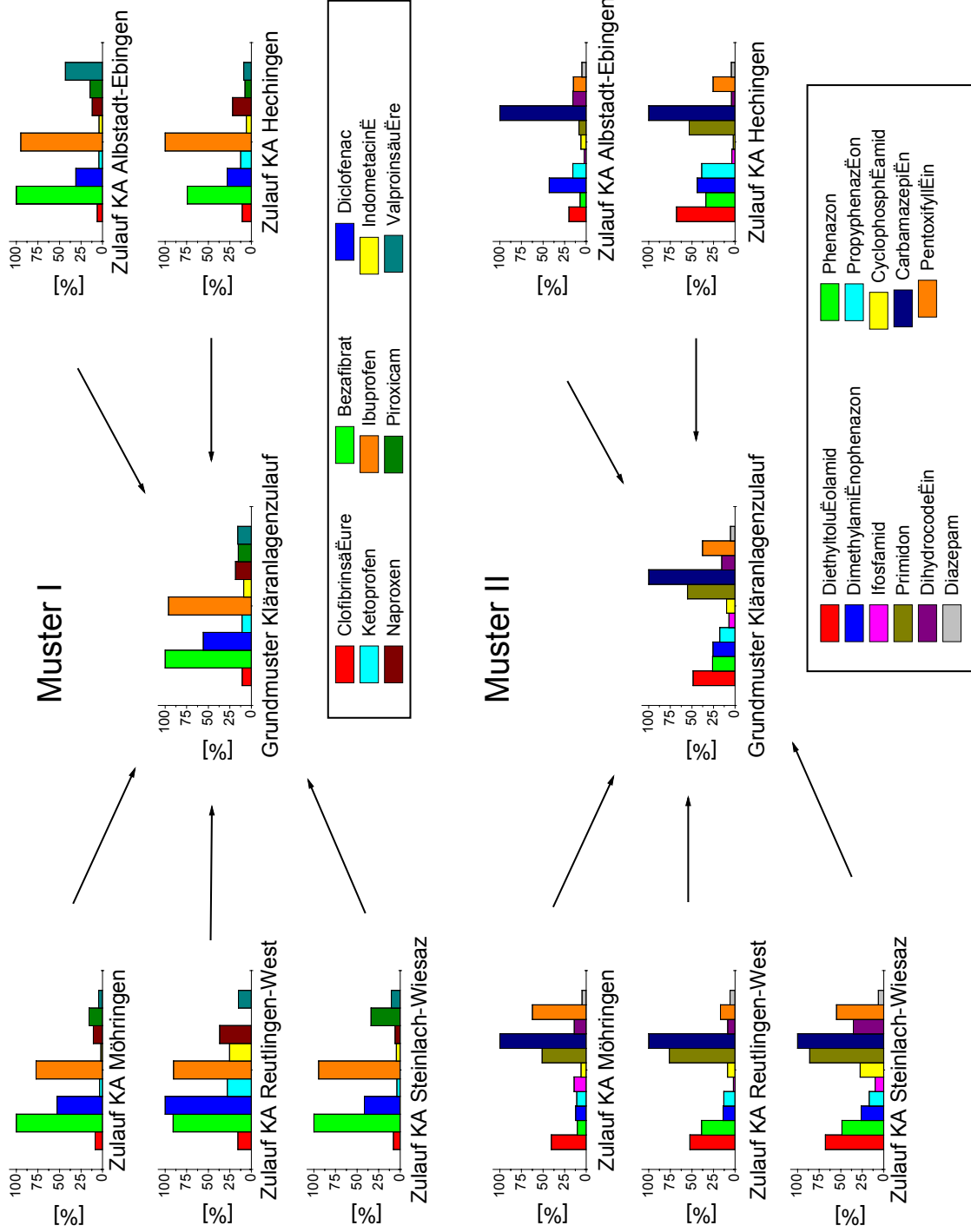


Abbildung 16: Analytenmuster der untersuchten Proben aus Kläranlagenzulaufen

Auch der PCD-Index, also das Konzentrationsverhältnis der drei ausgewählten Analyten Propyphenazon, Carbamazepin und DEET, war für die fünf untersuchten Kläranlagen sehr ähnlich. Carbamazepin dominierte über die anderen beiden Substanzen, DEET über Propyphenazon. Bei den Anlagen Möhringen, Reutlingen-West und Steinlach-Wiesaz lagen die Unterschiede der Indices im Bereich der Standardabweichungen. Lediglich die Anlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen zeigten etwas größere Abweichungen. Bei der Anlage Albstadt-Ebingen war die Carbamazepinkonzentration im Verhältnis deutlich höher. Dies ist hauptsächlich die Folge einer Konzentrationsspitze, die bei einer der vier Proben auftrat. Bei der Anlage Hechingen war die Carbamazepinkonzentration bei allen Einzelproben im Verhältnis geringer, was unter Umständen auf lokale Besonderheiten oder Abweichungen in der Verschreibungssituation zurückzuführen ist. Beim DEET-Anteil am PCD-Index könnte sich der Einfluss der Jahreszeiten niederschlagen. Die Kläranlage Möhringen wurde im Sommer beprobt, die Anlagen Reutlingen-West und Steinlach-Wiesaz im Spätsommer. Die Kläranlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen wurden zu verschiedenen Jahreszeiten beprobt, bei beiden Anlagen steigerte sich der relative DEET-Anteil vom Frühjahr bis zu den Sommer-, Herbstmonaten.

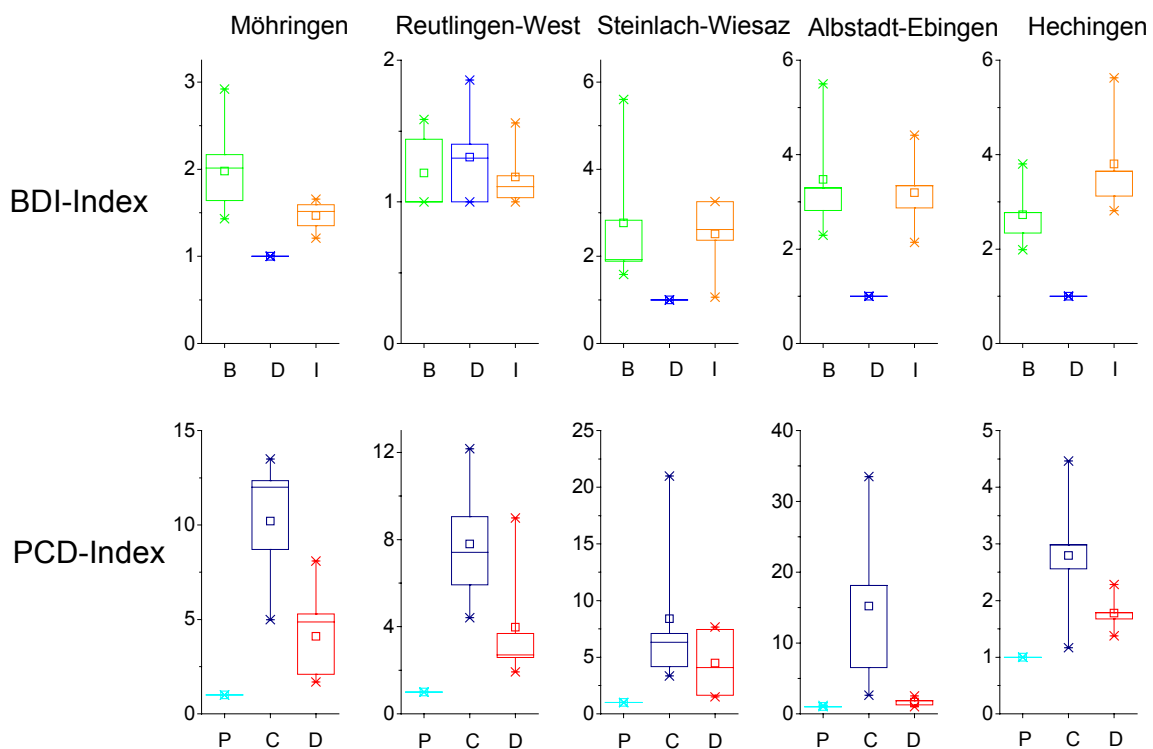


Abbildung 17: Box-Plot-Darstellung der BDI- und PCD-Indices der untersuchten Proben aus Kläranlagenzuläufen (Bezafibrat-Diclofenac-Ibuprofen-Index bzw. Propyphenazon-Carbamazepin-Diethyltoluolamid-Index)

Das Muster des Zulaufs weicht von dem des Ablaufs je nach Eliminationseffizienz einzelner Reinigungsstufen ab. Die Abwasserzusammensetzung wirkt sich insofern auf das Arzneimittelmuster des Abwassers des Kläranlagenablaufs aus, als sie die Reinigungsleistung der einzelnen Verfahrensschritte maßgeblich beeinflusst.

Bei den Indices der Kläranlagenablaufproben waren beim Vergleich der einzelnen Kläranlagen größere Abweichungen als bei den entsprechenden Indices der Zuläufe zu beobachten (Tabelle 27 und Abbildung 18).

Tabelle 27: Mittlere BDI- und PCD-Indices der Kläranlagenabläufe (Bezafibrat-Diclofenac-Ibuprofen-Index bzw. Propyphenazon-Carbamazepin-Diethyl-toluolamid-Index)

Kläranlage	BDI-Index (I_{BDI})	PCD-Index (I_{PCD})
Stuttgart-Möhringen	30,8 : 70,7 : 1,0	1,0 : 8,6 : 2,0
Reutlingen-West	32,8 : 30,2 : 1,0	1,0 : 4,7 : 1,5
Steinlach-Wiesaz	12,4 : 13,3 : 1,0	4,9 : 23,6 : 1,0
Albstadt-Ebingen	14,9 : 9,9 : 1,0	1,0 : 6,6 : 3,2
Albstadt-Ebingen*	17,2 : 31,5 : 1,0	1,0 : 3,7 : 2,0
Hechingen*	8,3 : 13,9 : 1,0	3,8 : 1,0 : 4,0

*Ablauf nach AFF-Verfahren

Sehr ähnliche Verhältnisse traten bei den Anlagen Steinlach-Wiesaz und Hechingen auf. Die Arzneimittelkonzentrationen der Proben aus den beiden Abläufen des AFF-Verfahrens unterschieden sich, was sich im I_{BDI} niederschlug. Dies kann z.B. auf den Einsatz unterschiedlicher Kohlearten zurückzuführen sein. Beschreibt man die Ablaufmuster der fünf Kläranlagen durch den PCD-Index, so ist mit Ausnahme der Kläranlage Hechingen (AFF-Ablauf) ein gemeinsamer Trend zu erkennen: Carbamazepin dominierte immer über Propyphenazon und DEET, das Konzentrationsverhältnis der beiden Substanzen Propyphenazon und Carbamazepin schwankte zwischen 1 : 4,7 und 1 : 8,6. Unter Berücksichtigung der Zulauf-Indices ist an den Schwankungen der Ablauf-Indices schon die unterschiedliche Eliminationsleistung der einzelnen Kläranlagen für die betrachteten Arzneimittelwirkstoffe zu erkennen.

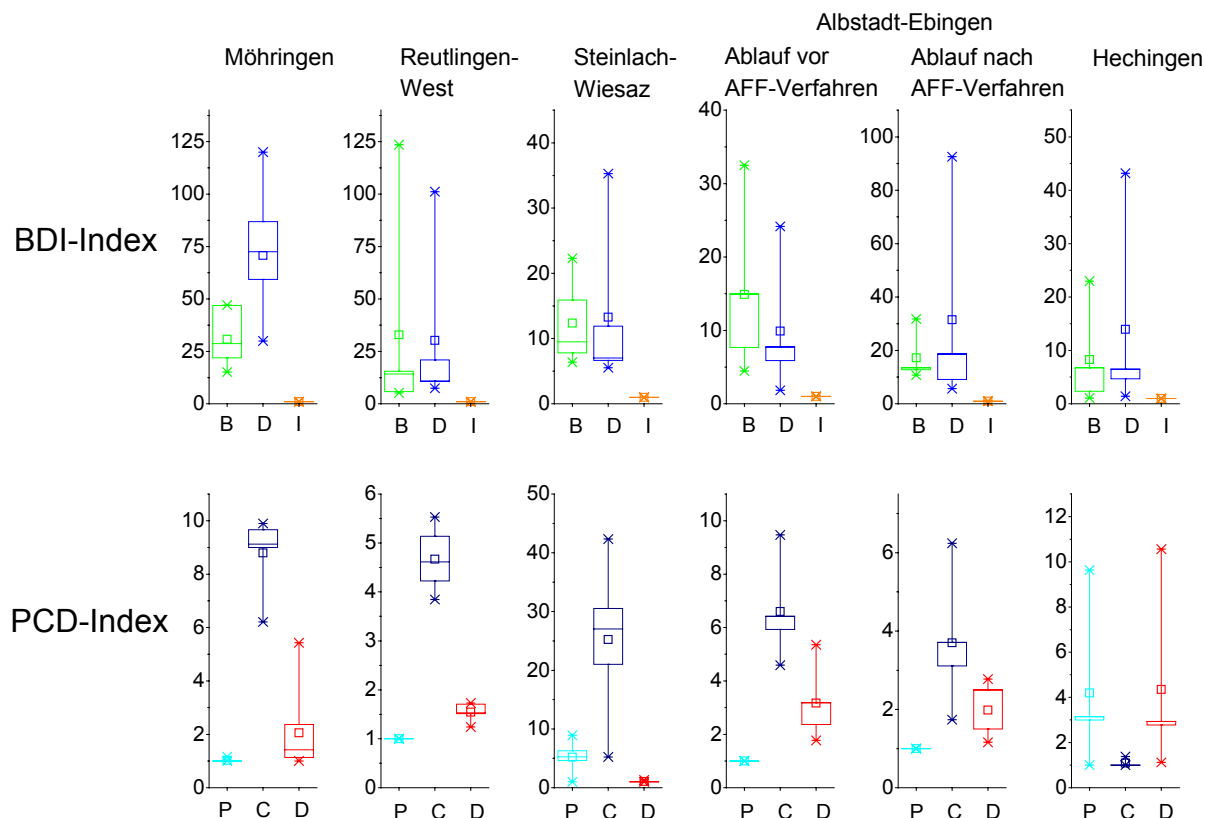
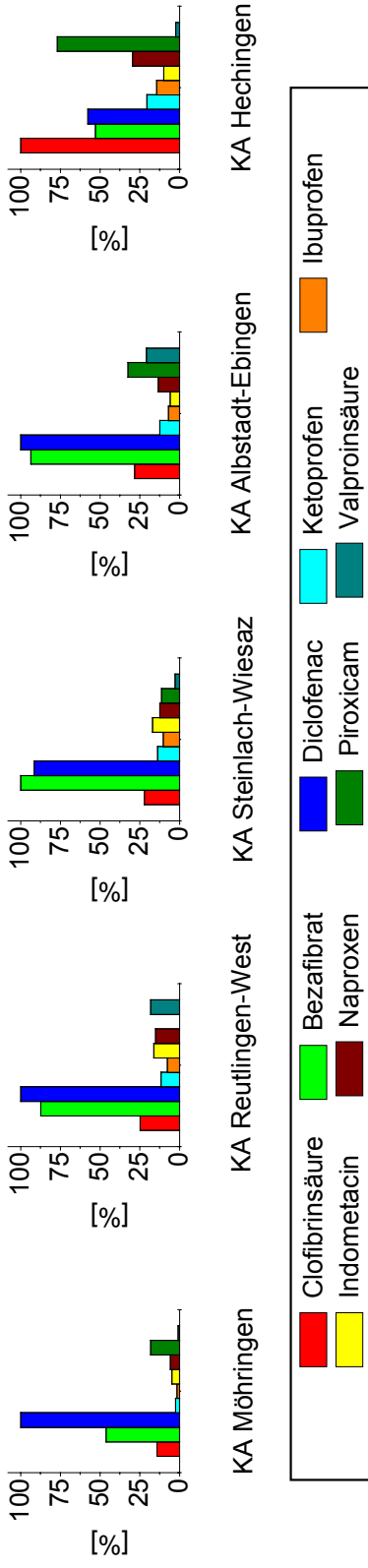


Abbildung 18: Box-Plot-Darstellung der BDI- und PCD-Indices der untersuchten Proben aus Kläranlagenabläufen (Bezafibrat-Diclofenac-Ibuprofen-Index bzw. Propyphenazon-Carbamazepin-Diethyltoluolamid-Index)

Die Untersuchungen zeigten, dass die Konzentrationsverhältnisse in den Abwasserproben des Zulaufs eine gute Konstanz über mehrere Landkreise in Baden-Württemberg aufwiesen. Im Gegensatz dazu ist das „Analytenmuster“, also Art und Konzentrationsverhältnisse der vorhandenen Pharmaka, des Ablaufs als charakteristischer Fingerabdruck für die jeweilige Anlage anzusehen. Diese individuellen Merkmale kommen bei den Wochenganglinien zum Ausdruck. Die Variationen der Muster (siehe Abbildung 19) zwischen den einzelnen Kläranlagen sind die Folge unterschiedlicher Reinigungsschritte, deren Verfahrenssteuerung sowie der Beeinflussung durch Begleitstoffe. Dabei werden die einzelnen Verbindungen abhängig von ihren individuellen Eigenschaften unterschiedlich eliminiert.

Muster I



Muster II

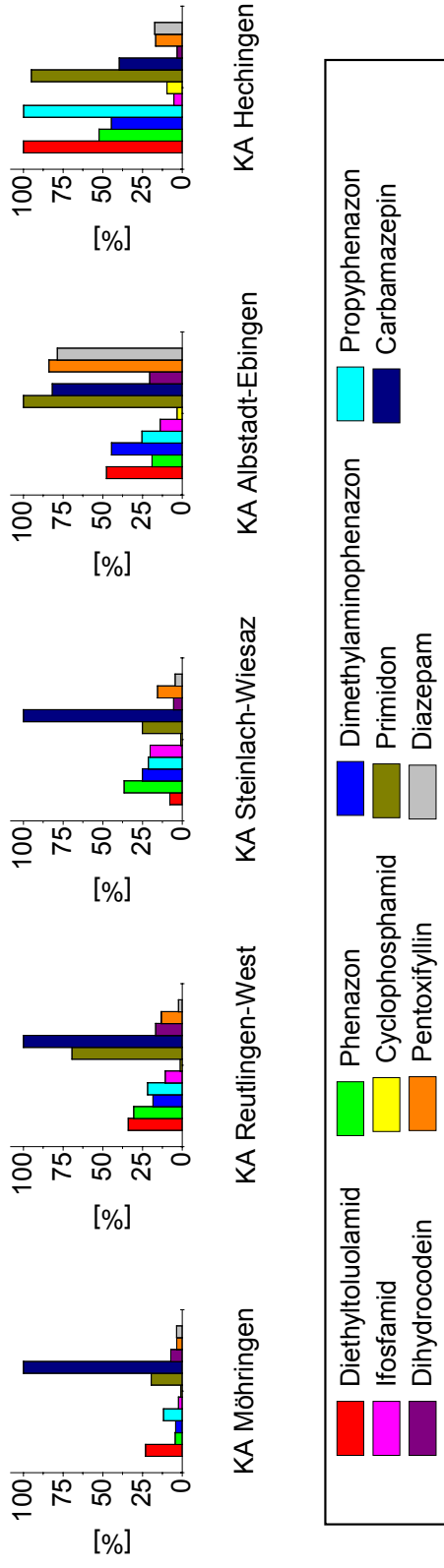


Abbildung 19: Analytenmuster der untersuchten Proben aus Kläranlagenabläufen

5.2.3 Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in Schwebstoffproben

Die Konzentrationen der Arzneimittelrückstände, die an den im Abwasser vorhandenen Schwebstoffen des Kläranlagenzulaufs gebunden waren, lagen im Bereich von „nicht nachweisbar“ bis maximal 40 mg/kg im Filtratwasser bzw. 59 mg/kg im Zulauf. Abbildung 20 zeigt die relative Häufigkeit der Arzneimittelkonzentrationen, die in der Partikelphase gefunden wurden. Um diesen Wert zu erhalten und um den variierenden Partikelgehalt zu berücksichtigen, wurden die Konzentrationen pro kg Trockengewicht mit dem Schwebstoffgehalt [g/l] des Kläranlagenzulaufs multipliziert. Die Werte sind auch hier wie die für den Kläranlagenzu- und -ablauf gefundenen statistisch gesehen rechtsschief. 80 % der bestimmten Konzentrationen lagen unterhalb von 100 ng/l. In 36 % der Fälle lag die Konzentration unterhalb von 10 ng/l bzw. unterhalb der Nachweisgrenze.

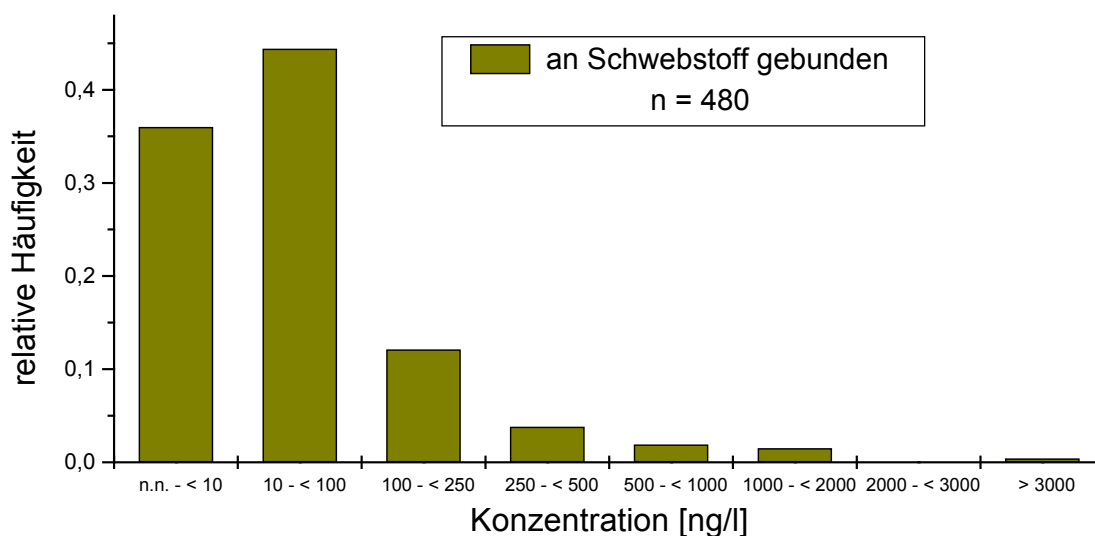


Abbildung 20: Relative Häufigkeit der Konzentrationen von schwebstoffgebundenen Arzneimitteln im Kläranlagenzulauf

Mit den höchsten Mediankonzentrationen waren insbesondere neutrale und basische Wirkstoffe vertreten. Piroxicam und Bezafibrat, die eine Säurefunktion besitzen, lagen an erster bzw. vierter Stelle der ersten zehn Arzneimittel mit den höchsten Mediankonzentrationen. Zu den fünf Verbindungen gehörten neben den zwei eben genannten noch Dimethylaminophenazon, Primidon und Dihydrocodein.

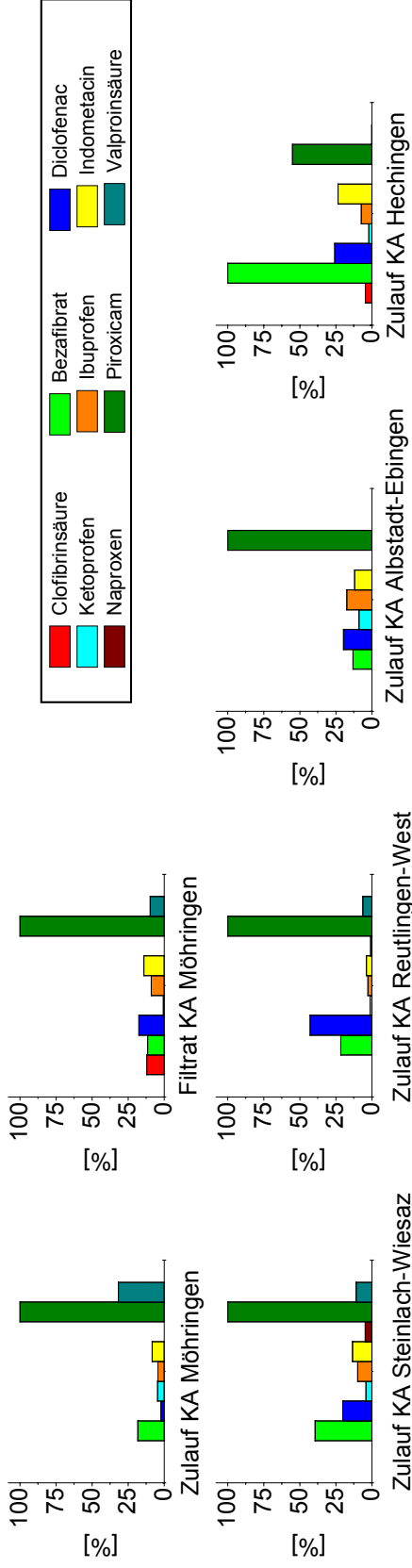
Für die Partikelphase des Filtratwassers aus dem anaeroben Schlammstabilisierungsprozesses der Kläranlage Stuttgart-Möhringen ergab sich gestaffelt

nach abnehmender Mediankonzentration folgende Reihe: Piroxicam > Dimethylaminophenazon > Primidon > Pentoxifyllin > Cyclophosphamid. Mit Ausnahme von Naproxen konnten alle Medikamentenwirkstoffe in der Partikelphase des Filtratwassers mit Medianwerten zwischen 18 ng/l und 566 ng/l nachgewiesen werden. Mit der höchsten Konzentration von 1197 ng/l wurde der Wirkstoff Primidon detektiert. Auch hier ergibt sich eine rechtsschiefe Verteilung der Daten, 57 % der ermittelten Konzentrationen lagen im Bereich zwischen 10 ng/l und kleiner 100 ng/l.

Betrachtet man das von den am Schwebstoff gebundenen Verbindungen gebildete Analytenmuster I (Abbildung 21), so fällt mit Ausnahme der Kläranlage Hechingen, bei der Bezafibrat vorherrschend war, Piroxicam als dominierende Verbindung auf; daneben traten Bezafibrat und Diclofenac auf. Zeigten die Muster I der unterschiedlichen Kläranlagenzuläufe noch eine gewisse Ähnlichkeit, so ist dies beim zweiten Muster nicht sofort zu erkennen. Dominierend war neben Dimethylaminophenazon die Gruppe Primidon, Carbamazepin und Dihydrocodein. Stärkere Abweichungen traten beim Zulauf der Kläranlage Möhringen auf, bei der die Verbindungen Pentoxifyllin und Cyclophosphamid von Bedeutung waren. Über den Beprobungszeitraum unterlagen die dieses Muster prägenden Konzentrationen starken Schwankungen, die bei den anderen Kläranlagen nicht so stark ausgeprägt waren.

Vergleicht man die Verteilung der Arzneimittelwirkstoffe zwischen fester und flüssiger Phase in den einzelnen Kläranlagenzuläufen, so ergeben sich sowohl substanz- als auch zulaufspezifische Unterschiede. Der Einfluss von Parametern wie pH, Schwebstoffgehalt und Art der Partikel, die das Sorptionsverhalten beeinflussen, ist neben den zulaufspezifischen Unterschieden auch in den Variationen an einzelnen Beprobungstagen (siehe auch Kapitel 5.2.5) sowie in der unterschiedlichen Phasenverteilung der Substanzen im Filtratwasser erkennbar. Pharmaka wie Clofibrinsäure, Naproxen, Diclofenac und Ibuprofen wurden nahezu ausschließlich über die Wasserphase in die Kläranlage eingetragen, während der Eintrag der untersuchten Zytostatika und von Phenazon, seinen Derivaten und von Piroxicam bis zu 50 % in partikelgebundener Form erfolgen kann. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben aus Kläranlagenzuläufen waren für die meisten Arzneistoffe gering; größere Abweichungen traten allerdings öfter im Zulauf zur Kläranlage Albstadt-Ebingen und Hechingen auf.

Muster I



Muster II

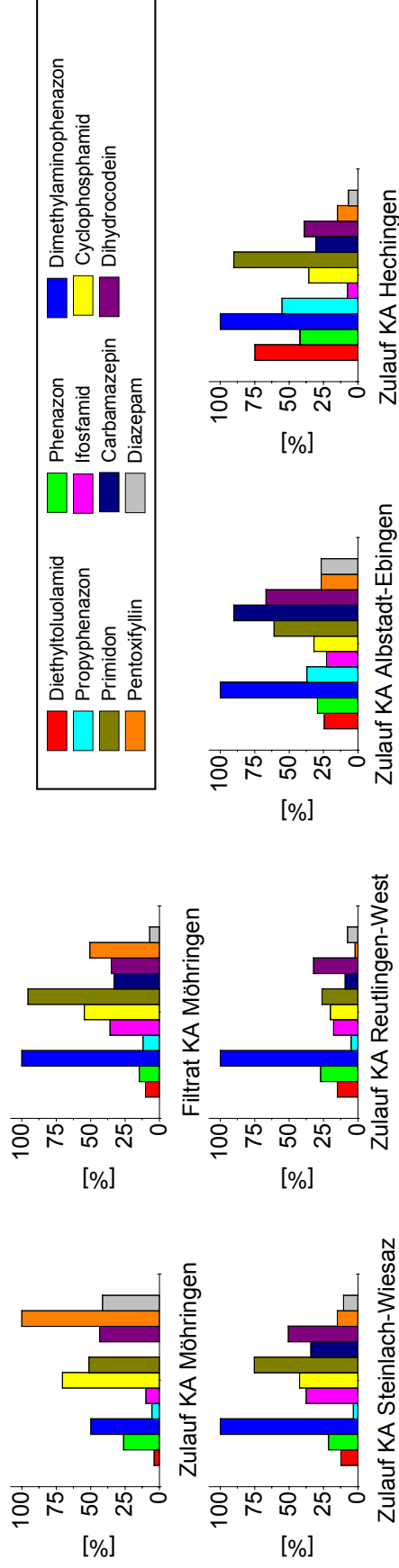


Abbildung 21: Analytenmuster der untersuchten Schwebstoffproben

5.2.4 Elimination der Arzneimittel in den untersuchten Kläranlagen

Die Untersuchungen zeigten, dass das Ausmaß der Elimination für einen einzelnen auftretenden pharmazeutischen Wirkstoff, sowohl zwischen den einzelnen Kläranlagen variiert, also von örtlichen Gegebenheiten wie Abwasserzusammensetzung und Prozessführung abhängt, als auch durch klimatische Bedingungen (Temperatur, Regen) beeinflusst wird. Zudem unterscheiden sich die Eliminationsraten der einzelnen Arzneimittel untereinander. Es zeigt sich hier eine Abhängigkeit von den individuellen Substanzeigenschaften, die auch den unterschiedlichen Einflussfaktor von Prozessführung oder Niederschlagsereignissen auf die Elimination einzelner Pharmaka bedingen. So hängt beispielsweise die Entfernung von Ibuprofen kaum von den Betriebsbedingungen der Kläranlage ab. Dies zeigte sich an der im Notbetrieb befindlichen Kläranlage Steinlach-Wiesaz, die für Ibuprofen auch noch eine sehr gute Eliminationsleistung von 78 – 99 % (siehe Tabelle 28) aufwies. Ibuprofen kann somit auch bei nicht optimalen Bedingungen gut eliminiert werden, seine Eliminationsrate ist – wie die Ergebnisse von anderen Anlagen zeigen – recht hoch und konstant. Auch starke Niederschläge verringerten die Eliminationsleistung der Anlagen für Ibuprofen nur geringfügig, während bei anderen Verbindungen wie beispielsweise Diclofenac, Naproxen und Primidon die tägliche Eliminationsrate signifikant durch das Regenereignis beeinträchtigt wurde. Auch in anderen Untersuchungen^[201] wurde eine Reduzierung der Reinigungseffizienz aufgrund von Regenereignissen festgestellt, die sich – je nach Substanz – über mehrere Tage erstreckte. Die Autoren begründen dies mit verringertem mikrobiellen Abbau, da sich, ihrer Meinung nach, auftretende Änderungen der Sorptionseffekte nach dem Regenereignis schnell wieder einstellen sollten. Der Einfluss von Niederschlägen auf die Elimination der Pharmaka und anderer Parameter wird am Beispiel der Kläranlage Möhringen etwas näher erläutert (siehe Kapitel 5.2.5).

Die Elimination der meisten Arzneimittelwirkstoffe, mit Ausnahme von Ibuprofen, zeigte eine starke Abhängigkeit von der Art der jeweiligen Abwasserreinigungsanlage und den dort vorherrschenden Bedingungen. So wurde beispielsweise in der Kläranlage Stuttgart-Möhringen Pentoxifyllin im Median zu 98 % aus dem Abwasser entfernt, während dieser prozentuale Anteil in Reutlingen-West nur bei 55 % lag. Wie auch in anderen Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.4.2) gehören Carbamazepin,

Clofibrinsäure und Diclofenac sowie in manchen Anlagen auch Phenazon und seine Derivate zu den Verbindungen, die die geringsten Eliminationsraten haben.

Die Medianwerte der Eliminationsraten der Betablocker lagen in den untersuchten Kläranlagen zwischen 30 % und 99 %. Das Bronchospasmolytikum Clenbuterol wurde nur im Zu- und Ablauf der Kläranlage Stuttgart-Möhringen in Konzentrationen > 10 ng/l nachgewiesen, während des Beprobungszeitraums von einer Woche betrug die Reinigungsleistung der Kläranlage für diese Verbindung im Median 82 %. Die untersuchten Röntgenkontrastmittel wurden in den beprobten Kläranlagen teilweise gut eliminiert (siehe Tabelle 28). Das ionische Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wurde dabei in mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe ausgestatteten Kläranlagen am wenigsten stark eliminiert. Die untersuchten Zytostatika Ifosfamid und Cyclophosphamid wurden in den Kläranlagen Hechingen und Albstadt gut eliminiert. Dies ist, wie die Untersuchungsergebnisse der Kläranlage Albstadt zeigten, zum größten Teil auf die mechanisch-biologischen Reinigungsstufen zurückzuführen, und nicht auf die weitergehende Reinigungsstufe. Das AFF-Verfahren der Kläranlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen dient primär der adsorptiven Entfernung von Textilfarbstoffen. Durch dieses Verfahren wurde die Konzentrationen einiger Arzneimittelwirkstoffe weiter verringert, wobei neben den konventionellen auch verfahrensspezifische Betriebsparameter, wie z.B. die zudosierte Aktivkohlemenge oder die Aktivkohleart einen Einfluss auf die Elimination haben. Bemerkenswert ist, dass die untersuchten konventionellen Belebungsanlagen ähnliche Eliminationsleistungen erreichten.

Tabelle 28: Spannweiten der Eliminationsraten [%] der Arzneimittelwirkstoffe in den untersuchten Kläranlagen (Zulauf-Ablauf-Bilanzierungen)

Verbindung	Kläranlage Stuttgart-Möhringen		Kläranlage Reutlingen-West		Kläranlage Steinlach-Wiesaz		Kläranlage Albstadt-Ebingen ¹		Kläranlage Albstadt-Ebingen ²		Kläranlage Hechingen ²	
	n = 6	n = 5	n = 5	n = 5	n = 4	n = 4	n = 4	n = 4	n = 4	n = 4		
Bezafibrat	29 – 90	69 – 84	k. E. – 93	k. E. – 74	26 – 97	95 – 99						
Clofibrinsäure	k. E. – 44	k. E. – 76	k. E. – 59	k. E. – > 99	k. E. – 64	k. E. – 70						
Diclofenac	k. E. – 27	58 – 84	k. E. – 62	k. E. – 39	k. E. – 76	89 – 96						
Ibuprofen	93 – > 99	95 – > 99	78 – 99	88 – 98	95 – > 99	96 – > 99						
Indometacin	k. E. – 74	66 – 90	k. E. – 40	k. E. – 74	1 – 94	92 – > 99						
Ketoprofen	69 – 89	51 – 96	k. E. – 56	k. E. – 63	k. E. – 82	65 – 97						
Naproxen	k. E. – 88	86 – 90	k. E. – 92	k. E. – 50	26 – 96	70 – 99						
Piroxicam	43 – 98	> 99	68 – > 99	11 – 77	13 – > 99	44 – > 99						
Valproinsäure	94 – 99	16 – 88	38 – 98	k. E. – 98	82 – 99	91 – > 99						
Carbamazepin	k. E. – 14	k. E. – 72	k. E. – 53	30 – 94	19 – > 99	66 – 98						
Cyclophosphamid	65 – 99	92 – 97	84 – 97	71 – 97	94 – > 99	72 – 95						
Diazepam	55 – 96	65 – 95	k. E. – 75	21 – 57	24 – 52	k. E. – > 99						
Diethyltoluolamid	k. E. – 70	k. E. – 89	k. E. – 97	k. E. – 56	k. E. – 92	63 – 90						
Dihydrocodein	43 – 85	k. E. – 79	17 – 97	k. E. – 82	k. E. – 99	85 – > 99						
Dimethylaminophenazon	72 – 96	1 – 81	k. E. – 72	53 – 95	91 – > 99	68 – 96						

Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel

Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel

Tabelle 28: Spannweiten der Eliminationsraten [%] der Arzneimittelwirkstoffe in den untersuchten Kläranlagen (Zulauf-Ablauf-Bilanzierungen) – Fortsetzung

Verbindung	Kläranlage Stuttgart-Möhringen		Kläranlage Reutlingen-West		Kläranlage Steinlach-Wiesaz		Kläranlage Albstadt-Ebingen ¹		Kläranlage Albstadt-Ebingen ²		Kläranlage Hechingen*	
	n = 6	n = 5	n = 5	n = 4	n = 5	n = 4	n = 4	n = 4	n = 4	n = 4	n = 4	
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	7 – 95	k. E.	k. E.	80 – 96	80 – 96	81 – 97	81 – 97	81 – 97	81 – 97	81 – 97	45 – 98	
Ifosfamid	7 – 95	k. E.	k. E.	80 – 96	80 – 96	81 – 97	81 – 97	81 – 97	81 – 97	81 – 97	45 – 98	
Pentoxifyllin	81 – > 99	45 – > 99	k. E. – 89	k. E. – 77	k. E. – 89	k. E. – 91	k. E. – 91	k. E. – 91	k. E. – 91	k. E. – 91	22 – > 99	
Phenazon	20 – 87	k. E. – 97	k. E. – 57	26 – 58	k. E. – 57	7 – 98	7 – 98	7 – 98	7 – 98	7 – 98	57 – 99	
Primidon	k. E. – 96	k. E. – 88	10 – 86	k. E. – 87	k. E. – 86	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – > 99	
Propyphenazon	k. E. – 58	k. E. – 73	k. E. – 41	30 – 89	k. E. – 41	22 – 97	22 – 97	22 – 97	22 – 97	22 – 97	37 – 82	
Atenolol	25 – 70	k. E. – 73	k. E. – 62	8 – 65	k. E. – 62	24 – 89	24 – 89	24 – 89	24 – 89	24 – 89	79 – 91	
Glenbuterol	61 – 92	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Methode 3: BB – Betablocker	k. E. – 51	k. E. – 70	k. E. – 80	k. E. – 94	k. E. – 80	7 – > 99	7 – > 99	7 – > 99	7 – > 99	7 – > 99	50 – 96	
Metoprolol	k. E. – 51	k. E. – 70	k. E. – 80	k. E. – 94	k. E. – 80	7 – > 99	7 – > 99	7 – > 99	7 – > 99	7 – > 99	50 – 96	
Propranolol	k. E. – 64	14 – 91	k. E. – 98	26 – 97	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	k. E. – 98	77 – 97	
Amidotrizoesäure	92 – > 99	46 – 99	92 – > 99	k. E. – 48	92 – > 99	29 – 49	29 – 49	29 – 49	29 – 49	29 – 49	k. E. – 17	
Iomeprol	93 – 99	k. E. – 40	52 – 86	35 – 83	52 – 86	53 – 87	53 – 87	53 – 87	53 – 87	53 – 87	33 – 75	
Iopamidol	k. E. – 58	k. E. – 97	k. E. – 21	k. E. – 17	k. E. – 21	k. E. – 83	k. E. – 83	k. E. – 83	k. E. – 83	k. E. – 83	32 – 83	
Methode 4: RKM – Röntgenkontrastmittel	11 – 83	k. E. – 84	k. E. – 48	38 – 86	k. E. – 48	58 – 94	58 – 94	58 – 94	58 – 94	58 – 94	15 – 69	
Iopromid	11 – 83	k. E. – 84	k. E. – 48	38 – 86	k. E. – 48	58 – 94	58 – 94	58 – 94	58 – 94	58 – 94	15 – 69	

1: Elimination konventionelles Verfahren

2: Elimination konventionelles + AFF-Verfahren

k. E.: keine Elimination; Fracht im Ablauf größer als im Zulauf

- : Zulauf-, Ablaufkonzentration < NG

5.2.5 Einfluss des Niederschlags

Der Einfluss von Regenereignissen auf die im Kläranlagenzu- und -ablauf gemessenen Konzentrationen an pharmazeutischen Wirkstoffen, ihre jeweilige Fracht und die mögliche Beeinträchtigung der Elimination soll anhand der Wochenganglinie der Kläranlage Stuttgart-Möhringen diskutiert werden.

Durch Niederschläge stieg die Zulaufmenge am dritten und vierten Probennahmetag um den Faktor 3 – 4 an, gleichzeitig zeigten die Parameter Schwebstoffgehalt, Leitfähigkeit und pH-Wert am dritten Tag ein Minimum, während für den Parameter „UV-absorbierende Verbindungen“ dies erst am vierten Tag auftrat. Die Konzentrationen aller Pharmaka mit Ausnahme von Iopromid und Piroxicam gingen durch den Niederschlag ebenfalls auf ein Minimum am dritten Tag zurück; es handelte sich also um einen ausgeprägten Verdünnungseffekt. Am Ende der Probennahme waren die Anfangskonzentrationen des ersten Probennahmetages bei den eine Säurefunktion enthaltenden Arzneimitteln nahezu wieder erreicht, während die neutralen und basischen Wirkstoffe unterhalb der entsprechenden Konzentration blieben. Betrachtet man die Fracht für einige ausgewählte Pharmaka im Kläranlagenzulauf, so ergeben sich über den Wochengang unterschiedliche Verläufe (Abbildung 22). Die Fracht der Lipidsenker Clofibrinsäure und Bezafibrat blieb an den ersten fünf Tagen nahezu konstant, während die Konzentrationen in der wässrigen Phase an den mit hoher Zulaufmenge gekennzeichneten Tagen (26. und 27. Juni 2001) um den Faktor 5 bzw. 3 abnahmen. Die Verringerung der Konzentration am 27.06.01 in der Wasserphase des Zulaufs kann für Bezafibrat auf eine vermehrte Adsorption an Partikeln zurückgeführt werden. An diesem Tag zeigte sich ein Maximum in der am Schwebstoff gebundenen Analytenkonzentration. Der Gesamteintrag der beiden Verbindungen blieb also vom Regenereignis unbeeinflusst; bei Bezafibrat verschob sich jedoch das Verhältnis von gelöstem zu partikelgebundenem Eintrag hin zur partikelgebundenen Form.

Auch Metoprolol, Atenolol und lomeprol wiesen – zumindest für die wässrige Phase – einen nahezu konstanten Frachteintrag auf.

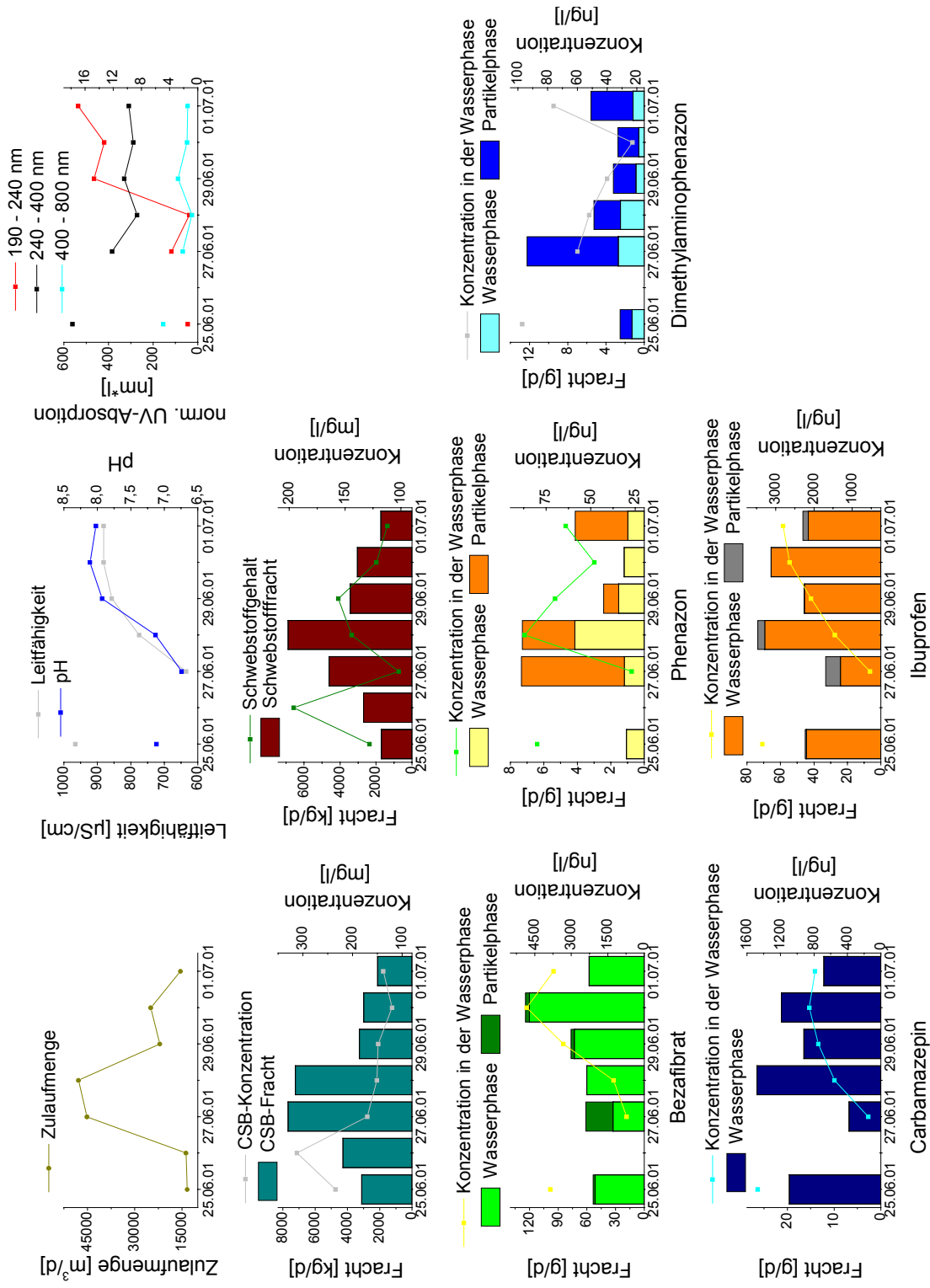


Abbildung 22: Einfluss des Niederschlags auf Zulaufmenge und Schwebstoffgehalt des Kläranlagenzulaufs, sowie auf chemisch-physikalische Kenngrößen und den Verlauf der Arzneimittelkonzentrationen bzw. -frachten

Bei der Phenazonfracht trat am dritten und vierten Probennahmetag ein Maximalwert auf, der Gesamtverlauf glich dem der CSB-Fracht. Die Konzentration von Phenazon in der wässrigen Phase nahm vom ersten auf den dritten Tag um den Faktor 3 ab und erreichte am darauffolgenden Tag wieder die Ausgangskonzentration. Das erste Maximum kann wie bei Bezafibrat durch einen erhöhten Eintrag in partikelgebundener Form erklärt werden. Am Tag darauf wurde Phenazon nahezu zu gleichen Teilen partikelgebunden bzw. in gelöster Form eingetragen. Bei den Arzneimittelwirkstoffen Ketoprofen, Valproinsäure, Dihydrocodein, Dimethylaminophenazon und Piroxicam war ein auffälliges Maximum am dritten Tag im Frachtverlauf zu erkennen, das ebenfalls durch den erhöhten Eintrag über Schwebstoffe erklärbar ist. Das Röntgenkontrastmittel Iopromid zeigte den gleichen Frachtgang in der wässrigen Phase. Einige Arzneiwirkstoffe wie Naproxen, Propranolol, die Zytostatika Ifosfamid und Cyclophosphamid, das Antiepileptikum Carbamazepin sowie Ibuprofen, Diclofenac und das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wiesen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum im Frachtverlauf am vierten Probennahmetag auf. Während im Kläranlagenzulauf vor allem Remobilisierungsprozesse im Kanalnetz und die erhöhte Schwebstofffracht an Regentagen zu einer Änderung der Gesamtfracht der Arzneimittel führen können, hat die Eliminationsleistung der Kläranlage einen ähnlich großen Einfluss auf die Ablauffracht. Die Ablaufkonzentrationen der untersuchten Pharmaka verhielten sich im Falle der Kläranlage Stuttgart-Möhringen umgekehrt proportional zur Wassermenge. Es handelt sich auch hier um einen durch das Niederschlagsereignis verursachten Verdünnungseffekt, der sich aber nicht so stark bemerkbar machte wie im Zulauf. Da keine Daten über Ablaufmengen verfügbar waren, wird hier angenommen, dass sich die Schwankungen der Zulaufmenge direkt und in gleichem Maße auf die Ablaufmengen auswirken, der Zeitversatz kann somit nicht berücksichtigt werden. Der ansonsten annähernd konstante Verlauf der Ablauffrachten der einzelnen pharmazeutischen Wirkstoffe zeichnete sich durch ein Maximum aus, das entweder am dritten oder/und vierten Tag auftrat. Bei den meisten Verbindungen war dieses auf die teilweise starke Beeinträchtigung der Eliminationsleistung der Kläranlage zurückzuführen. Der Einbruch in der Elimination ließ sich durch die verkürzte Aufenthaltszeit (Steigerung der Zulaufmenge um den Faktor 3 – 4) erklären.

Das Regenereignis führte also im wesentlichen zu zwei sich überlagernden Effekten. Das Regenereignis führte im Kläranlagenzulauf und - in abgeschwächter Form – im

Kläranlagenablauf zu einer Konzentrationserniedrigung der gelösten Substanzen (Verdünnungseffekt). Der zweite Effekt des Niederschlags äußerte sich in einer Verschiebung der Phasenverteilungen. Bei der Betrachtung der Frachten unter Berücksichtigung des partikelgebundenen Eintrags zeigte sich nämlich, dass die Zulauffrachten bei einigen Substanzen trotz des Niederschlags konstant blieben bzw. bei anderen Substanzen durch den Niederschlag sogar erhöht wurden. Beide Effekte können durch die erhöhte Schwebstofffracht während des Regenereignisses erklärt werden, die zum einen zu einer vermehrten Sorption der Substanzen, zum anderen zu einem vermehrten Eintrag partikelgebundener Substanzen führen kann.

5.2.6 Einfluss weitergehender Reinigungsverfahren

Bei Untersuchungen von hormonartig wirkenden Verbindungen zeigte sich, dass bei Kläranlagen mit Aktivkohlefiltration im Ablauf nur sehr geringe Konzentrationen dieser organischen Spurenstoffe zu finden waren^[141]. Es sollte deshalb untersucht werden, ob und welche Pharmaka durch Aktivkohlefiltration eliminiert werden können. Die beiden beprobten Kläranlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen wenden das Adsorptions-Flockungs-Filtrations-Verfahren (AFF-Verfahren) an. Die AFF-Anlage beider Kläranlagen ist nach der mechanischen und biologischen Reinigung angeordnet. Sie besteht aus einem Mischbecken, in dem die Aktivkohle zugegeben wird, aus einem Ausgleichs- und Kontaktbecken mit nachfolgendem Sedimentationsbecken und zwei aufeinanderfolgenden Filtern. Im Ausgleichs- und Kontaktbecken kommt die zur Adsorption der Schmutzstoffe benötigte Kontaktzeit von 10 – 15 min zustande. Außerdem kann durch ein vorhandenes Aufstauvolumen ein konstanter Zufluss zu den Filtern realisiert werden. Die Aktivkohledosierung in das Mischbecken erfolgt frachtstoffabhängig. Über einen Durchflussmesser und -photometer, der über drei gewählte Wellenlänge die Absorption der Abwasserinhaltsstoffe misst, wird die momentan vorliegende Farbstofffracht, die eine Absorption bei den drei gewählten Wellenlängen zeigt, bestimmt. Um die benötigte Aktivkohlemenge zu reduzieren, wird ein bestimmter Anteil der teilbeladenen Aktivkohle in die biologische Reinigung zurückgeführt. Dies dient der Vorentfärbung des hauptsächlich durch Textilfarbstoffe belasteten Abwassers. Der sedimentierte Anteil der Aktivkohle kann aber auch im Kreislauf in das Ausgleichs- und Kontaktbecken zurückgeführt werden^[373, 374].

Die Kläranlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen wurden mit dem AFF-Verfahren ausgestattet, da das behandelte Abwasser zu einem großen Anteil aus Textil-

abwasser besteht. Das Abwasser der Kläranlage Hechingen besteht deshalb nur zu etwa 40 % aus häuslichem Schmutzwasser.

Für die Untersuchungen wurden 24 h-Mischproben am Kläranlagenzulauf, dem Zulauf zur Aktivkohlefiltrationsanlage und am Ablauf der Kläranlage genommen. Bei der Kläranlage Hechingen musste auf die zweite Probennahmestelle (Zulauf Aktivkohlefiltration) verzichtet werden, da dort kein automatischer Probennehmer zur Verfügung stand. Die auftretenden Abwassermengen der beiden Kläranlagen zur Zeit der Probennahme sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Tabelle 29: Abwassermenge der Kläranlage Albstadt-Ebingen und Hechingen

Datum	Kläranlage Albstadt-Ebingen		Kläranlage Hechingen	
	Zulaufvolumen- strom [m ³ /d]	Ablaufvolumen- strom [m ³ /d]	Zulaufvolumen- strom [m ³ /d]	Ablaufvolumen- strom [m ³ /d]
April 01 bzw. Mai 01	81 399	67 759	10 090	8 144
Juni 01	44 718	42 517	22 102	20 690
Juli 01	38 488	35 626	11 599	9 843
September 01	80 148	71 475	15 147	13 087

Obwohl das Konzentrationsverhältnis der eingetragenen Analyten trotz der großen zeitlichen Abstände zwischen den einzelnen Probennahmen gleich blieb, veränderten sich die Eliminationsraten der einzelnen Substanzen in der mechanisch-biologischen Reinigung. Die Schwankungen in den Eliminationsraten sind weniger auf die unterschiedlichen Zulaufvolumenströme zurückzuführen. Wahrscheinlich sind Abhängigkeiten von jahreszeitlich bedingten Variablen wie der Temperatur, die die mechanisch-biologische Reinigung beeinflussen.

Im folgenden sollen die Auswirkungen der zusätzlichen Aktivkohlereinigungsstufe auf die Elimination von Arzneimitteln diskutiert werden. An den unterschiedlichen Ablaufmustern ist schon erkennbar, dass die Aktivkohledosierung zu keiner einheitlichen Elimination führte. Es traten für die einzelnen Verbindungen sowohl Unterschiede zwischen den einzelnen Probennahmetagen als auch innerhalb eines Tages auf. Die Eliminationseffizienz von Aktivkohle ist somit offensichtlich von den Betriebsbedingungen abhängig und wies für die Substanzen unterschiedliche Selektivitäten

auf. Die Konzentrationen von Bezafibrat und Diclofenac lagen an den ersten beiden Untersuchungstagen im Zulauf zur AFF-Anlage im etwa gleichen Verhältnis vor. Am ersten Tag waren die Konzentrationen der beiden Substanzen relativ niedrig und die Eliminationsraten für beide nahezu gleich. Am zweiten Probennahmetag war die Konzentration von Bezafibrat wesentlich höher und es wurde auch besser entfernt. Diese Abhängigkeit der Eliminationseffizienz von der Anfangskonzentration wurde auch bei anderen Verbindungen beobachtet. Unterhalb einer gewissen „Schwellenkonzentration“ verhalten sich die Substanzen nicht mehr wie es ihre Adsorptionskoeffizienten erwarten lassen würden, substanzspezifische Unterschiede werden also nivelliert^[375]. Da die Aktivkohlebehandlung des Abwassers auf den beiden Kläranlagen nicht den Zweck verfolgte, Arzneimittel zu entfernen, sondern Textilfarbstoffe, erfolgte die Zugabe nur bei Bedarf, das heißt, wenn Farbstoffe im Zulauf auftraten. Für die Elimination von Arzneimitteln wäre eine kontinuierliche Dosierung von Aktivkohle sicherlich sinnvoller. Unterschiedliche Kontaktzeiten im Ausgleichs- und Kontaktbecken, der Belegungsgrad der Aktivkohle sowie die Art und Weise der Rückführung der teilbeladenen Aktivkohle können die Eliminationsraten beeinflussen.

Betrachtet man das Konzentrationsverhältnis von Arzneimittelwirkstoffen mit Säurefunktion (Muster I), so wiesen die Muster im Zulauf an den ersten beiden Probenahmezeitpunkten eine größere Ähnlichkeit mit dem Muster des AFF-Zulaufs auf. Es dominierte dabei Bezafibrat, Diclofenac, Ibuprofen und Piroxicam (Abbildung 23). In den Mustern der AFF-Zulaufproben der zwei folgenden Probennahmezeitpunkte trat Diclofenac deutlicher hervor. Die Veränderungen des Musters in den korrelierenden Abläufen waren bei weitem ausgeprägter als bei den ersten beiden Ablaufproben und gekennzeichnet durch das dominierende Diclofenac. Auffällig ist, dass an diesen beiden Tagen die Eliminationsleistung der AFF-Anlage für die sauren Verbindungen bedeutend besser war. Der Schluss, dass dieses Profil eine verbesserte Eliminationsleistung widerspiegelt, liegt im Vergleich mit den Ergebnissen der Kläranlage Möhringen (keine Funktionsstörung) nahe, zumal das Ablaufprofil der ersten beiden Untersuchungstage, bei denen eine schlechtere Eliminationsleistung festgestellt wurde, denen der „nichtfunktionierenden“ Anlage Steinlach-Wiesaz ähnelt (siehe Abbildung 23). Die Schlussfolgerung, dass der Eliminationsgrad am Ablaufmuster erkennbar ist, drängt sich auf, muss aber weiter überprüft werden.

Die Eliminationsleistung des Adsorptions-Flockungs-Filtrationsprozesses für die sauren Verbindungen war an den letzten beiden Probennahmetagen deutlich höher als an den beiden ersten Tagen. Die Konzentrationen von z.B. Diclofenac und Bezafibrat im AFF-Zulauf am dritten und vierten Tag sind mit denen am zweiten bzw. ersten Probennahmetag vergleichbar. Die Eliminationsrate von Diclofenac erhöhte sich aber von 27 % (Juni) bis auf 78 % (September), die von Bezafibrat stieg von ca. 2 % (April) auf 93 % (Juli, vergleichbare Zulaufkonzentration wie im April). Die bessere Elimination kann also nicht auf die jeweilige Substanzkonzentration im Zulauf zurückgeführt werden, sondern liegt entweder an der unterschiedlichen Abwasserzusammensetzung, der Aktivkohledosierung und/oder an der Kontaktzeit bzw. der Vorbeladung der Aktivkohle.

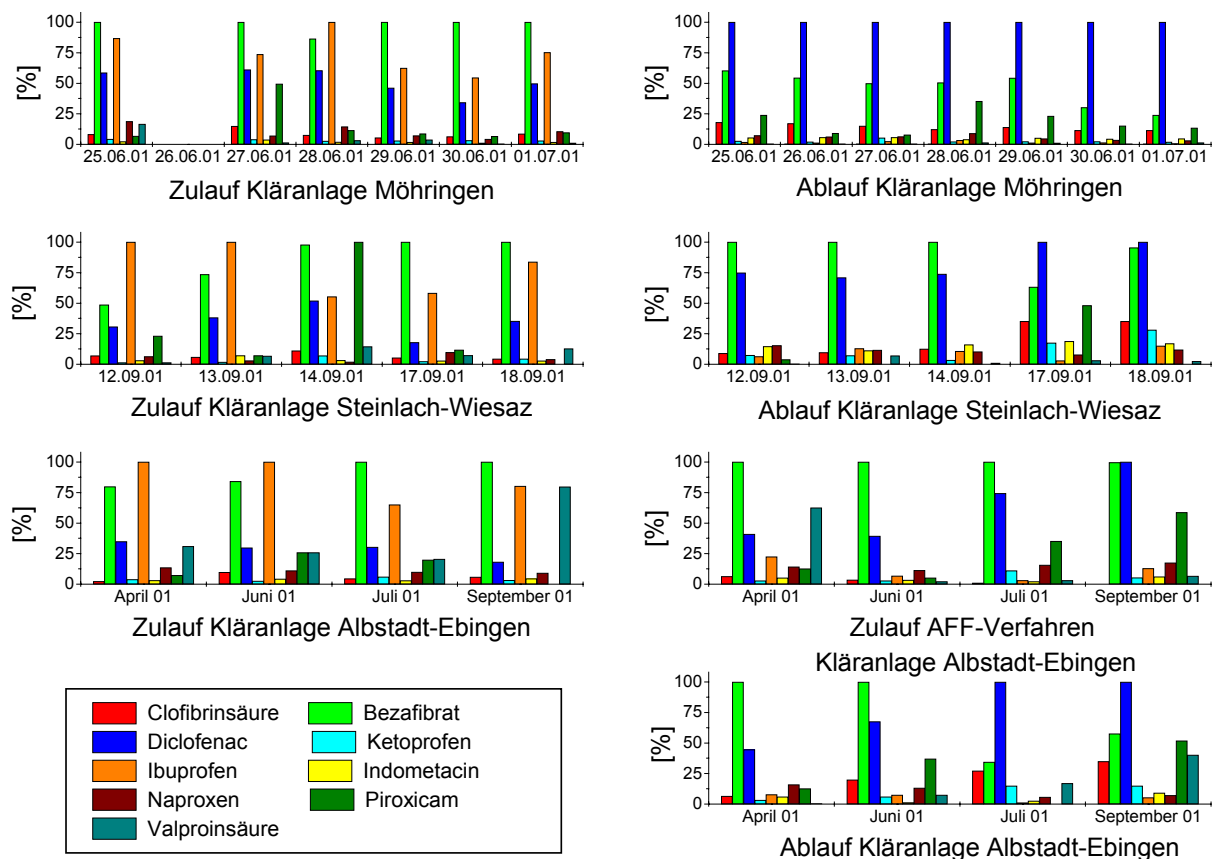


Abbildung 23: Vergleich der Zu- und Ablaufmuster (Muster I) der Kläranlagen Stuttgart-Möhringen, Steinlach-Wiesaz und Albstadt-Ebingen

Um das Ergebnis der Ermittlung der Gesamtelimination der Kläranlage Albstadt-Ebingen bewerten zu können, ist dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die Probennahme in monatlichen Zeitabständen erfolgte und damit jahreszeitlich

bedingte Änderungen mit erfasst werden. Ein direkter Vergleich mit den Wochenangablinien der Anlagen Möhringen, Reutlingen West und Steinlach-Wiesaz ist deshalb nicht möglich. Für Ibuprofen lag die Elimination zwischen 95 % und > 99 %, bei den anderen Verbindungen traten größere Schwankungen auf: Naproxen und Bezafibrat wurden zwischen 26 % und > 96 %, Diclofenac bis maximal 76 % entfernt. Bei der ebenfalls mit einer AFF-Anlage ausgestatteten Kläranlage Hechingen können nur die Gesamteliminationsleistungen (= Eliminationsleistung des konventionellen Prozesses und der zusätzlichen Reinigungsstufe zusammen) angegeben werden, da eine Probennahme am AFF-Zulauf nicht möglich war. Das Zulaufmuster der Kläranlage Hechingen wurde durch Ibuprofen und Bezafibrat dominiert, wie auch am BDI-Index (2,7 : 1 : 3,8) deutlich wird. Bei den anderen Anlagen trat im Zulauf eher eine Gleichverteilung von Bezafibrat und Diclofenac auf. Die Elimination von Ibuprofen lag bei dieser Anlage zwischen 96 % und > 99 %. Die Schwankungsbreiten für Bezafibrat und Naproxen waren bei weitem geringer als bei der Kläranlage Albstadt-Ebingen: Bezafibrat wurde zwischen 95 % und 99 % entfernt, Naproxen zwischen 70 % und 99 %. Die Eliminationsleistungen für Diclofenac lagen im Vergleich zu den anderen Kläranlagen sehr hoch (89 – 96 %). Da die gleichen jahreszeitlich bedingten Temperaturschwankungen auftraten und die Zulaufkonzentrationen in der gleichen Größenordnung lagen, ist der Grund für die im Vergleich zur Kläranlage Albstadt-Ebingen erhöhten und konstanten Eliminationsleistungen nicht direkt ersichtlich. Zu vermuten bleibt, dass letztendlich eine konstantere oder kontinuierlichere Betriebsweise des AFF-Verfahrens oder eine sehr gute Eliminationsleistung der mechanisch-biologischen Stufen dafür verantwortlich ist. Betrachtet man die Analytenmuster des Ablaufs, stellt man fest, dass im Gegensatz zu den Zuläufen die Muster sehr uneinheitlich und starken Schwankungen unterworfen sind. Dies deutet darauf hin, dass nicht das AFF-Verfahren der Grund für die hohe Gesamteliminationsleistung der Kläranlage ist, sondern der konventionelle Bereich.

Das aus den neutralen und basischen Arzneimittelwirkstoffen gebildete Muster II der Zuläufe zur Aktivkohlebehandlung ist dem der Abläufe sehr ähnlich. Daraus kann geschlossen werden, dass die Pulveraktivkohle die gleichen Substanzen eliminiert wie die mechanisch-biologische Behandlung, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß.

Damit kommt nur die Sorption als Eliminationsmechanismus in beiden Prozessstufen in Frage.

Die Eliminationsleistung der mechanisch-biologischen Stufe beeinflusste im Falle der Kläranlage Albstadt-Ebingen auch die Effizienz der nachfolgenden AFF-Behandlung. Dies wird besonders deutlich am ersten Probennahmetag, an dem die Konzentrationen der neutralen und basischen Wirkstoffe im Zulauf sowie im Ablauf der Aktivkohlebehandlung im Vergleich zu den folgenden Tagen um nahezu eine Größenordnung höher lagen. D.h., hohe Konzentrationen im Zulauf zum Ausgleichs- und Kontaktbecken bzw. eine schlechte Eliminationsleistung der vorangehenden Reinigungsstufen beeinträchtigten die Eliminationsleistung der Pulveraktivkohlebehandlung negativ. Vergleicht man die Gesamteliminationen der beiden Kläranlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen miteinander, so zeigte die Kläranlage Hechingen bei den basischen und neutralen Arzneimitteln die eindeutig besseren Werte. Dies kann unter Umständen auch an der Verwendung einer unterschiedlichen Aktivkohlesorte liegen. Die Schwankungen der Eliminationsraten für eine definierte Verbindung im Untersuchungszeitraum waren bei der Anlage Hechingen größer. Eine alleinige Abhängigkeit von Betriebsbedingungen war nicht erkennbar, da die Schwankungen innerhalb der Analytengruppe keinem gemeinsamen Trend folgen.

Die Betablocker Atenolol, Metoprolol und Propranolol wurden in den Kläranlagen Hechingen und Albstadt-Ebingen mit Ausnahme des ersten Probennahmetages sehr konstant und mit hohen Eliminationsraten entfernt. Die Hauptelimination der Verbindungen fand dabei im konventionellen Klärprozess statt. Dies traf auch für die untersuchten Röntgenkontrastmittel zu. Hier wurden die nichtionischen Röntgenkontrastmittel besser eliminiert, als die ionische Amidotrizoesäure.

5.2.7 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen fünf baden-württembergischer Kläranlagen zeigen, dass:

- aufgrund ungenügender Elimination in den vorhandenen Reinigungsstufen eine immer noch relativ hohe Fracht an Arzneimittelwirkstoffen in die als Vorfluter genutzten Gewässer eingetragen wird.
- sich die Eliminationsleistungen der Kläranlagen unterscheiden.
- substanzspezifische Schwankungen in den Eliminationsleistungen der Kläranlagen auftreten.
- die Elimination der Pharmaka stark störanfällig ist (z.B. durch Niederschlag, Prozessführung).
- die Kläranlagen mit „konventioneller“ Klärtechnik ähnliche Eliminationsleistungen wie die mit dem AFF-Verfahren als zusätzliche Reinigungsstufe ausgestatteten Kläranlagen erreichen.

5.3 Befunde in Deponiesickerwässern

Durch die Ablagerung von Abfällen auf Deponien kann es zu einer Kontamination der Schutzgüter Grundwasser und Oberflächengewässer sowie Boden und Luft kommen und zwar im wesentlichen über die Medien Sickerwasser und Deponiegas. Diese Emissionswege und damit das Gefährdungspotential einer Deponie bleiben auch nach dem Jahre 2005 bestehen. Ab diesem Zeitpunkt muss der Abfall vor der Deponierung entweder thermisch oder mechanisch-biologisch vorbehandelt werden, die bisher übliche „Bioreaktordeponie“ wird es also nur noch als Altlast geben^[193, 194]. Was auf Hausmülldeponien abgelagerte Altmedikamente betrifft, beschränken sich die meisten Untersuchungen auf das Schutzgut Grundwasser. Hier wie auch im Sickerwasser wurden zahlreiche Arzneimittelwirkstoffe^[200, 244-247, 327-329, 331] nachgewiesen. Im Grundwasser liegen die Maximalkonzentrationen einzelner Verbindungen im unteren µg/l-Bereich^[244-247], im Sickerwasser liegen sie über den in Kläranlagenzuläufen gefundenen Konzentrationen (siehe Kapitel 3.1.4.2). In Baden-Württemberg werden Deponiesickerwässer zu einem großen Teil über kommunale Kläranlagen entsorgt, an vielen Deponiestandorten wird eine Deponiesickerwasserbehandlung durchgeführt. Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen sollten die Frage klären, ob Deponiesickerwässer mit ihren im Vergleich zum Abwasser aus Kläranlagenzuläufen höheren Arzneimittelkonzentrationen einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtfracht der aufnehmenden Kläranlage leisten. Während der Wochenbeprobung der Kläranlagen Reutlingen-West und Steinlach-Wiesaz wurden deshalb parallel Stichproben des Sickerwassers der Deponien Reutlingen-Schinderteich und Dußlingen genommen. Die Bestimmung der Arzneimittelkonzentrationen in Deponiesickerwässern und in den aufnehmenden Kläranlagen ermöglicht unter Berücksichtigung der Volumenströme die Abschätzung des prozentualen Eintrags durch Deponiesickerwässer. Die Untersuchung des Sickerwassers zweier Deponien vor und nach der gemeinsamen Sickerwasserbehandlung auf Arzneimittelrückstände sollte die Frage klären, ob bzw. in welchem Ausmaß bestehende Aufbereitungsanlagen diese „non-target“-Komponenten eliminieren können. Eine solche dezentrale Behandlung hat prinzipiell Vorteile, da sie auf Spurenstoffe optimiert werden kann und in kommunalen Kläranlagen nur eine geringe bzw. unvollständige Elimination von Pharmaka stattfindet (siehe Kapitel 3.1.4.2).

5.3.1 Beschreibung der untersuchten Deponien

Die Deponie Dußlingen wurde im April 1985 als sogenannte „Restedeponie“ in Betrieb genommen, um die nicht verwertbaren Stoffe aus einem in der Nähe befindlichen Wertstoff- und Humuswerk abzulagern^[376]. Mit dessen Stilllegung im Jahr 1991 wurde auch die Restedeponie vorübergehend außer Betrieb genommen. Eine Ablagerung von Restmüll erfolgte dann wieder im Zeitraum von 1993 – 2000. Alle Abfälle aus dem Einzugsgebiet des zuständigen Abfallentsorgungsverbands werden seit Juni 2000 auf der Deponie Reutlingen-Schinderteich abgelagert.

Die Abschnitte I und II der Deponie Dußlingen sind mit einer mineralischen Basisabdichtung versehen, Abschnitt III verfügt über eine Basisabdichtung nach dem neuesten Stand der Technik (Kombinationsabdichtung). Seit Ende 1999 ist die Hälfte der Fläche von Abschnitt III mit einer temporären Oberflächenabdeckung versehen, um die Sickerwassermenge zu reduzieren. Das gesammelte Sickerwasser wird direkt zur Kläranlage Steinlach-Wiesaz abgeführt, eine Sickerwasserreinigungsanlage ist in Planung, um die Schadstofffracht vor dem Einleiten des Sickerwassers in die öffentliche Kläranlage zu reduzieren. Die Sickerwassermenge ist abhängig vom Niederschlag und vom Anteil der offenen Flächen. Die jährliche Sickerwassermenge lag in den letzten 5 Jahren zwischen 12 000 m³ und 32 000 m³ (Durchschnittswert ca. 23 000 m³).

Mit der Änderung der TA-Siedlungsabfall werden ab 2005 auf der Deponie Dußlingen nur noch inerte Abfälle, d.h. Abfälle die nach ihrer Deponierung keinen oder nur noch sehr geringen chemischen Reaktionen unterliegen, entsorgt^[376].

Die Deponie Reutlingen-Schinderteich ist seit 1958 als Abfalldeponie in Betrieb^[376]. Während der vorübergehenden Schließung der Deponie Dußlingen im Jahr 1993 wurden auch sämtliche Abfälle aus deren Einzugsbereich auf der Abfalldeponie Reutlingen-Schinderteich abgelagert. Auf der Deponie Reutlingen-Schinderteich können spätestens ab dem Jahr 2005 keine Abfälle mehr angeliefert werden. Deshalb wird seit Juni 2000 wieder der gesamte Restmüll der zuständigen Entsorgungskörperschaft auf der Deponie Reutlingen-Schinderteich abgelagert, um diese bis 2005 vollständig zu verfüllen.

Der in den Jahren 1989/90 angelegte Neuteil der Deponie Reutlingen-Schinderteich besitzt in weiten Bereichen eine kombinierte Basisabdichtung aus mineralischen Schichten und einer Kunststoffolie. Seit 1998 ist der Neuteil der Deponie auf einer

Fläche von 4,5 ha mit einer temporären Oberflächenabdeckung aus Kunststoff versehen, um die Sickerwassermenge zu reduzieren. Das Sickerwasser wird zur Kläranlage Reutlingen-West abgeführt, bei starken Niederschlägen kann das Sickerwasser in zwei Speicherbecken gesammelt werden. Die Speicherbecken sollen verhindern, dass das Sickerwasser über Regenüberlaufbecken in die Fließgewässer gelangt.

Die Sickerwassermengen lagen in den letzten fünf Jahren zwischen 91 000 m³ und 195 000 m³ jährlich. Die Jahresdurchschnittsmenge betrug ca. 140 000 m³.

Nach Stilllegung und Rekultivierung der Deponie im Jahre 2005 wird ein Nachsorge- und Überwachungszeitraum von 20 – 30 Jahren erforderlich sein. Die organischen Bestandteile des Abfalls werden nach ca. 20 Jahren weitgehendst abgebaut sein. Wie lange durch den Auslaugungsprozess des Niederschlagswassers mit Schadstoffen belastetes Sickerwasser anfällt, kann jedoch noch nicht abgeschätzt werden^[376].

Bei den Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach handelt es sich ebenfalls um Hausmülldeponien. Die Deponie Backnang-Steinbach, auf der jährlich ca. 147 000 t Müll abgelagert werden, ist seit 1971 in Betrieb und hat eine Fläche von 11,7 ha^[377]. Die durchschnittliche jährliche Sickerwassermenge beläuft sich auf ca. 38 430 m³. Die im Landkreis Ansbach liegende Deponie wurde 1979 in Betrieb genommen und ist seit 1998 stillgelegt. Das gesamte verfüllte Volumen der Deponie Ansbach beläuft sich auf ca. 1071082 m³, der Einbau von jährlich etwa 47000 t Müll erfolgte in vier Einbauabschnitten. Das deponierte Material besteht zu ca. 57 % aus Hausmüll, aus Bohrprofilen ist bekannt, dass in allen vier Abschnitten in unterschiedlichen Tiefen Krankenhausmüll zu finden ist^[378]. Da die Deponie Ansbach bis ins Jahr 2001 keine eigene Sickerwasserreinigungsanlage besaß, wurde das Sickerwasser zur Deponie Backnang-Steinbach transportiert, um die dortige BIOMEMBRAT®-Anlage^[379] auszulasten. Das Verfahren besteht aus einer biologischen Stufe, einer Ultrafiltrationseinheit sowie einer Aktivkohleadsorberanlage. Die biologische Stufe besteht aus einem Denitrifikations- und Nitrifikationsreaktor, in der nachgeschalteten Ultrafiltration findet die Abtrennung der Biomasse und partikulärer Feststoffe (bis zur Partikelgröße < 0,05 µm) statt. Das Retentat der Ultrafiltrationseinheit wird in die biologische Stufe zurückgeführt, so dass dort eine hohe Biomassekonzentration erreicht wird. Das in der Anlage erreichbare hohe Schlammalter begünstigt die Adaptation der Mikro-

organismen an die im Sickerwasser vorhandenen organischen Schadstoffe. Die im Permeat enthaltenen biologisch nicht oder schwer abbaubaren Verbindungen sollen in den nachgeschalteten Aktivkohleabsorbern weitgehendst entfernt werden.

Die untersuchten Deponien unterscheiden sich im Deponiealter, der Deponiegröße und dem verfüllten Volumen. Durch den Vergleich der Befunde können mögliche Einflüsse dieser Deponiecharakteristika auf das im Sickerwasser vorzufindende Spektrum an pharmazeutischen Wirkstoffen erfasst werden. Die Deponien Reutlingen-Schinderteich und Dußlingen leiten ihr Sickerwasser direkt in die entsprechende kommunale Kläranlage ein, während bei den anderen beiden Deponien vor der Einleitung eine Sickerwasseraufbereitung stattfindet. Ob eine Sickerwasservorbehandlung zu einer geringeren Belastung der nachgeschalteten Kläranlage und letztlich der als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer führt, sollte hiermit geklärt werden.

5.3.2 Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Deponiesickerwässern

In allen untersuchten Deponiesickerwässern wurden Arzneimittel im ng/l- bis µg/l-Bereich detektiert; Betablocker waren dabei von untergeordneter Bedeutung.

Im Sickerwasser der Deponie Dußlingen wurden mit Ausnahme von Clenbuterol alle untersuchten Wirkstoffe in Konzentrationen > 10 ng/l nachgewiesen, im Deponiesickerwasser Reutlingen-Schinderteich lagen die Konzentrationen der Verbindungen Clenbuterol und Amidotrizoesäure unter 10 ng/l. Auch im Schönungsteich konnten zwanzig der 28 untersuchten Medikamente mit Konzentrationen > 10 ng/l nachgewiesen werden. Die Kontamination des Schönungsteichs kann durch Oberflächenabfluss am offenliegenden Deponiekörper erklärt werden. Primidon und Naproxen wurden mit einer Konzentration von 283 ng/l bzw. 133 ng/l bestimmt, gefolgt von Diethyltoluolamid mit 112 ng/l. In Abbildung 24 sind die Schwankungsbreiten der mit den höchsten Mediankonzentrationen im Sickerwasser vertretenen pharmazeutischen Wirkstoffe der Deponien Reutlingen-Schinderteich und Dußlingen zusammengestellt. Da es sich bei den Ergebnissen der Deponien Ansbach und Steinbach um Stichproben handelt, sind in Tabelle 30 die Einzelwerte angegeben.

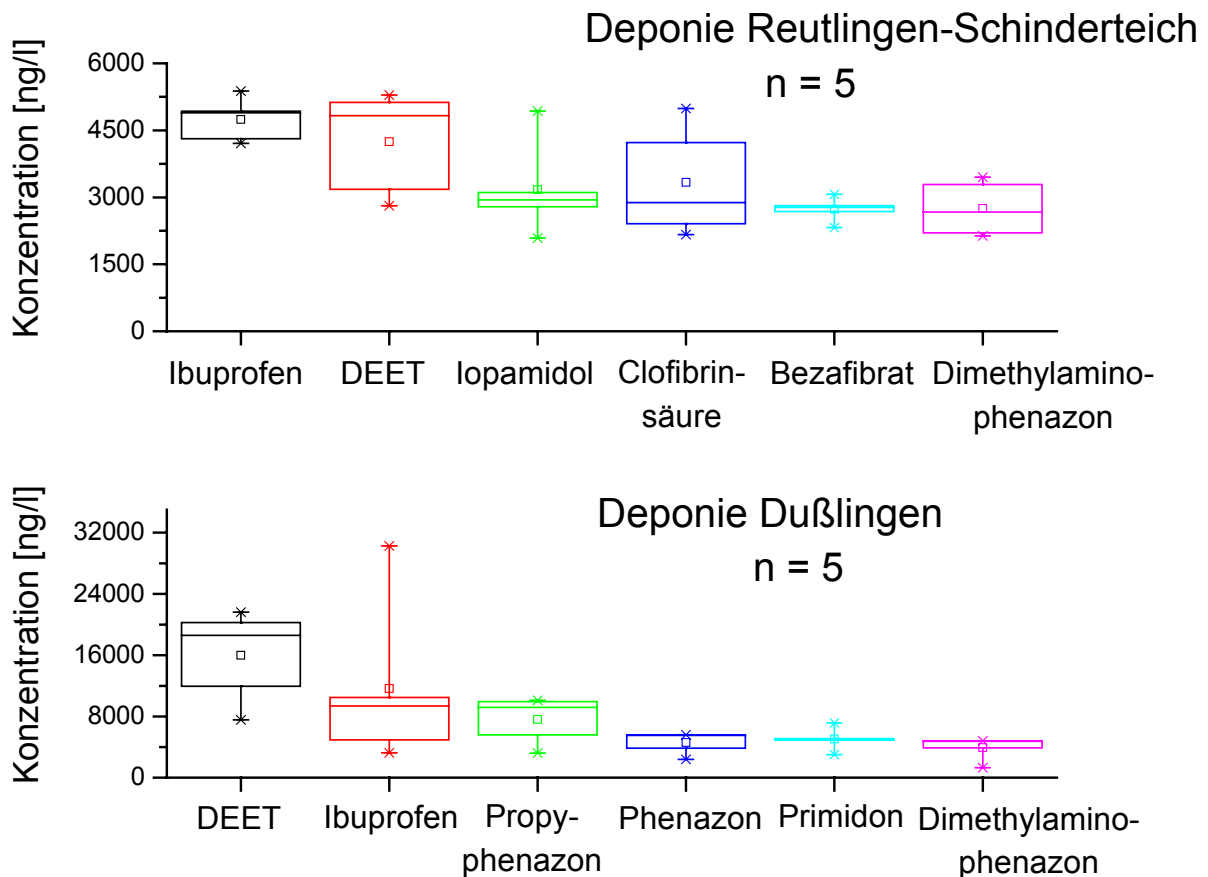


Abbildung 24: Schwankungsbreiten der Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponie Reutlingen-Schinderteich bzw. Dußlingen

Im Sickerwasser der älteren Deponie Reutlingen-Schinderteich wurde die höchste Mediankonzentration für das Schmerzmittel Ibuprofen bestimmt ($c_z = 4894$ ng/l), gefolgt von Diethyltoluolamid mit 4826 ng/l und dem Röntgenkontrastmittel Iopamidol mit nahezu 3 μ g/l. Die Verbindungen Clofibrinsäure, Bezafibrat und Dimethylaminophenazon wiesen Mediankonzentrationen zwischen 2879 ng/l und 2668 ng/l auf. Im Sickerwasser der Deponie Dußlingen ergab sich eine andere Reihenfolge, hier dominierte das Repellent Diethyltoluolamid ($c_z = 18,6$ μ g/l). Es folgten Ibuprofen und Propyphenazon mit einer Mediankonzentration von 9362 ng/l bzw. 9173 ng/l. Phenazon, Primidon und Dimethylaminophenazon wiesen Medianwerte um die 5 μ g/l auf. Auffällig ist, dass die Konzentrationen der neutralen und basischen Wirkstoffe in der älteren Deponie im Mittel niedriger lagen als in der jüngeren Deponie Dußlingen, während die Konzentrationen der durch eine Säurefunktion charakterisierten Wirkstoffe in den Sickerwässern im gleichen Größenbereich lagen.

Tabelle 30: Die mit den höchsten Konzentrationen im Sickerwasser der Deponie Ansbach und Steinbach auftretenden Arzneimittelwirkstoffe

Rangfolge	Deponie Ansbach		Deponie Backnang-Steinbach	
	Substanz	Konzentration [ng/l]	Substanz	Konzentration [ng/l]
1	Phenazon	2179	Clofibrinsäure	3259
2	Propyphenazon	1401	Naproxen	2429
3	Dimethylaminophenazon	1239	Ibuprofen	2018
4	Diethyltoluolamid	861	Phenazon	1206
5	Naproxen	847	Valproinsäure	992
6	Valproinsäure	762	Diclofenac	915

Das Sickerwasser der Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach wurde auf 20 pharmazeutische Wirkstoffe hin untersucht. Davon konnten drei bzw. vier Wirkstoffe nicht nachgewiesen werden. Nach der gemeinsamen Aktivkohlebehandlung lagen die Konzentrationen von vier Wirkstoffen unterhalb von 10 ng/l. Vergleicht man die in den höchsten Konzentrationen vorkommenden Medikamente in den Sickerwässern der Deponien Ansbach und Steinbach, so fällt auf, dass die neutralen und basischen Wirkstoffe in der Rangliste der Deponie Ansbach überwiegen, während im Sickerwasser der Deponie Backnang-Steinbach größtenteils saure Arzneimittelwirkstoffe vorzufinden sind. Mit zunehmendem Alter scheint das Aufkommen der neutralen und basischen Wirkstoffe im Sickerwasser abzunehmen. Die Konzentrationen der Arzneien lagen im oberen ng/l-Bereich. Die Reihenfolge im Sickerwasser Ansbach wurde von der Phenazongruppe (Phenazon, Dimethylaminophenazon, Propyphenazon) angeführt, gefolgt von Diethyltoluolamid, Naproxen und Valproinsäure. Nach absteigender Konzentration geordnet ergab sich für die Deponie Backnang-Steinbach folgende Reihe: Clofibrinsäure > Naproxen > Ibuprofen > Phenazon > Valproinsäure > Diclofenac.

Nachfolgend werden die in Abbildung 25 dargestellten Analytenmuster der Deponie-sickerwässer diskutiert. Tabelle 31 enthält die zugehörigen, das Muster typisierenden BDI- und PCD-Indices.

In der Deponie Backnang-Steinbach dominierte der Lipidsenker Clofibrinsäure das Muster I, während bei der Deponie Ansbach Naproxen und Valproinsäure dieses bestimmten. Nach der gemeinsamen Aktivkohlebehandlung der beiden Deponie-sickerwässer wurde das Muster durch das Schmerzmittel Diclofenac geprägt, während die zuvor in den Einzelmustern der Deponien dominierenden Verbindungen nahezu keine Rolle mehr spielten. Die zusätzliche Sickerwasserbehandlung führt also zu einer Verschiebung im das Sickerwasser charakterisierenden Muster. Wie auch bei der Deponie Dußlingen setzte sich das Muster I der Deponie Reutlingen-Schinderteich aus den vier charakteristischen Substanzen Clofibrinsäure, Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen zusammen. Kleinere Unterschiede zwischen den beiden Deponien bestanden in den Verhältnissen der Verbindungen zueinander, Diclofenac war im Muster der Deponie Reutlingen-Schinderteich geringer vertreten. Die Übereinstimmung in den Grundzügen der beiden Deponiemuster ist insofern nicht verwunderlich, da beide den Hausmüll aus dem gleichen Einzugsgebiet erhalten. Individuelle Abweichungen, wie sie z.B. beim Diclofenac auftraten, können deshalb auf Deponiecharakteristika zurückgeführt werden. Die Deponie Reutlingen-Schinderteich ist älter, der unterschiedliche Abbaustatus kann sich in den beobachteten Musterverschiebungen ausdrücken. Die Ähnlichkeit der Analytenmuster innerhalb der Probenserie von der Deponie Reutlingen-Schinderteich sowie zwischen den Deponien führt zu der Annahme, dass ein Abbau der Verbindungen begrenzt und nur in einer ganz bestimmten Abbauphase stattfindet.

Ibuprofen im Muster I der Deponien Dußlingen und Reutlingen-Schinderteich trat bei den anderen beiden Deponien durch den Einfluss von Naproxen bzw. Clofibrinsäure in den Hintergrund. Die unterschiedliche Ausprägung der Deponiemuster kann durch die abweichende Müllzusammensetzung – speziell bezogen auf das Vorhandensein von Medikamenten im Abfall – zustande kommen. Ein Indiz dafür ist die weitgehende Übereinstimmung der Analytenmuster der Deponien Dußlingen und Reutlingen-Schinderteich, auf denen der Hausmüll aus den gleichen Landkreisen sowie die in den dort befindlichen Problemstoffsammelstellen anfallenden Altmedikamente abgelagert werden.

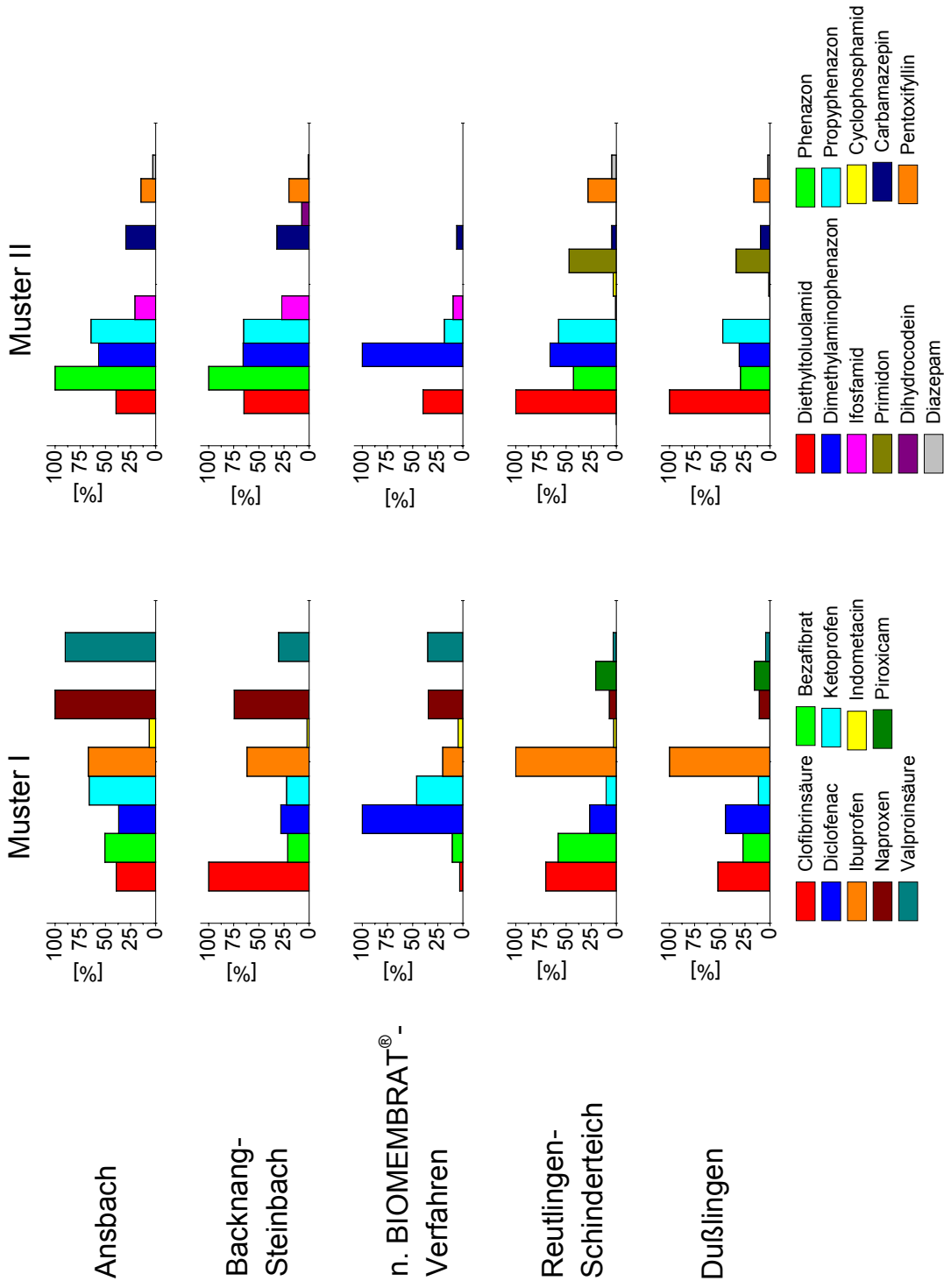


Abbildung 25: Analytenmuster der untersuchten Deponiesickerwasserproben

Tabelle 31: BDI- und PCD-Indices der untersuchten Deponiesickerwässer und des Schönungsteichs der Deponie Reutlingen-Schinderteich (Bezafibrat-Diclofenac-Ibuprofen-Index bzw. Propylphenazon-Carbamazepin-Diethyltoluolamid-Index)

Deponie	BDI-Index (I_{BDI})	PCD-Index (I_{PCD})
Ansbach	1,4 : 1,0 : 1,8	2,2 : 1,0 : 1,3
Backnang-Steinbach	1,0 : 1,3 : 2,9	2,0 : 1,0 : 2,0
nach BIOMEMBRAT®-Verfahren (Ansbach + Backnang-Steinbach)	1,0 : 9,5 : 1,9	3,0 : 1,0 : 6,4
Dußlingen	1,0 : 1,8 : 8,9	5,2 : 1,0 : 11,2
Reutlingen-Schinderteich	2,3 : 1,0 : 4,0	19,3 : 1,0 : 31,5
Schönungsteich	3,7 : 1,0 : 3,0	1,2 : 1,0 : 4,9

Im Gegensatz zu Muster I zeigten die Analytenmuster II der Deponien Ansbach und Steinbach eine große Ähnlichkeit: auffallend sind die zur Phenazongruppe gehörenden Verbindungen. Diese Verbindungen traten als Gruppe auch im Sickerwasser der beiden anderen Deponien auf, wurden aber durch die Präsenz von Diethyltoluolamid überragt. Bei den Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach trugen Carbamazepin und Pentoxifyllin einen geringen Anteil zur Grundstruktur des Musters bei, während bei den anderen beiden Deponien Primidon und Pentoxifyllin dies mitprägten. Im Gegensatz zum Abwasser von Kläranlagenzuläufen spielte Carbamazepin im Sickerwasser nur eine geringere Rolle; dies zeigt sich auch in den PCD-Indices.

Einen potentiellen Emissionsweg kann der durch Regen bedingte Oberflächenabfluss darstellen. Oberflächlich abfließendes Regenwasser kann aus dem offenliegenden Hausmüllkörper Arzneimittelwirkstoffe abschwemmen und mittransportieren. Die an der Oberfläche abfließenden Wassermengen werden nicht als Sickerwasser erfasst, sondern bei der Deponie Reutlingen-Schinderteich in einen Schönungsteich geleitet. Mit der Einzelbeprobung des Teiches sollte dieser mögliche Emissionspfad überprüft werden. Wie die Ergebnisse zeigen, war auch der Schönungsteich mit Arzneimitteln belastet. Naproxen bestimmte das Analytenmuster, daneben traten Bezafibrat, Ibuprofen und Valproinsäure auf. Der im Vergleich zu den übrigen Verbindungen hohe Naproxenanteil weist auf eine schnelle Aufnahme der

Substanz aus dem frisch abgelagerten Müll durch das Regenwasser hin, während die anderen Pharmaka offensichtlich nur in sehr geringen Mengen herausgelöst wurden. Bei den bisher besprochenen Untersuchungen (Kläranlagen, Deponien) war auffällig, dass im Analytenmuster Naproxen immer nach einem Regenereignis auftrat. Zu vermuten ist hier ein substanzspezifisches Phänomen, das weiterer Klärung bedarf.

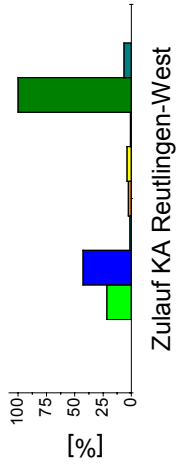
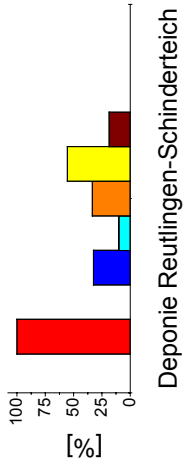
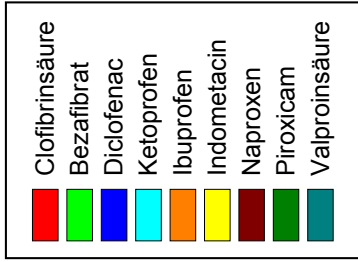
5.3.3 Konzentrationen und Verteilungsmuster von Arzneimitteln in den untersuchten Schwebstoffen

Bisher gibt es nur wenige Studien, die die sorptive Bindung von Arzneimitteln an Schwebstoffe untersuchen^[170, 280]. Für einige Arzneimittel ist aber eine Sorption an Feststoffe ebenfalls anzunehmen. Sickerwässer enthalten huminstoffähnliche Makromoleküle, die durch Ab- und Umbauvorgänge aus den organischen Bestandteilen der Abfälle entstehen; diese können lösungsvermittelnd für Schadstoffe wirken^[380, 381]. Die Solubilisierungsfähigkeit dieser hochmolekularen Verbindungen steigt an, wenn das Sickerwasser zum Beispiel durch ein Regenereignis verdünnt wird. Je hydrophober die organischen Schadstoffe sind, desto besser werden sie solubilisiert. Außerdem können leicht abbaubare organische Verbindungen, die durch die huminstoffähnlichen Makromoleküle gebunden werden, vor einem Angriff durch Mikroorganismen geschützt werden. Die Mobilität und das Auftreten von Schadstoffen im Deponiesickerwasser wird also durch solche Verbindungen beeinflusst. Mit zunehmendem Alter der Deponie, d.h. mit fortgeschrittenem Humifizierungsprozess, werden Strukturen mit größerem Solubilisierungsvermögen ausgebildet.

In den Schwebstoffproben der Deponie Dußlingen wurden neun von zwanzig ausgewählten Pharmaka in Konzentrationen $> 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen. Die höchste Konzentration wurde für Primidon mit $1557 \mu\text{g}/\text{kg}$ bestimmt, gefolgt von Dihydrocodein und Ifosfamid. Bei der Deponie Reutlingen-Schinderteich lagen die Mediankonzentrationen von elf Wirkstoffen über $10 \mu\text{g}/\text{kg}$, drei der zwanzig untersuchten Arzneistoffe konnten nicht nachgewiesen werden. Geordnet nach absteigender Mediankonzentration ergab sich folgende Reihenfolge: Primidon $>$ Dihydrocodein $>$ Ifosfamid $>$ Diethyltoluolamid $>$ Dimethylaminophenazon.

Auch in den Proben des Schönungsteiches lagen Pharmaka sorptiv an Schwebstoffen gebunden vor. Die Konzentrationen der Verbindungen lagen zwischen $< 10 \mu\text{g}/\text{kg}$ und maximal $128 \mu\text{g}/\text{kg}$ für Primidon.

Muster I



Muster II

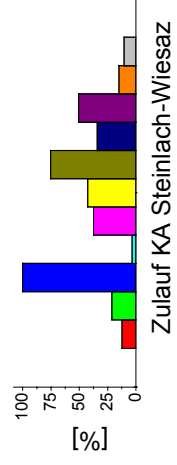
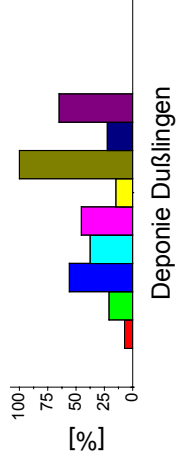
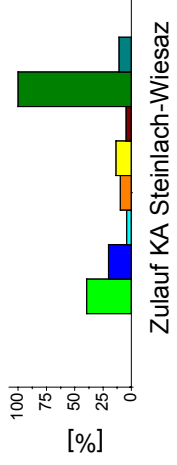
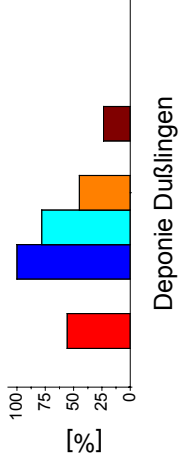
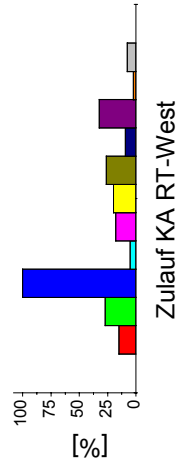
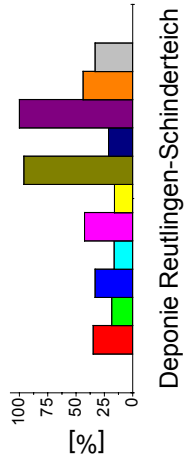
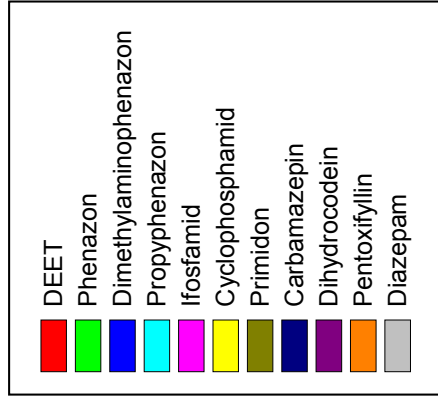


Abbildung 26: Analytenmuster der untersuchten Schwebstoffproben von Deponiesickerwässern und der Schwebstoffproben des Zulaufs der aufnehmenden Kläranlage

Während in der wässrigen Phase der Sickerwässer (Filtrat), die von den Deponien Reutlingen-Schinderteich und Dußlingen stammen, die Analytenmuster sehr ähnlich waren, konnte bei den Schwebstoffen keine Übereinstimmung der Muster festgestellt werden (vgl. Abbildung 25 und Abbildung 26). Das Analytenmuster I der im Sickerwasser der Deponie Reutlingen-Schinderteich enthaltenen Schwebstoffe wurde im wesentlichen vom Lipidsenker Clofibrinsäure und dem Antirheumatikum Indometacin geprägt, während bei der Deponie Dußlingen Diclofenac, Ketoprofen, Clofibrinsäure und Ibuprofen das Muster bestimmten. Im Analytenmuster der Schwebstoffe des Zulaufs der sickerwasseraufnehmenden Kläranlagen spielte hauptsächlich Piroxicam und in geringerem Ausmaße Bezafibrat und Diclofenac eine Rolle. An den Partikeln aus dem Schönungsteich der Deponie Reutlingen-Schinderteich konnte von den „sauren“ Verbindungen nur Naproxen nachgewiesen werden. Bei den neutralen und basischen Arzneimittelwirkstoffen waren insbesondere Primidon und Dihydrocodein für die in den Schwebstoffen der Deponiesickerwässer vorzufindenden Muster verantwortlich, einen geringeren Anteil zum Erscheinungsbild des Musters trugen das zur Phenazongruppe gehörende Dimethylaminophenazon und das Zytostatikum Ifosfamid bei. Im Analytenmuster II der im Zulauf der Kläranlage Reutlingen-West enthaltenen Schwebstoffe war Dimethylaminophenazon dominierend. Bei der Kläranlage Steinlach-Wiesaz waren wie schon in der wässrigen Phase (siehe Abbildung 30) die Verbindungen Primidon, Dihydrocodein und Carbamazepin sowie die Zytostatika mitprägend. Im Schönungsteich wurde das Muster der Partikel ebenfalls von Dihydrocodein, Primidon und Ifosfamid geprägt.

Die Tatsache, dass sich die Analytenmuster der wässrigen Phasen der beiden Deponiesickerwässer stark ähneln, während bei den Partikelphasen keine bzw. im Falle der neutralen und basischen Medikamente nur eine geringe Übereinstimmung der Muster festzustellen war, ist vermutlich auf die unterschiedliche Art und Größe der im Sickerwasser vorhandenen Partikel zurückzuführen. Dies wird dadurch bestätigt, dass die Analytenmuster der Schwebstoffe der beiden Kläranlagenzuläufe eine weitgehende Ähnlichkeit aufwiesen. Im Sickerwasser der älteren Deponie Reutlingen-Schinderteich waren feinere, huminartige und flockige Partikel vorhanden, während bei Dußlingen die Feststoffe kompakter waren und aufgrund von öligen Beimischungen hydrophobe Eigenschaften aufwiesen. Interessanterweise waren an den Partikeln beider Deponien die an sich hydrophileren Verbindungen Clofibrinsäure, Ibuprofen und Indometacin gebunden, während die hydrophoberen Substanzen

Diclofenac und Ketoprofen in der älteren Deponie nur eine sehr untergeordnete Rolle spielten.

5.3.4 Einfluss des Niederschlags

Der Einfluss des Niederschlags auf die Konzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffe im Sickerwasser sowie auf das Analytenmuster und die Phasenverteilung wird am Beispiel der Deponie Reutlingen-Schinderteich aufgezeigt.

Die Deponie Reutlingen-Schinderteich wurde an fünf Werktagen beprobt, das Wochenende musste aus betriebstechnischen Gründen ausgespart werden. Die Tagessickerwassermengen sowie der Niederschlag im Monat September sind in Abbildung 27 dargestellt. Die Sickerwassermenge von "0" am 09.09.01 bedeutet keinen Abfluss in das öffentliche Netz, da das Sickerwasserspeicherbecken befüllt wurde (wegen starkem Niederschlag am Vortag). Im aufgenommenen Zeitraum für die Deponie Reutlingen-Schinderteich schwankten die Sickerwassermengen zwischen 0 m³ und 590 m³. Insgesamt wurden 2001 von der Deponie Reutlingen-Schinderteich 141 162 m³ Sickerwasser an die Kläranlage abgeführt. Der Jahresniederschlag lag bei 740 mm.

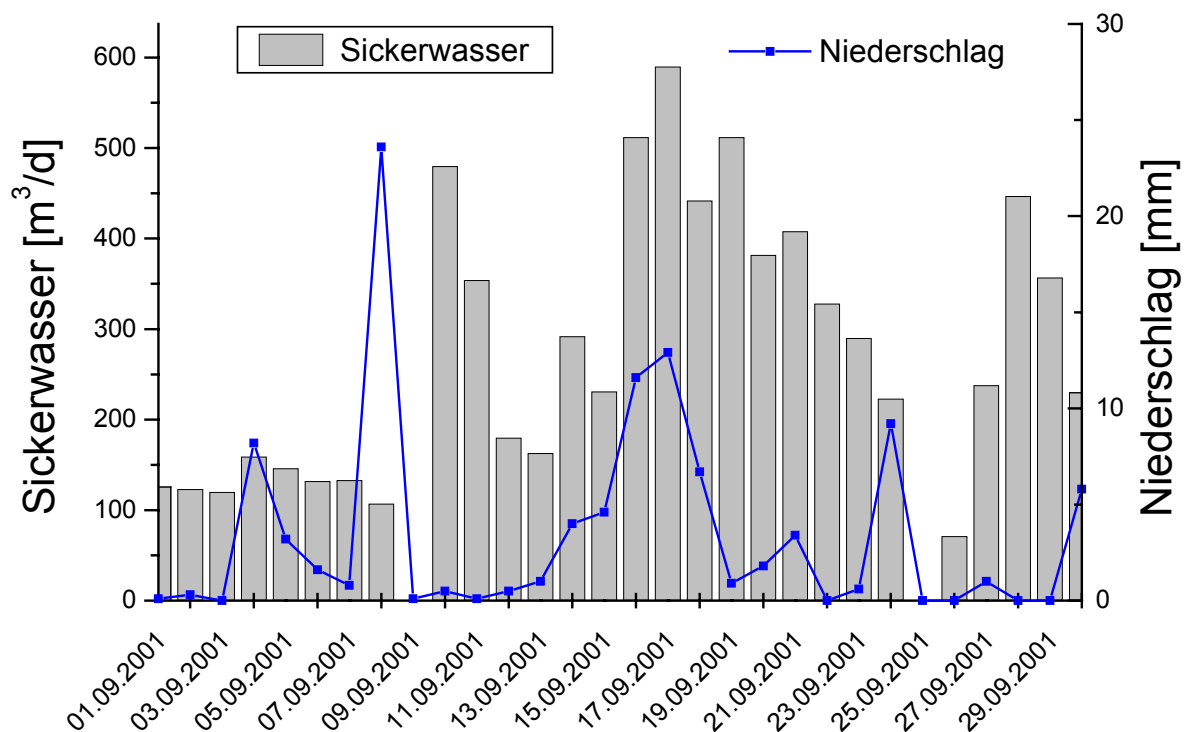


Abbildung 27: Niederschlag [mm] und Sickerwassermenge [m³] der Deponie Reutlingen-Schinderteich im September 2001

Während des Beprobungszeitraums traten zwei starke Niederschlagsereignisse auf, die Sickerwassermenge erhöhte sich vom 14. September 2001 auf den 17. September 2001 um den Faktor 3. Im gleichen Zeitraum erniedrigte sich der Schwebstoffgehalt des Sickerwassers um den Faktor 6 (siehe Abbildung 28). Die Regenereignisse führten zudem zu einer signifikanten Erniedrigung der Leitfähigkeit, des pH-Wertes und der Säurekapazität. Dies war auch für die UV-absorbierenden Substanzen (240 - 400 nm) der Fall, während im Bereich von 190 - 240 nm der Anteil UV-absorbierender Verbindungen anstieg. Die innerhalb der Probenserie der Sickerwässer der Deponie Reutlingen-Schinderteich zu beobachtende Farbaufhellung (Abbildung 28: 400 – 800 nm und Abbildung 29) ging mit der Steigerung der Sickerwasser- und Niederschlagsmenge einher.

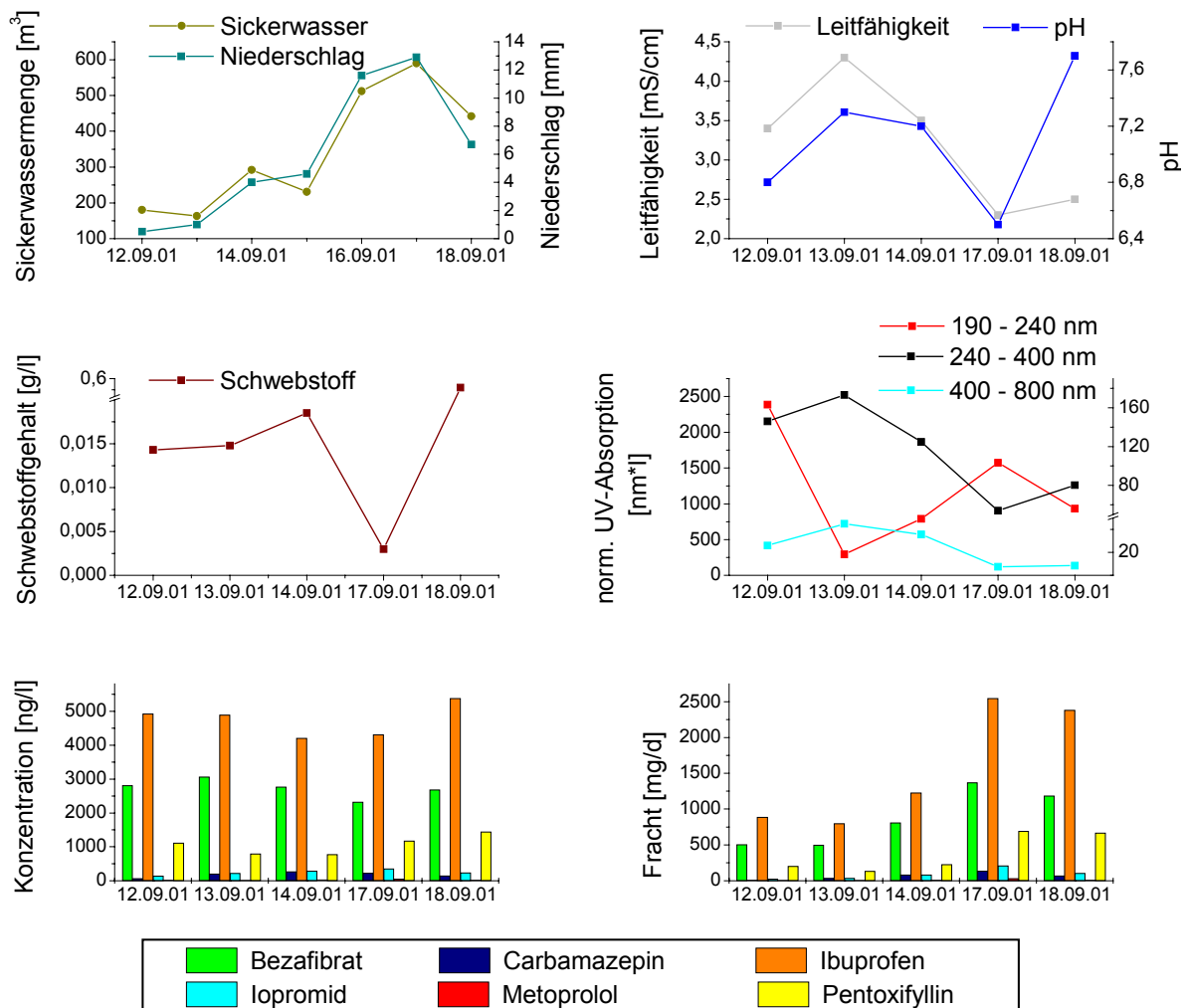


Abbildung 28: Einfluss des Niederschlags auf Sickerwassermenge und Schwebstoffgehalt der Sickerwasserproben, sowie auf chemisch-physikalische Kenngrößen und den Verlauf der Arzneimittelkonzentrationen bzw. -frachten

Die Konzentrationsverläufe der pharmazeutischen Wirkstoffe über den Beprobungszeitraum unterscheiden sich stark; sie lassen sich grob in fünf Arten einteilen. Die Betablocker Metoprolol und Propranolol zeigten wie die UV-absorbierenden Verbindungen im Bereich von 190 - 240 nm ein Konzentrationsminimum am 13.09.2001 und ein Maximum am 17.09.2001. Genau umgekehrt verhielten sich die eine Säurefunktion enthaltenden Verbindungen, die Zytostatika Ifosfamid und Cyclophosphamid, die Röntgenkontrastmittel Iomeprol und Iopamidol sowie Primidon, Pentoxifyllin und Diazepam. Ihr Verlauf gleicht somit dem der Leitfähigkeit und des pH-Wertes. Bei einigen dieser Verbindungen erreichte die Konzentration am letzten Tag nicht mehr die maximale Konzentration vom zweiten Beprobungstag, wie dies auch bei der Leitfähigkeit zu beobachten war, die übrigen verhielten sich analog zum pH-Wert. Bei Diclofenac, Ibuprofen, Indometacin, Naproxen, Piroxicam und Pentoxifyllin führte schon der geringere Niederschlag am dritten Tag zu einem Konzentrationsminimum in der wässrigen Phase, während bei den übrigen Verbindungen dies erst durch die nachfolgenden Niederschläge erreicht wurde. Auffällig ist das Verhalten der zur Phenazongruppe gehörenden Verbindungen Phenazon, Dimethylaminophenazon und Propyphenazon, bei denen die Konzentration über den Wochengang stetig abnahm. Der Insektenrepellent Diethyltoluolamid zeigte denselben Verlauf, während bei Iopromid umgekehrt ein Konzentrationsanstieg zu beobachten war.

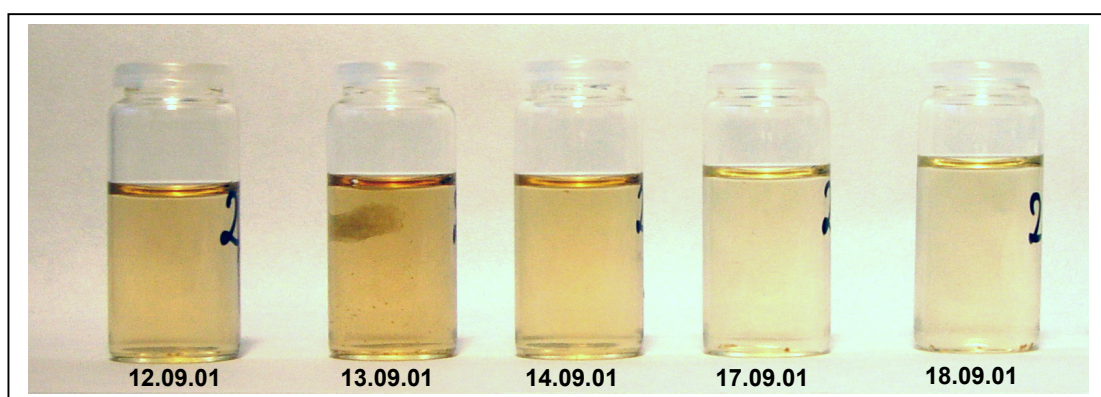


Abbildung 29: Unterschiedliche Färbung der Sickerwasserproben der Deponie Reutlingen-Schinderteich

Über den Probennahmezeitraum gilt allgemein, dass die Fracht der Substanzen mit zunehmender Sickerwassermenge anstieg (Abbildung 28), ein Fremdeinfluss war also nicht gegeben. Die Sickerwassermenge korrelierte mit den Niederschlags-

mengen, es fand aber keine Vermischung statt, die eine Konzentrationserniedrigung und eine konstante Fracht nach sich ziehen würde (Verdünnungseffekt).

Der Niederschlag veränderte ebenso die Analytenmuster in der wässrigen und festen Phase der Deponiesickerwässer. Die Bedeutung von Clofibrinsäure für das Muster I nahm ab, während Naproxen – wie bereits erwähnt – erst nach dem Regenereignis verstärkt auftrat. Dies galt im gleichen Maße für den Vasodilatator Pentoxifyllin. Diazepam kennzeichnete nach dem starken Regenereignis am 17.09.2001 das Muster der Partikelphase mit, während Primidon an den Regentagen auffällig das Muster II dominierte. Prinzipiell gilt, dass die Analytenmuster der Partikelphase durch die Veränderungen, die sich während des Beobachtungszeitraums ergaben, stärker beeinflusst wurden als die der wässrigen Phase.

Betrachtet man die Sorptionstendenz der Verbindungen an die Schwebstoffe, so nahm diese für die neutralen und basischen Wirkstoffe mit Ausnahme von Pentoxifyllin und Diazepam mit abnehmendem Schwebstoffgehalt zu. Das Ausmaß der erhöhten Sorption war aber bei den einzelnen Verbindungen unterschiedlich, so dass es bei einigen Verbindungen, wie z.B. Carbamazepin, zu einer Verringerung der partikelgebundenen Fracht kam, während bei Substanzen wie Primidon und Phenazon diese anstieg.

5.3.5 Einfluss des Deponiealters

Die untersuchten Deponien wurden zu unterschiedlichen Zeiten in Betrieb genommen (siehe Kapitel 5.3.1), die Deponie Ansbach ist seit 1998 stillgelegt. Vergleicht man die im Sickerwasser nachgewiesenen Arzneimittelwirkstoffe, so fällt auf, dass die Konzentrationen der neutralen und basischen Wirkstoffe in den älteren Deponien im Mittel niedriger lagen als in den jüngeren Deponien, während die Konzentrationen der eine Säurefunktion besitzenden Wirkstoffe in den Sickerwässern der Deponie Dußlingen und Reutlingen-Schinderteich im gleichen Größenbereich lagen. Mit zunehmendem Alter scheint der Anteil der neutralen und basischen Wirkstoffe im Sickerwasser abzunehmen. Ein Grund könnte die durch Veränderungen des Verordnungsspektrums verursachte abweichende Zusammensetzung des deponierten Arzneimittelmülls auf den Deponien sein. Auf den älteren Deponien überlagern sich die durch das Verordnungsspektrum, das sich in den letzten Jahrzehnten verändert hat^[382], bestimmten Müllzusammensetzungen. Eine andere

Ursache kann in der unterschiedlichen Abbaubarkeit der Wirkstoffe im Deponiekörper liegen.

Am Beispiel des Wirkstoffes Phenazon und seinen Derivaten Propyphenazon und Dimethylaminophenazon lässt sich der Einfluss des Deponiealters zeigen. Dimethylaminophenazon wird seit mehreren Jahrzehnten in keiner pharmazeutischen Formulierung mehr eingesetzt, die Verordnungen von Phenazon sind ebenfalls im Vergleich zu Propyphenazon rückläufig. Diese Randbedingungen müssten auch im Sickerwasser – unter Annahme einer ähnlichen Abbaubarkeit der Wirkstoffe – erkennbar sein, d.h. bei älteren Deponien müsste Dimethylaminophenazon der dominierende Vertreter der Phenazongruppe sein, während bei jüngeren Deponien der Anteil von Propyphenazon zunehmen müsste. Betrachtet man nun die Verhältnisse in den untersuchten Sickerwässern, so überwog in der ältesten Deponie (Reutlingen-Schinderteich) Dimethylaminophenazon, die Konzentrationen von Phenazon und Dimethylaminophenazon im Sickerwasser nahmen mit abnehmender Betriebszeit der Deponie ab, schließlich überwog im Sickerwasser der jüngsten Deponie (Dußlingen) Propyphenazon. Dieser Zusammenhang ist auch an den Analytenmustern (Abbildung 25) erkennbar. Das Auftreten von Dimethylaminophenazon lässt also zum einen auf Altablagerungen schließen, aber auch auf eine geringe Elimination dieser Verbindung. Phenazon dürfte von diesen drei Verbindungen der Phenazongruppe am ehesten unter den im Deponiekörper herrschenden Bedingungen abbaubar sein. Die Tatsache, dass Phenazon mit seinen Derivaten Propyphenazon und vor allem Dimethylaminophenazon zu den das Analytenmuster kennzeichnenden Verbindungen aller vier Deponien gehörte, zeigt die Altlastenproblematik von Deponien, die auch über das Jahr 2005 hinaus relevant bleiben wird.

5.3.6 Einfluss der Sickerwasseraufbereitung

Der Einfluss der Sickerwasseraufbereitung auf die im Sickerwasser und in Folge im Kläranlagenzulauf vorzufindende Belastung mit Arzneimittelwirkstoffen wird bei der Betrachtung der Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach deutlich. Die Sickerwasserbehandlungsanlage besteht dort aus einem biologischen Reaktor mit nachgeschalteter Ultrafiltrationseinheit und Aktivkohleadsorbent.

Die gemeinsame Behandlung der Deponiesickerwässer führte zu einer Verschiebung in den Analytenmustern. Nach der Behandlung der beiden Deponiesickerwässer war

das Muster I durch das Schmerzmittel Diclofenac geprägt, während die zuvor in den Einzelmustern der Deponien dominierenden Verbindungen Clofibrinsäure bzw. Naproxen und Valproinsäure keine bzw. eine untergeordnete Funktion einnahmen. Dies deutet, ebenso wie der BDI-Index (siehe Tabelle 31), auf eine schlechte Elimination von Diclofenac während des BIOMEMBRAT[®]-Verfahrens hin (16 %). Ketoprofen wurde ebenfalls nur in geringem Maße während der Sickerwasserbehandlung eliminiert, während Bezafibrat und Ibuprofen mit Eliminationsraten von ca. 90 % gut entfernt wurden (siehe Tabelle 32).

Tabelle 32: Eliminationsraten der Arzneimittelwirkstoffe im BIOMEMBRAT[®]-Verfahren

	Substanz	Elimination [%]		Substanz	Elimination [%]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	91	Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	76
	Clofibrinsäure	99		Cyclophosphamid	- ¹⁾
	Diclofenac	16		Diazepam	> 99 ²⁾
	Ibuprofen	92		Diethyltoluolamid	< 1
	Indometacin	60		Dihydrocodein	> 99 ²⁾
	Ketoprofen	64		Dimethylaminophenazon	negativ ³⁾
	Naproxen	89		Ifosfamid	49
	Piroxicam	- ¹⁾		Pentoxifyllin	> 99 ²⁾
	Valproinsäure	80		Phenazon	> 99 ²⁾
			Primidon	- ¹⁾	
			Propyphenazon	65	

1) „-“: Substanz vor und nach Sickerwasserbehandlung nicht nachweisbar

2) „> 99“: Substanz nach Sickerwasserbehandlung nicht nachweisbar

3) Konzentration nach Sickerwasserbehandlung höher (auf Probennahme (Stichprobe) zurückzuführen)

Von der Phenazongruppe wurde das Derivat Dimethylaminophenazon nicht eliminiert. Diese Verbindung zeigte auch bei der Behandlung von kommunalem Abwasser im AFF-Verfahren sehr geringe Eliminationsraten. Aktivkohleadsorption an sich und in Kombination mit biologischem Reaktor und Ultrafiltration scheint für diese Verbindung keine geeignete Reinigungstechnik zu sein. Dies gilt weitgehend auch für das Repellent Diethyltoluolamid, während z.B. Pentoxifyllin mit einer Eliminationsrate

> 99 % sehr gut aus dem Deponiesickerwasser entfernt wurde. Der PCD-Index nach der Aktivkohlebehandlung der Sickerwässer ($I_{PCD} 3,0 : 1,0 : 6,4$) verdeutlicht die im Vergleich zu Carbamazepin schlechtere Elimination von Propyphenazon und die äußerst geringe Adsorption des Insektenrepellents an die Aktivkohle. Vergleicht man die Eliminationsraten bei der Sickerwasserbehandlung für die einzelnen Verbindungen der Gruppe I mit denen der Aktivkohlebehandlung auf den kommunalen Kläranlagen Albstadt-Ebingen und Hechingen, so sind diese bei der Sickerwasserbehandlung geringer. Dies kann zum einen auf die unterschiedliche Verfahrenskombination (Bioreaktor, Ultrafiltration, Aktivkohle ↔ Belebungsverfahren, Adsorptions-Flockungs-Filtrationsverfahren) als auch auf die Begleitstoffe in den unterschiedlichen Wässern (Sickerwasser ↔ kommunales Abwasser) zurückzuführen sein. In der Literatur sind Eliminationsraten für einige Arzneimittel bei der Sickerwasserbehandlung mit Aktivkohlefiltern bzw. Hochdruckumkehrosmose zu finden^[327]. In den meisten Fällen erwies sich dabei die Aktivkohlefiltration als effizienter. Diclofenac zeigte aber auch hier in einem Fall eine schlechte Eliminationsrate (42 %) während der Aktivkohlebehandlung, während z.B. Clofibrinsäure, Carbamazepin und Pentoxifyllin Eliminationsraten > 90 % aufwiesen. Eine Vorbehandlung des Sickerwassers vor der Einleitung in kommunalen Abwasserpfad ist schon aus verfahrenstechnischen Aspekten sinnvoll, da hier geringere Volumenströme und ggf. hohe Konzentrationen zu behandeln sind. Einige Verbindungen wie Clofibrinsäure wurden durch das hier untersuchte BIOMEMBRAT[®]-Verfahren, also der Kombination von biologischer Stufe, Ultrafiltrationseinheit und Aktivkohle-adsorberanlage, sehr effizient eliminiert; die Belastung der aufnehmenden Kläranlage wird dadurch verringert. Durch die Verdünnung mit dem Abwasser des Kläranlagenzulaufes besteht die Gefahr, dass die Konzentrationen der Arzneistoffe unter einen bestimmten Schwellenwert absinken, unter dem kein biologischer Abbau in der Kläranlage mehr auftritt.

5.3.7 Einfluss des Sickerwassers auf den Zulauf der aufnehmenden Kläranlage

Der Einfluss des Deponiesickerwassers auf den Kläranlagenzulauf kann sich zum einen im Analytenmuster widerspiegeln, zum anderen in der Gesamtfracht eines Arzneimittelwirkstoffes im Zulauf der aufnehmenden Kläranlage.

Zunächst soll der Beitrag der Deponien zur Zulauffracht der Kläranlage diskutiert werden. Der Anteil des Deponiesickerwassers am Gesamtzulauf der Kläranlage

Steinlach-Wiesaz lag im Untersuchungszeitraum immer unter einem Prozent. Der Beitrag der Deponie Reutlingen-Schinderteich zum Zulauf der Kläranlage Reutlingen-West betrug während des Beobachtungszeitraums zwischen 0,4 % und 1,2 %, im Jahresmittel belief sich der Anteil auf 1,3 %. Zwar waren die Konzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffe im Sickerwasser zum Teil höher als im Zulauf der entsprechenden Kläranlage, durch die hohe Verdünnung bei der Vermischung mit dem Abwasserstrom der Kläranlage ist der Frachtanteil der Deponie jedoch zum größten Teil vernachlässigbar (siehe Tabelle 33). Die Konzentrationen der Beta-blocker Metoprolol, Atenolol und Propranolol in den Sickerwässern der Deponie Reutlingen-Schinderteich und Dußlingen lagen im Median immer unterhalb der in den Zuläufen der beiden Kläranlagen gemessenen Mediankonzentrationen. Der Beitrag des Deponiesickerwassers zur Fracht in die Kläranlage lag bei ≤ 1 %. Auch bei den Röntgenkontrastmitteln trat nur Iopamidol hervor, hier kann der Frachtanteil der Deponie bis zu 12 % betragen. Bei einigen Vertretern der unter sauren Bedingungen angereicherten Wirkstoffe trug die Deponie einen gewissen Anteil, der aber immer unter 20 % blieb, zur Gesamtfracht bei. Hierzu gehörten das Antirheumatikum Ibuprofen und der Lipidsenker Clofibrinsäure, der im Vergleich zum Kläranlagenzulauf im Sickerwasser in erheblich höheren Konzentrationen vorlag. Ihr Deponieanteil schwankte im Beobachtungszeitraum zwischen < 1 % und 17 % bzw. zwischen 3 % und 17 %.

Die neutralen und basischen Wirkstoffe leisteten einen größeren Beitrag zur Fracht in die Kläranlage als die Analgetika/Antirheumatika und Lipidsenker. Bei der Deponie Dußlingen, die in die Kläranlage Steinlach-Wiesaz einleitet, überschritt der Sickerwasseranteil für die Verbindungen Diethyltoluolamid und Propyphenazon an manchen Tagen 50 % der Gesamtfracht des Kläranlagenzulaufs, die sich rein rechnerisch aus den Anteilen des kommunalen Abwassers und der Deponie zusammensetzt. Dies kann auf den Stichprobencharakter der Untersuchungen zurückzuführen sein, wodurch kurzfristige Schwankungen stärker zum Ausdruck kommen können. Wahrscheinlicher ist, dass dieser hohe Deponiefrachtanteil eine betriebstechnische Ursache hatte. Wegen der durch die aufeinanderfolgenden Regenereignisse bedingten Erhöhung der insgesamt anfallenden Deponiesickerwassermenge und den Umbaumaßnahmen an der Kläranlage Steinlach-Wiesaz wurde eine Zwischenspeicherung des Sickerwassers notwendig, um dieses gezielt dosiert dem Kläranlagenzulauf zugeben zu können. Für die Frachtberechnung ist

aber die Höhe und der Zeitpunkt der Dosierung erforderlich, da der Unterschied zwischen Gesamtsickerwassermenge und Dosiermenge entscheidend für die resultierende Gesamtfracht des Kläranlagenzulaufs ist. Trotz der fehlenden Angabe über die Dosierung kann die Aussage getroffen werden, dass für die Verbindungen DEET, Dimethylaminophenazon, Propyphenazon und Phenazon das Deponie-sickerwasser einen erheblichen Anteil zur Kläranlagenfracht leistete.

Wie im Falle der Deponie Dußlingen leisteten die Substanzen Dimethylamino-phenazon, Phenazon, Propyphenazon und DEET einen gewissen Beitrag zur Gesamtfracht in die Kläranlage Reutlingen-West, der hier aber nicht so ausgeprägt war, weil die Konzentrationen im Sickerwasser Reutlingen-Schinderteich im allgemeinen niedriger waren als bei der Deponie Dußlingen und in die Kläranlage Reutlingen-West (im Vergleich zur Kläranlage Steinlach-Wiesaz) eine erheblich höhere Abwassermenge floss.

Die in der Analytengruppe enthaltenen Antiepileptika Carbamazepin und Primidon, das Antitussiva Dihydrocodein und die Zytostatika Ifosfamid und Cyclophosphamid hatten aus den weiter unten bei der Diskussion der Analytenmuster genannten Gründen keinen Einfluss auf die Gesamtfracht.

Tabelle 33: Berechnete Frachten der Arzneimittelwirkstoffe im Deponiesickerwasser und im Zulauf der aufnehmenden Kläranlage

Substanz	Fracht		Anteil Deponie		Fracht		Anteil Deponie	
	KA Steinlach- Wiesaz [mg/d]	Deponie Dußlingen [mg/d]	am Zulauf [%]	Deponie Reutlingen- Schindersteich [mg/d]	KA Reutlingen- West [mg/d]	Deponie Reutlingen- Schindersteich [mg/d]	am Zulauf [%]	am Zulauf [%]
Bezafibrat	14865 – 44369	14 – 186	< 1	40279 – 102912	500 – 1370	1 – 2		
Clofibrinsäure	1096 – 3175	51 – 399	3 – 17	5960 – 25833	766 – 1277	3 – 13		
Diclofenac	7602 – 14805	23 – 477	< 1 – 6	56590 – 115001	183 – 698	≤ 1		
Ibuprofen	8698 – 46064	123 – 3906	< 1 – 17	44028 – 137328	798 – 2545	1 – 4		
Indometacin	470 – 1686	< 1 – 7	< 1	11303 – 31756	15 – 95	≤ 1		
Ketoprofen	321 – 1385	11 – 97	< 1 – 8	4545 – 109342	81 – 194	< 1 – 2		
Naproxen	539 – 4492	1 – 201	< 1 – 6	14460 – 69927	52 – 230	≤ 1		
Piroxicam	1643 – 18286	2 – 110	< 1 – 4	4803 – 11453	150 – 669	2 – 10		
Valproinsäure	800 – 3705	4 – 63	< 1 – 2	3778 – 24234	22 – 64	≤ 1		
Carbamazepin	2189 – 18173	28 – 184	< 1 – 2	34651 – 111438	13 – 137	< 1		
Cyclophosphamid	481 – 3871	4 – 26	< 1 – 2	3521 – 5969	18 – 60	≤ 1		
Diazepam	299 – 795	9 – 34	2 – 9	1973 – 5002	35 – 75	1 – 3		
Diethyltoluolamid	1804 – 7762	433 – 1540	7 – 85	13712 – 34188	865 – 1885	2 – 10		
Dihydrocodein	1081 – 8305	2 – 29	< 1 – 2	3572 – 11473	9 – 27	≤ 1		
Dimethylaminophenazon	1750 – 5297	32 – 747	1 – 26	7132 – 12000	540 – 1310	5 – 9		

Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel

Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel

Tabelle 33: Berechnete Frachten der Arzneimittelwirkstoffe im Deponiesickerwasser und im Zulauf der aufnehmenden Kläranlage – Fortsetzung

Substanz	Fracht		Anteil Deponie am Zulauf		Fracht		Anteil Deponie am Zulauf	
	KA Steinlach- Wiesaz [mg/d]	Deponie Dußlingen [mg/d]	KA Reutlingen- West [mg/d]	Deponie Reutlingen- Schinderteich [mg/d]	KA Reutlingen- West [mg/d]	Deponie Reutlingen- Schinderteich [mg/d]	KA Reutlingen- West [mg/d]	Deponie Reutlingen- Schinderteich [mg/d]
Ifosfamid	699 – 1389	1 – 31	944 – 2326	9 – 18	944 – 2326	9 – 18	< 1 – 3	1
Pentoxifyllin	1377 – 8387	64 – 371	5213 – 10815	132 – 693	5213 – 10815	132 – 693	1 – 14	1 – 9
Phenazon	2799 – 4628	110 – 499	4485 – 123611	288 – 903	4485 – 123611	288 – 903	3 – 17	1 – 9
Primidon	1289 – 26603	98 – 667	20696 – 113451	360 – 915	20696 – 113451	360 – 915	1 – 8	1 – 3
Propyphenazon	586 – 1908	199 – 724	3843 – 12551	489 – 1108	3843 – 12551	489 – 1108	19 – 63	4 – 16
Atenolol	1203 – 2246	1 – 8	1971 – 11828	6 – 21	1971 – 11828	6 – 21	< 1	≤ 1
Clenbuterol	–	–	–	–	–	–	–	–
Metoprolol	1166 – 9235	< 1 – 5	2733 – 13487	3 – 31	2733 – 13487	3 – 31	< 1	≤ 1
Propranolol	493 – 6329	< 1 – 2	486 – 5350	2 – 11	486 – 5350	2 – 11	≤ 1	≤ 1
Amidotrizoesäure	45896 – 89685	4 – 21	538 – 24471	0 – 6	538 – 24471	0 – 6	< 1	< 1
lomeprol	810 – 2310	2 – 14	4236 – 6523	0 – 25	4236 – 6523	0 – 25	≤ 1	< 1
lopamidol	1154 – 52384	62 – 363	9844 – 40303	502 – 1833	9844 – 40303	502 – 1833	< 1 – 11	2 – 12
lopromid	2161 – 5003	3 – 29	7508 – 31729	25 – 209	7508 – 31729	25 – 209	≤ 1	≤ 1

Durch den Vergleich der Analytenprofile des Deponiesickerwassers mit denen des Kläranlagenzulaufs sollten mögliche Ursachen herausgearbeitet werden, die für die Varianz bzw. Ähnlichkeit verantwortlich sind.

Die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe haben einen unterschiedlichen prozentualen Anteil an der Verordnungs- und Verschreibungsmenge in Deutschland. Dies spiegelt sich möglicherweise in den Konzentrationsverhältnissen der Pharmaka wider, die in der aquatischen Umwelt auftreten. Geht man davon aus, dass für die Einnahme und die Entsorgung von Arzneimitteln unterschiedliche Ranglisten existieren, lassen sich differierende Analytenmuster in Deponiesickerwässern und kommunalem Abwasser zwanglos erklären. Nehmen die Verbindungen den gleichen Platz in diesen beiden Ranglisten ein, so können sich Unterschiede im Analytenmuster dadurch ergeben, dass der Eintrag ins Wasser in unterschiedlicher Form erfolgen kann.

Selbst wenn die Verbindungen den gleichen Platz in diesen beiden Ranglisten einnehmen, können dennoch Unterschiede im Analytenmuster auftreten. Eingenommene Medikamente werden schon im menschlichen Körper z.T. abgebaut bzw. in metabolisierter Form ausgeschieden. Auf dem weiteren Weg zur kommunalen Kläranlage können weitere Prozesse wie Sorption, Abbau und Umwandlung zu einem Analytenprofil führen, das grundsätzlich von dem „Einnahmeprofil“ abweicht. Auf der Deponie können die Wirkstoffe durch Niederschlagswasser oder Prozesswasser herausgelöst werden und in dieser unveränderten Form ins Sickerwasser gelangen. Im Deponiekörper sind aber auch Abbau- und Sorptionsprozesse zu erwarten, die von den im menschlichen Körper und im Abwassernetz stattfindenden Vorgängen abweichen können. Die Eliminationsprozesse, die sich bei den beiden Eintragungswegen unterscheiden oder in unterschiedlicher Gewichtung auftreten können, führen zu andersartigen Veränderungen des gleichen Ausgangsmusters.

Die meisten Verbindungen der eine Säurefunktion enthaltenden Arzneimittel werden im menschlichen Körper als Glucuronid ausgeschieden; dieser Metabolisierungsweg ist aber reversibel. Die modifizierten, oft inaktiven Substanzen können durch einfache Hydrolysevorgänge wieder in ihre biologisch aktive Ausgangsform überführt werden. Beim mikrobiellen Abbau in der Deponie herrschen oft andere Reaktionsbedingungen als im Körper, die über unterschiedliche Abbauewege zu anderen Produkten führen können. So wird z.B. Clofibrinsäure im menschlichen Körper zu über 90 % als Glucuronid ausgeschieden, diese Glucuronidbildung findet in der Deponie nicht statt. Hier wäre eine unter anaeroben Bedingungen stattfindende

Dehalogenierung denkbar, die in diesem speziellen Fall irreversibel ist und eine „echte“ Veränderung des Moleküls darstellt.

Die kurzen Aufenthaltszeiten im „schnellen“ kommunalen Abwasserpfad und die längeren Aufenthaltszeiten im „langsameren“ Deponiepfad können ebenfalls die Ursache für abweichende Analytenmuster darstellen. Im Deponiekörper setzen sich sorptive Prozesse u.U. (wegen der besseren Gleichgewichtseinstellung) vollständiger durch als im Abwassernetz mit seinen höheren Fließgeschwindigkeiten. Es ist zu erwarten, dass außer der unterschiedlichen „Kinetik“ die unterschiedlichen Adsorptionsmöglichkeiten/Adsorbentien einen erheblichen Einfluss auf die abweichenden Muster haben.

Das in Kläranlagen gefundene Arzneimittelspektrum spiegelt eine momentane Situation wider, während die Befunde auf der Deponie aufgrund von Altablagerungen die Verschreibungs- und Entsorgungspraxis mehrerer Jahre wiedergibt. Das Analytenmuster des Kläranlagenzulaufs ist eine Momentaufnahme, es reflektiert die Gegenwart, während die Deponie die Geschichte aufzeigt, also eher eine Retrospektive darstellt. Zudem wird der Befund auf einer Kläranlage durch die lokalen Gegebenheiten des Einzugsgebiets (angeschlossene Gemeinden) bestimmt, während zum Einzugsgebiet der Deponie ganze Landkreise zählen. Örtliche Besonderheiten in der Verschreibungspraxis, die sich durchaus auf das Kläranlagenmuster auswirken können, werden mit größer werdendem Bezirk ausgeglichen.

Im Sickerwasser der Deponie Dußlingen traten die Verbindungen Bezafibrat, Diclofenac und Clofibrinsäure in einem ähnlichen Verhältnis zueinander auf, das über die beprobten Wochentage erhalten blieb, Ketoprofen war ebenfalls vertreten. Im Zulauf der Kläranlage Steinlach-Wiesaz dagegen hatte Ketoprofen für das Analytenmuster keine Bedeutung, und Bezafibrat dominierte über Diclofenac. Die Anwendung von Clofibrinsäurederivaten ist in den letzten Jahren stark zurückgegangen, da verbesserte Wirkstoffe entwickelt wurden, die in geringeren Dosierungen anwendbar sind. Die Clofibrinsäureester Clofibrat, Etofyllinclofibrat und Etofibrat, die im Körper zur Clofibrinsäure hydrolysiert werden^[191], zeigen starke Nebenwirkungen und werden deshalb kaum noch eingesetzt. Dies kann der Grund dafür sein, dass die Clofibrinsäure im Kläranlagenzulauf nur noch in geringen Konzentrationen auftritt. Das Auftreten im Deponiesickerwasser ist deshalb eher als historische Reminiszenz zu werten.

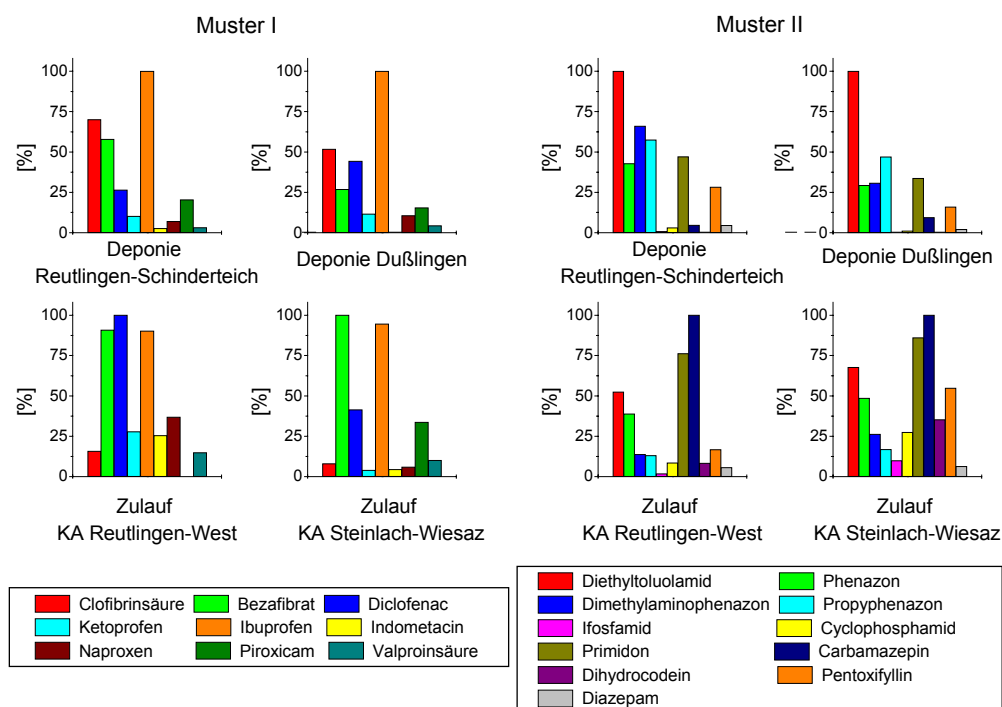


Abbildung 30: Vergleich der Analytenmuster im Deponiesickerwasser und im Zulauf der aufnehmenden Kläranlage

Der Lipidsenker Bezafibrat dominierte das Grundmuster des Kläranlagenzulaufs, im Sickerwasser war er ähnlich vertreten wie die Verbindungen Clofibrinsäure und Diclofenac. Lipidsenker werden über einen längeren Zeitraum kontinuierlich eingenommen, während z.B. Schmerzmittel eher episodisch und kurzfristiger angewendet werden. Therapien zur Regulation des Blutfettgehalts werden seltener abgebrochen, der Anteil im Müll ist im Vergleich zu Analgetika/Antirheumatika geringer. Die Befunde bei einem Kläranlagenzulauf stellen, wie schon oben gesagt, eine Momentaufnahme des Anwendungsspektrums dar und die im Vergleich zu Diclofenac höheren Anteile von Bezafibrat könnten auch durchaus die lokale Anwendungssituation widerspiegeln. Betrachtet man die beiden Verbindungen in anderen Kläranlagenzulaufen, so ergeben sich dort, je nach lokalem Verordnungsspektrum, andere Verhältnisse. Die Dominanz des Lipidsenkers im Zulauf der Kläranlage und die eher untergeordnete Rolle von z.B. Diclofenac wird also beeinflusst durch die momentane, örtliche Medikation, sie wird zudem durch die unterschiedlichen Wirkstoffgehalte der Verbindungen pro Tagesdosis (Bezafibrat 400 – 600 mg, Diclofenac 100 – 150 mg) verstärkt. Naproxen trat in den untersuchten Deponiesickerwässern interessanterweise erst nach den Regenereignissen stärker auf. Dieser Effekt konnte bisher nicht erklärt werden.

Das Zulaufmuster der Kläranlage Steinlach-Wiesaz lässt oberflächlich betrachtet zunächst keinen Einfluss des Deponiesickerwassers erkennen. Die Verbindungen, die das Sickerwassermuster dominierten, tauchten zwar auch hier auf, waren aber ebenso im Abwasser ohne Deponiesickerwasseranteil enthalten. Eine eindeutige Zuordnung zum kommunalen oder Deponiepfad ist somit nicht möglich. Erst am 14. und 17. September war der Einfluss der Deponie eher ersichtlich, da hier die Überlagerung des Zulaufmusters durch den kommunalen Abwasseranteil abnimmt. Die Regenereignisse führten zu einer Verdünnung bzw. Verschiebung des kommunalen Abwassermusters, der Beitrag zum Gesamtzulaufmuster wurde geringer. Die im Grundmuster des kommunalen Abwassers auftretenden Wirkstoffe Carbamazepin, Primidon und Dihydrocodein, Ifosfamid und Cyclophosphamid spielten im Deponiesickerwasser keine bzw. eine untergeordnete Rolle.

Zytostatika wie Ifosfamid und Cyclophosphamid werden hauptsächlich stationär in Krankenhäusern verabreicht und müssen dort aufgrund ihrer mutagenen und cancerogenen Wirkung getrennt eingesammelt und vorzugsweise als Sondermüll verbrannt werden. Gering kontaminierte Materialien dürfen von den Krankenhäusern gemeinsam mit dem Hausmüll entsorgt werden und gelangen so in geringem Umfang auf die Deponie. Ihr Auftreten im kommunalen Abwasser wird also eher über die Ausscheidungen der Patienten verursacht. Dihydrocodein wird zur Substitutionstherapie von Drogenabhängigen eingesetzt^[382], eine Abfallproblematik wird bei diesem Wirkstoff deshalb kaum bestehen. Auch bei den Antiepileptika Carbamazepin und Primidon ist nur mit einem geringen Abfallanteil zu rechnen. Das kommunale Abwasser stellt damit für diese Substanzen den Haupteintragspfad in die Kläranlage dar, der Eintrag über das Sickerwasser ist negierbar.

Die Analytenmuster der Schwebstoffe (siehe Abbildung 26) lassen auch keinen Einfluss der Deponie erkennen. Das Analytenmuster I wurde von Piroxicam dominiert, diese Verbindung spielte in den Analytenmustern der Schwebstoffproben der Deponien keine Rolle. Bei den neutralen und basischen Wirkstoffen beherrschte Dimethylaminophenazon das Muster, im Falle der Kläranlage Steinlach-Wiesaz traten noch die Verbindungen Primidon, Dihydrocodein und Carbamazepin sowie die Zytostatika hervor. Insbesondere Primidon und Dihydrocodein waren auch im Muster der Partikelphase der Deponien vorhanden. Ihre Präsenz im Analytenmuster der Schwebstoffe des Kläranlagenzulaufs ist aber im wesentlichen nicht auf einen Ein-

fluss des Sickerwassers zurückzuführen, da auch bei Kläranlagen ohne einleitende Deponie ein ähnliches Muster auftrat.

5.3.8 Abbau der Verbindungen im Deponiekörper

Ins Auge sticht die frappierende Ähnlichkeit der Analytenmuster beider Deponien. Bei den sauren Arzneimitteln dominierte Ibuprofen, gefolgt von Clofibrinsäure, Bezafibrat, Diclofenac, die in ähnlichen Größenordnungen vorlagen. Der BDI-Index betrug bei der Deponie Dußlingen $1 : 1,8 : 8,9$ und bei der Deponie Reutlingen-Schinderteich $2,3 : 1 : 4,0$, Ibuprofen beherrschte also im Gegensatz zu den Kläranlagenzuläufen relativ ausgeprägt den Charakterisierungsindex. Wie am BDI-Index ersichtlich, war Diclofenac bei der Deponie Dußlingen im Vergleich zu den anderen beiden Verbindungen etwas unterrepräsentiert; dies weist auf einen möglichen Abbau oder Rückhalt (Sorption) der Substanz im Deponiekörper hin. Da sich aber sonst nur sehr geringfügige Unterschiede ergeben, liegt die Vermutung nahe, dass der Eliminationsweg *Abbau* in der Deponie nur in einer bestimmten Deponiephase für die Arzneimittel relevant ist. Die als *Methangärung* bezeichnete Abbauphase einer Deponie trägt zu keinem weiteren Abbau der Verbindungen bei, dies wird durch den Vergleich mit den Befunden des Filtratwassers der Kläranlage Möhringen deutlich. Bei der anaeroben Schlammstabilisierung sind ebenfalls methanogene Mikroorganismen am anaeroben Abbau der organischen Spurenstoffe beteiligt. Der I_{BDI} des Filtratwassers ($1 : 13,8 : 8,4$) zeigt ebenso die Stabilität der Verbindungen gegenüber dem anaeroben Abbau, reflektiert aber auch die unter diesen Bedingungen stattfindenden Sorptions- und/oder Desorptionvorgänge.

Bei den Analytenverteilungen der basischen und neutralen Wirkstoffe ist die Übereinstimmung der beiden Deponien ebenfalls augenfällig. Der charakteristische „Fingerabdruck“ wurde von dem Repellent Diethyltoluolamid und von Phenazon und seinen Derivaten Propyphenazon und Dimethylaminophenazon gebildet. Der PCD-Index der Deponie Dußlingen betrug $5,2 : 1 : 11,2$; der für die Deponie Reutlingen-Schinderteich lag bei $19,3 : 1 : 31,5$. Im Abwasser des Kläranlagenzulaufs waren die Verhältnisse anders, Carbamazepin dominierte über DEET, DEET über Propyphenazon. Die Tatsache, dass DEET den PCD-Index der Deponien stark dominierte, lässt auf eine deponiespezifische Anwendung dieser Substanz schließen. Betrachtet man nämlich den I_{PCD} des Kläranlagenablaufs, der sowohl durch aerobe Abbauvorgänge sowie sorptive Prozesse beeinflusst wird, ging die Konzentration von DEET

im Vergleich zu den anderen Verbindungen zurück. Im Filtratwasser, das anaerobe Abbauprozesse und natürlich auch sorptive und thermische Phänomene reflektiert, fand ebenfalls eine Reduktion statt. Es fand also unter aeroben sowie anaeroben Bedingungen eine Elimination der Verbindung DEET statt. Diese Prozesse sind prinzipiell auch in der Deponie möglich, da hier aber keine Elimination stattfand, müssen die Vorgänge durch eine kontinuierliche Nachlieferung überlagert sein. Bei Propyphenazon wiederum kann aus den PCD-Indices der Kläranlagenzuläufe bzw. -abläufe kein Eliminationspotential abgeleitet werden; die Überhöhung im I_{PCD} der Deponie ist auf die schlechte Elimination zurückzuführen. Carbamazepin spielte im PCD-Index des Sickerwassers eine geringe Rolle. Eine gewisse Teilelimination unter aeroben Bedingungen ist anzunehmen, in der anaeroben Schlammstabilisierung kam es zur Anreicherung der Verbindung im Filtratwasser ($I_{PCD} 18,0 : 101,4 : 1$). Dies lässt nur die Schlussfolgerung zu, dass das Antiepileptikum Carbamazepin kaum als Abfall auf die Deponie gelangt.

5.3.9 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Deponiesickerwässer zeigen, dass

- der potentielle Abbau der untersuchten Verbindungen begrenzt ist und nur in einer ganz bestimmten Abbauphase der Deponie stattfindet.
- der Anteil des Deponiesickerwassers an der Gesamtfracht des Kläranlagenzulaufs gering ist (mit zwei Ausnahmen im Normalfall zwischen $< 1\%$ und 26%).
- das von einer Deponie ausgehende Gefährdungspotential nicht über eine Abschätzung des Frachtanteils bewertet werden sollte.
- nur bei sehr hohen Sickerwassermengen bzw. kleinen Kläranlagen, oder dem eigentlich nie auftretenden Fall eines nicht mit Arzneimitteln belasteten kommunalen Abwassers, der Frachtanteil, der aus der Deponie kommt, eine wesentliche Rolle spielen kann.
- andere Emissionspfade, die zu einer unkontrollierten und direkten Kontamination der aquatischen Umwelt führen, bedeutender sind.
- Vor-Ort-Maßnahmen, die sowohl die Verringerung von unkontrollierten Emissionen als auch die aufgrund des geringeren Volumenstroms effizientere Reinigung des Sickerwassers beinhalten sollten, erforderlich sind, um die von der Deponie ausgehenden Emissionen zu verändern.

5.4 Ergänzende Untersuchungen zum Umweltverhalten von Arzneimitteln

Für die Konzentration bzw. die Verteilung von Arzneimittelwirkstoffen in verschiedenen Umweltkompartimenten sind natürliche Eliminationsvorgänge wie mikrobieller und photolytischer Abbau sowie sorptive Prozesse von Bedeutung. Zumindest die Sorption und der biologische Abbau spielen auch in der kommunalen Abwasserreinigung eine wesentliche Rolle. Zur Optimierung des konventionellen Klärprozesses und weitergehender Abwasserreinigungstechniken sind unter anderem Kenntnisse über das Verhalten von Arzneimitteln beim Einsatz von Aktivkohle oder bei UV-Behandlung von Nutzen. Im folgenden werden zunächst die durchgeführten Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten ausgewählter Spurenstoffe an Pulveraktivkohle vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse zum photolytischen Verhalten verschiedener Pharmaka bei niedrigen Strahlungsdichten diskutiert.

5.4.1 Adsorptionsversuche an Aktivkohle

An der unpolaren Aktivkohleoberfläche werden vor allem hydrophobe Stoffe adsorbiert, während ionische oder polare gut wasserlösliche Verbindungen kaum adsorbiert werden^[358, 383]. Für die Adsorptionsversuche wurden Verbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und chemisch-physikalischen Eigenschaften ausgewählt. Untersucht wurden die aromatischen Carbonsäuren Diclofenac, Ibuprofen und Bezafibrat, die Röntgenkontrastmittel Iopromid und Iopamidol, die Betablocker Metoprolol und Propranolol sowie das Antiepileptikum Carbamazepin, das Analgetikum Propyphenazon und das Insektenrepellent Diethyltoluolamid. Zum Vergleich wurden die phenolischen Desinfektionsmittel Triclosan und 4-Hydroxybiphenyl herangezogen. Variiert wurden sowohl das Verhältnis von Substanz zu Adsorbens als auch die Kontaktzeiten. Die in der Abwasserreinigung unrealistisch lange Kontaktzeit von 24 Stunden wurde in der Versuchsdurchführung mitberücksichtigt, um mögliche Desorptionsvorgänge zu erfassen.

Bei den Adsorptionsversuchen erhöhte sich die Elimination der untersuchten Substanzen mit zunehmender Aktivkohlemenge bei einer bestimmten Kontaktzeit.

Man erkennt sowohl aus den in Tabelle 34 zusammengefassten Langmuir-Parametern als auch aus den Isothermen in Abbildung 31 und Abbildung 32, dass die Substanzen Carbamazepin, Propyphenazon und das phenolische Desinfektionsmittel Triclosan am stärksten adsorbiert wurden. Die Lage der Isothermen dieser

Verbindungen änderte sich bei allen untersuchten Kontaktzeiten nur geringfügig, während bei den anderen Substanzen stärkere Veränderungen der Adsorptionsisothermen über die verschiedenen Kontaktzeiten auftraten, die zum einen durch die unterschiedlich rasche Einstellung der Adsorptionsgleichgewichte und die sich unterscheidende Desorptionstendenz verursacht wird.

In der Reihe abnehmender Adsorptionstendenz folgten bei einer Kontaktzeit von zwei Stunden der Betablocker Propranolol und das Analgetikum Ibuprofen. Das geringste Adsorptionsvermögen wies der Betablocker Metoprolol und das Röntgenkontrastmittel Iopamidol auf.

Die Lage der Adsorptionsisothermen zueinander und damit das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Substanzen folgt keinem einfachen Zusammenhang. Eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht, das in erster Näherung bei der Adsorption eine Rolle spielt, ließ sich nicht feststellen. DEET und 4-Hydroxybiphenyl haben das geringste Molekulargewicht, adsorbieren aber sehr unterschiedlich. Der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, der als Maß für die Affinität von Substanzen für lipophile Phasen herangezogen wird, kann ebenfalls keine eindeutige Erklärung für das individuelle Adsorptionsverhalten der Substanzen liefern. So weist das am besten adsorbierende Carbamazepin einen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten von 2,45 (als $\log K_{OW}$) auf, während das phenolische Desinfektionsmittel Triclosan bei pH 7 einen $\log K_{OW}$ von 4,47 besitzt, also um zwei Zehnerpotenzen „lipophiler“ ist. In den gleichen Größenordnungen liegen in neutralem Milieu die Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten von Bezafibrat ($\log K_{OW}$ 4,25) und Diclofenac ($\log K_{OW}$ 4,02 – 4,51), während das gut wasserlösliche, aber ebenfalls gut adsorbierende Propyphenazon einen $\log K_{OW}$ von etwa 2 aufweist.

Bei Bezafibrat, Diclofenac und Ibuprofen handelt es sich um schwache Säuren. Der pK_s -Wert, ein Maß für die Säurestärke einer Verbindung, sinkt in der Reihenfolge Bezafibrat (pK_s : 3,29), Diclofenac (pK_s : 4,18) und Ibuprofen (pK_s : 4,41 bzw. 4,43) und verläuft damit näherungsweise umgekehrt proportional zur Adsorptionstendenz der drei Substanzen, kann aber die Lage der Adsorptionsisothermen bei den im neutralen Bereich durchgeführten Versuchen im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbindungen nicht erklären.

Entscheidend scheint zumindest bei den untersuchten Substanzen und bei der verwendeten Aktivkohle die räumliche Struktur zu sein. Das bei den Versuchen am besten adsorbierende Carbamazepin ist eine tricyclische, planare Verbindung mit

zwei konjugierten aromatischen Systemen. Triclosan und 4-Hydroxybiphenyl, aber auch Propyphenazon weisen zwei mehr oder weniger konjugierte aromatische Systeme auf. Die Säuren Bezafibrat und Diclofenac weisen ebenfalls zwei aromatische Systeme auf, bei Bezafibrat sind die durch aliphatische Reste getrennten Benzolringe nicht konjugationsfähig, die Struktur der Substanz ist raumfüllend (siehe auch Abbildung 41). Diese Unterschiede sind möglicherweise entscheidend für die Unterschiede im Adsorptionsverhalten der beiden Verbindungen. Bei den Betablockern Propranolol und Metoprolol besteht bei ansonsten gleichen funktionellen Gruppen ebenfalls ein entscheidender Unterschied: Propranolol besitzt ein prinzipiell zur stärkeren Wechselwirkung befähigtes Zweiringaromatensystem, während das schlechter adsorbierende Metoprolol nur einen Benzolring aufweist. Die angeführten Vergleiche zeigen, dass das Adsorptionsverhalten verschiedener organischer Substanzen auf Basis physiko-chemischer Parameter oder der Molekülstruktur nur schwer vorherzusagen ist.

5.4.2 Schlussfolgerungen Adsorptionsversuche

Bei den Adsorptionsversuchen zeigte sich, dass

- sich die Elimination der Arzneimittel mit zunehmender Aktivkohlemenge bei einer vorgegebenen Kontaktzeit erhöht.
- Iopamidol und Metoprolol die geringste Sorptionstendenz an Aktivkohle zeigen.
- die Verbindungen Carbamazepin, Propyphenazon und das phenolische Desinfektionsmittel Triclosan unter den Versuchsbedingungen die stärkste Affinität zur Aktivkohle aufweisen.
- die Sorptionstendenz keine eindeutigen Abhängigkeiten vom Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Verbindungen oder von der Säurestärke zeigt.
- gewisse strukturelle Parameter (aromatisches System, konjugiertes Doppelbindungssystem, sterische Effekte) in erster Linie das Adsorptionsverhalten bestimmen.

Zu beachten ist, dass Ergebnisse aus Laboruntersuchungen nur Anhaltspunkte für das tatsächliche Verhalten unter realen Bedingungen, d.h. in Aktivkohlefiltrationsanlagen auf der Kläranlage, geben können, da äußere Faktoren wie pH-Wert und Temperatur sowie durch die Abwasserinhaltsstoffe verursachte Verdrängungs- oder Konkurrenzadsorptionen die Adsorption der in geringen Konzentrationen vorliegenden Spurenstoffe beeinflussen.

Tabelle 34: Langmuir-Parameter K_L und n_L für die Aktivkohle Norit SA Super

Verbindung	Kontaktzeit 15 min			Kontaktzeit 30 min			Kontaktzeit 1 h			Kontaktzeit 2 h			Kontaktzeit 24 h		
	K_L [l/mg]	n_L [g/g]	r^2	K_L [l/mg]	n_L [g/g]	r^2	K_L [l/mg]	n_L [g/g]	r^2	K_L [l/mg]	n_L [g/g]	r^2	K_L [l/mg]	n_L [g/g]	r^2
Bezafibrat	3,74	0,97	0,9992	7,44	1,67	1	3,02	1,88	0,9997	0,92	2,59	0,9948	0,41	2,78	0,9938
Carbamazepin	4,16	3,19	0,9998	0,68	6,05	0,8562	0,76	5,98	0,8557	0,46	6,5	0,9225	168,6	2,55	0,9915
Diclofenac	1,52	1,49	0,9978	4,11	1,64	1	1,26	1,48	0,9920	3,45	1,82	0,9988	1,01	1,27	0,9759
Diethyltoluolamid	0,47	0,97	0,9747	0,71	1,33	0,9793	4,35	1,95	0,9760	1,99	1,94	0,9287	0,13	0,25	0,7208
4-Hydroxy- biphenyl	2,13	2,13	0,9937	9,76	1,86	0,9956	4,77	2,24	0,9991	6,02	2,75	0,9983	23,27	2,00	0,9984
Ibuprofen	0,17	4,42	0,9928	0,45	2,81	0,963	0,1	5,3	0,6903	0,93	2,64	0,9747	0,26	0,75	0,973
Iopamidol	1,62	1,92	0,9842	11,07	0,96	0,9909	8,26	1,36	0,9996	3,41	1,61	0,9995	4,17	1,40	0,9582
Iopromid	0,33	1,20	0,9908	0,45	1,37	0,9577	0,43	1,57	0,9783	0,39	1,35	0,9632	0,13	0,65	0,9608
Metoprolol	14,19	1,06	0,9936	1,02	1,81	0,9726	187,74	1,22	0,9985	3,49	1,74	0,9967	2,85	0,93	0,9132
Propranolol	192,33	2,10	0,9971	6,89	1,86	0,9984	1,68	1,32	0,9657	15,09	2,12	0,9978	18,23	1,78	0,9980
Propyphenazon	1,49	3,15	0,9871	1,27	3,2	0,9728	6,47	2,79	0,9967	4,15	3,20	0,9997	1,46	1,75	0,9802
Triclosan	1,83	3,03	0,9903	2,59	3,54	0,9932	7,24	3,14	1	2,53	4,19	0,9992	1,76	2,98	1

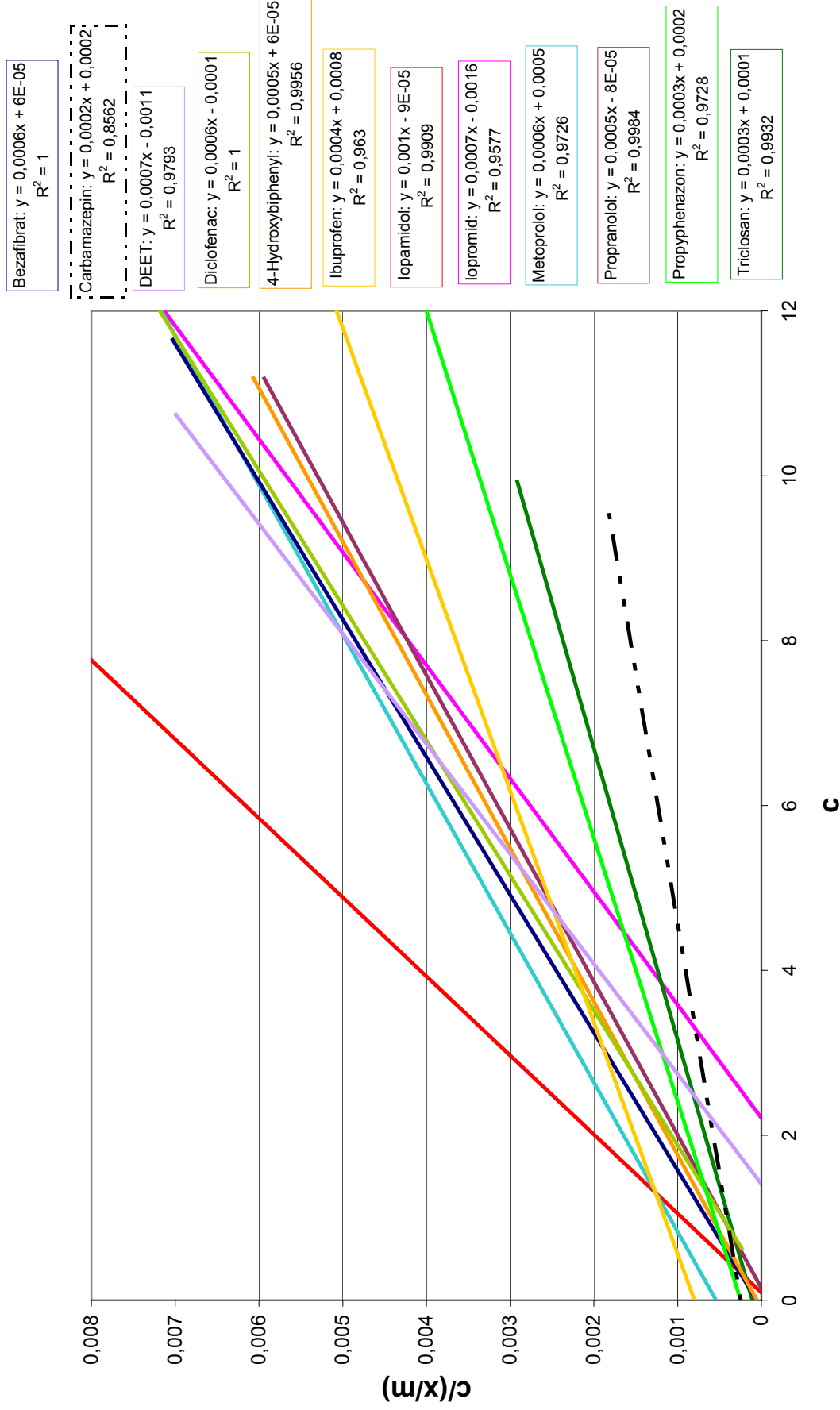


Abbildung 31: Langmuir-Isothermen bei einer Kontaktzeit von 30 Minuten

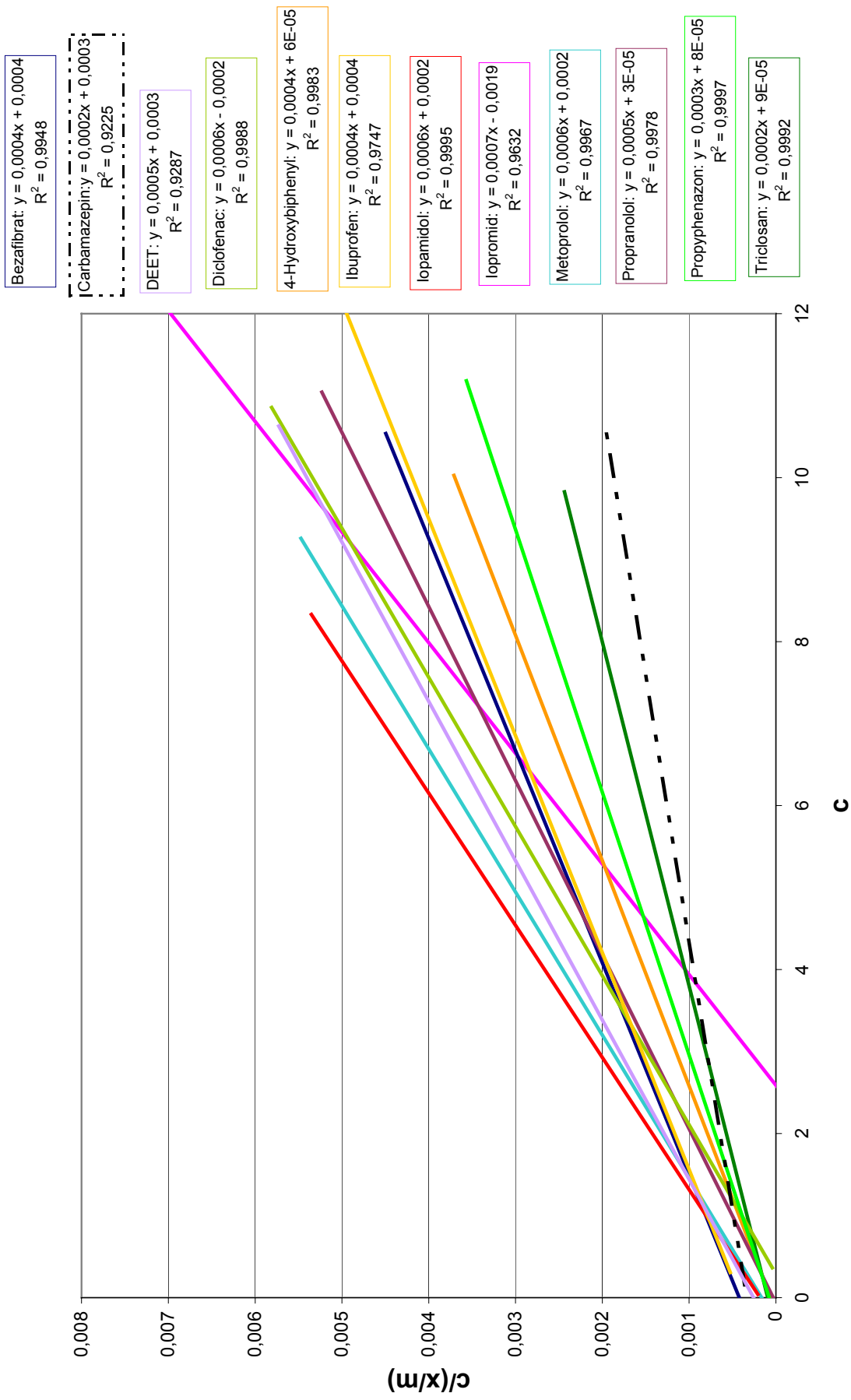


Abbildung 32: Langmuir-Isothermen bei einer Kontaktzeit von 2 Stunden

5.4.3 Photolytische Abbauversuche

Einige der pharmazeutischen Wirkstoffe sind möglicherweise ebenfalls photochemisch labil. In Oberflächengewässern stellt der Photoabbau einen möglichen Eliminationsweg für verschiedene organische Verbindungen dar^[271, 281, 384-390]. In der kommunalen Abwasserreinigung spielt der natürliche Photoabbau mit großer Wahrscheinlichkeit gar keine oder eine sehr untergeordnete Rolle. Der Einsatz von UV-Bestrahlung zur Desinfektion und Entkeimung von gereinigtem Abwasser wird in jüngerer Zeit vermehrt in Erwägung gezogen und auch schon umgesetzt; z.B. wenn ein Flussabschnitt als Badegewässer genutzt werden soll^[358]. Für die Erfüllung dieser Anforderungen sind im allgemeinen niedrige Strahlungsdichten erforderlich. Es soll untersucht werden, ob bei einer Wellenlänge von 254 nm und einer spezifischen Leistung von 0,5 W/cm ein signifikanter Abbau von Arzneimitteln in einem technisch vertretbaren Zeitrahmen einsetzt.

Die Photolyseexperimente wurden UV-spektroskopisch und teilweise massenspektrometrisch verfolgt. Der mögliche Einfluss des pH-Wertes auf den photolytischen Abbau wurde exemplarisch an den Arzneimittelwirkstoffen Ibuprofen, Diclofenac, Clofibrinsäure und Bezafibrat untersucht. Zusätzlich wurden die Abbauversuche bei einigen der Verbindungen sowohl in destilliertem Wasser als auch in Kläranlagenablauf durchgeführt, um Informationen über den Einfluss von Matrixeffekten zu bekommen.

5.4.3.1 Photoabbau von Carbamazepin, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon und Diethyltoluolamid

Bei Carbamazepin, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon handelt es sich um Stickstoffheterocyclen. Die ebenfalls stickstoffhaltige Verbindung Diethyltoluolamid (DEET), die als Insektenabwehrmittel eingesetzt wird, sollte anwendungsbedingt eine gewisse Photostabilität besitzen.

Carbamazepin ist ein N,N-disubstituiertes Harnstoffderivat. Unter den photolytischen Reaktionsbedingungen im wässrigen Milieu ist eine hydrolytische Spaltung der Harnstoffgruppierung zu erwarten. Unter drastischeren Bedingungen ist ein oxidativer Abbau grundsätzlich möglich, dieser wird durch eine Oxidation der Ethenbrückenfunktion initialisiert und führt zu Epoxycarbamazepin, welches auch im menschlichen Körper gebildet wird^[391]. Unter den Versuchsbedingungen ist dieser Weg allerdings nicht zu erwarten. Wie aus Abbildung 34 ersichtlich ist, wies Carbamazepin eine

geringe Abbaurate auf, selbst nach einer Bestrahlungszeit von 60 Minuten wurde die Halbwertskonzentration noch nicht erreicht. Ein Einfluss der Matrix auf den photolytischen Abbau durch Vergleich von mit Reinstwasser und mit Kläranlagenablauf hergestellten Lösungen konnte nicht festgestellt werden. Eine kinetische Betrachtung war wegen der geringen Konzentrationsabnahme über den Untersuchungszeitraum nicht möglich. Der Photoabbau der Verbindung wurde UV-spektroskopisch und massenspektroskopisch verfolgt. Hierbei konnte das Hydrolyseprodukt Dibenzo[b,f]azepin (siehe Abbildung 33) nachgewiesen werden. Dieses wurde aber auch bereits ohne Bestrahlung in der wässrigen Referenzlösung gebildet.

Auch andere Untersuchungen^[384, 385] bestätigen die Photostabilität von Carbamazepin. Hier wurde - allerdings mit natürlicher Sonnenstrahlung - ein geringer Abbau festgestellt. Beschleunigend wirkte sich der Zusatz von Nitrat als Promotor aus, während Huminsäuren inhibierten^[384, 385].

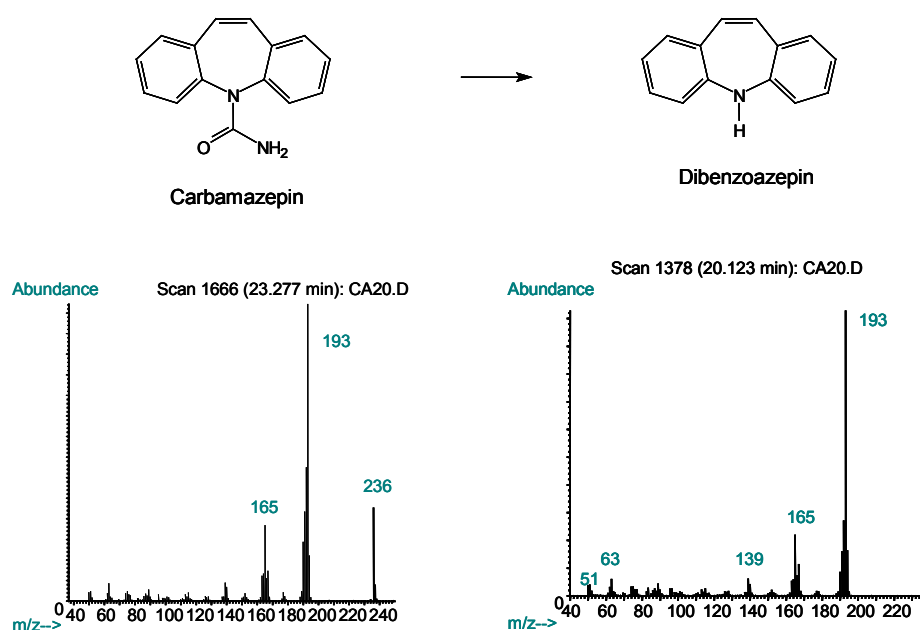


Abbildung 33: Massenspektrum von Carbamazepin und seinem Hydrolyseprodukt Dibenzo[b,f]azepin

Das mit einer Anfangskonzentration von 1 mg/l eingesetzte Insektenrepellent DEET zeigte während der Bestrahlung über 60 Minuten keine Konzentrationsabnahme. Bei DEET ist unter den angewendeten Versuchsbedingungen wie bei Carbamazepin nur eine Hydrolyse der CO-N-Bindung zu erwarten und keine Ringhydroxylierung; offensichtlich ist der nucleophile Angriff am Carbonyl-C-Atom jedoch sterisch

behindert. Das bei den Versuchen detektierte 3-Methyl-N,N'-diethylanilin war schon als Verunreinigung in der Ausgangsverbindung enthalten.

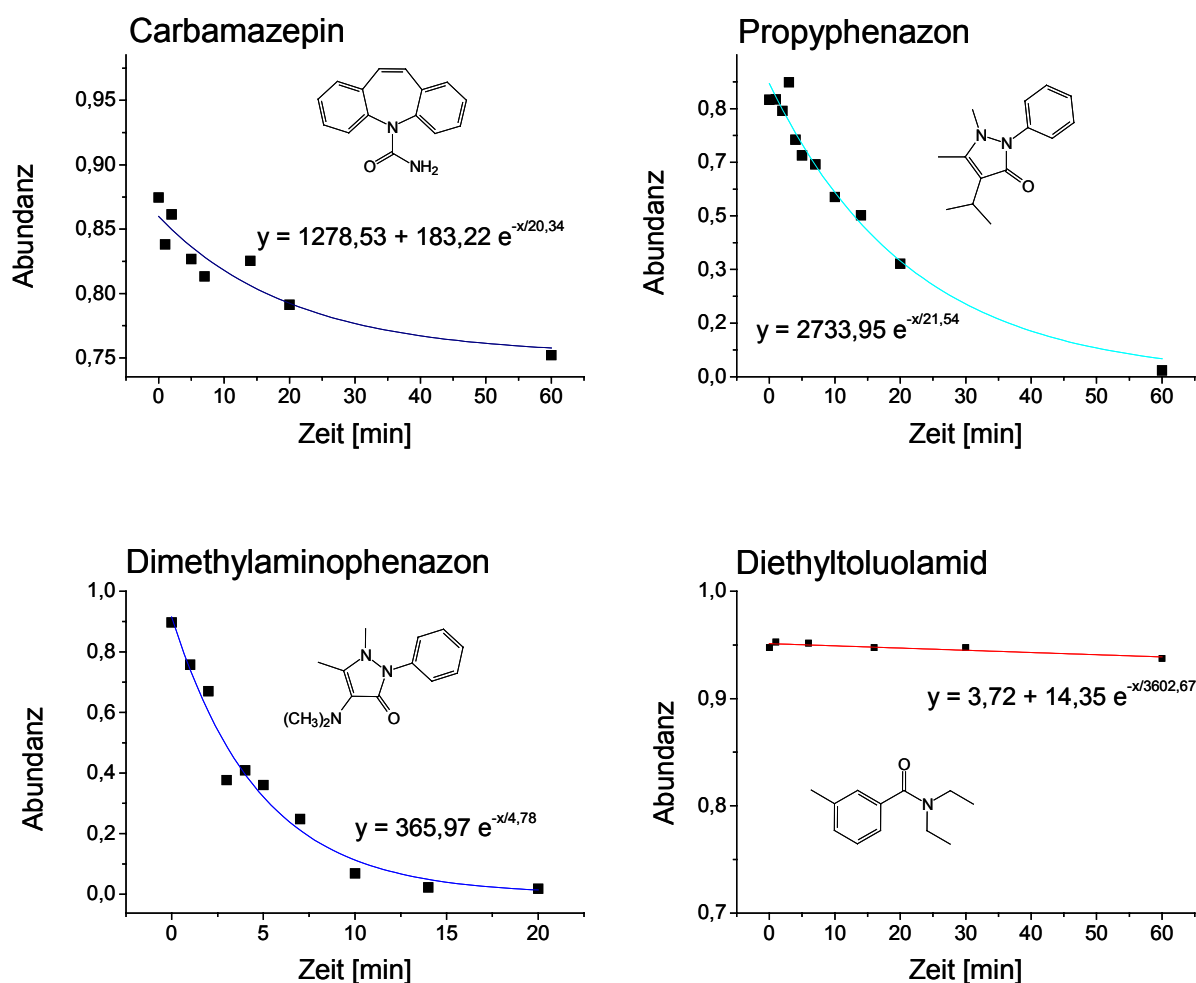


Abbildung 34: Konzentrationsabnahme von Carbamazepin, Propyphenazon, Dimethylaminophenazon und Diethyltoluolamid während der Bestrahlung mit UV

Die Analgetika Propyphenazon und Dimethylaminophenazon wurden relativ schnell abgebaut. Der verwendete Begriff Abbau bezieht sich hier wie auch bei den anderen untersuchten Verbindungen nur auf das Verschwinden der jeweiligen Edukte. Ob ein Abbau im eigentlichen Sinne bzw. sogar eine Mineralisation oder eine Transformation vorliegt, kann so noch nicht beurteilt werden. Bei beiden Substanzen konnten die Daten kinetisch ausgewertet werden, die Kurvenanpassung weist auf eine Reaktion erster Ordnung hin. Die ermittelten Halbwertszeiten betragen 3,3 min für Dimethylaminophenazon und 14,9 min für Propyphenazon. Der schnellere Abbau von Dimethylaminophenazon kann durch den elektronenschiebenden Einfluss der

Dimethylaminogruppe erklärt werden, der zu einer Erhöhung der Elektronendichte des Pyrazolonrings führt. Die damit verbundene höhere Oxidationsanfälligkeit erhöht die Wahrscheinlichkeit für eine Ringöffnungsreaktion, die auch für Propyphenazon in der Literatur erwähnt wird^[392]. Dimethylaminophenazon ist nicht mehr zugelassen, da es im Körper unter Abspaltung einer Methylgruppe metabolisiert. Dieser Abbauweg könnte ebenfalls den schnelleren Photoabbau von Dimethylaminophenazon erklären. Das auf jeden Fall GC-gängige Zwischenprodukt N-Methylaminophenazon konnte aber nicht detektiert werden. Als Photoabbauprodukte des Propyphenazons wurden Carbonsäureanilide (Strukturen I und II in Abbildung 35) nachgewiesen, der Abbau des Pyrazolonsystems setzt also primär an den benachbarten Stickstoffatomen ein.

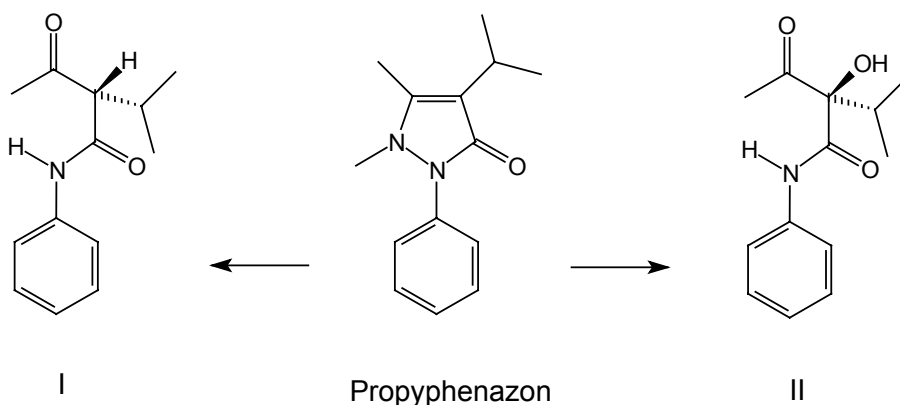


Abbildung 35: Photolyseprodukte von Propyphenazon^[392]

Bei den eigenen Untersuchungen konnten bei der massenspektroskopischen Reaktionsverfolgung die obengenannten Abbauprodukte nicht detektiert werden. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen wurde hauptsächlich ein Photolyseprodukt nachgewiesen, das ebenfalls durch eine Öffnung des Pyrazolonrings gebildet wurde. Der Molekülionenpeak mit ungerader Masse ($m/z = 191$) zeigt, dass wie in den Produkten I und II aus Abbildung 35 nur noch ein Stickstoffatom vorhanden ist. Die bei dieser Verbindung im Vergleich zu Substanz I (Abbildung 35) um 28 Einheiten niedrigere Masse legt nahe, dass bei den eigenen Experimenten ausgehend von der Substanz I ein weiterer, decarbonylierender Abbau stattfand. Das Massenspektrum des Photolyseprodukts ist in der folgenden Abbildung 36 dargestellt.

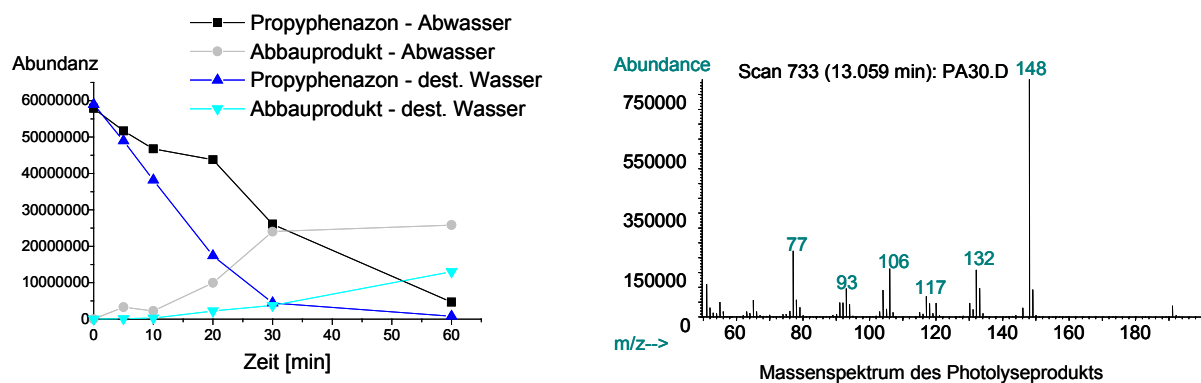


Abbildung 36: Einfluss der Matrix auf den photolytischen Abbau von Propyphenazon, sowie Massenspektrum des hauptsächlich gebildeten Photolyseprodukts

Die Photolyseprodukte konnten sowohl bei der Bestrahlung in destilliertem Wasser als auch in Abwasser nachgewiesen werden. Der im Abwasser verlangsamte Abbau zeigt deutlich den Einfluss der Matrix, die vermutlich eine Schwächung der Strahlungsintensität verursacht (siehe Abbildung 36).

5.4.3.2 Photoabbau der Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, Iopromid und Iopamidol

Bei den drei iodierten Röntgenkontrastmitteln Amidotrizoesäure, Iopromid und Iopamidol ist eine sehr rasche Spaltung der photolabilen Kohlenstoff-Iod-Bindungen zu erwarten. Die drei Verbindungen zeigten eine sehr schnelle Kinetik, schon innerhalb der ersten fünf Minuten erfolgte ein steiler Konzentrationsabfall (Abbildung 37). Die nachfolgend starke Abflachung ist auf die Bildung photostabilerer Folgeprodukte, die das UV-Spektrum des Edukts teilweise überlagern, zurückzuführen. Aufgrund dieser Überlagerungen konnte den Messwerten der Verbindung Amidotrizoesäure bzw. Iopromid keine Reaktionskinetik erster Ordnung zugeordnet werden.

Die Änderung der Iopamidolkonzentration wird gut durch eine Reaktionsgleichung erster Ordnung beschrieben; hier ist der Anteil der UV-Spektren der Folgeprodukte bei der zur Messung verwendeten Wellenlänge des Eduktspektrums geringer. Dies kann entweder durch größere Abstände der Absorptionsmaxima von Produkt und Edukt oder durch einen schneller erfolgenden Abbau des überlagernden Produkts erklärt werden.

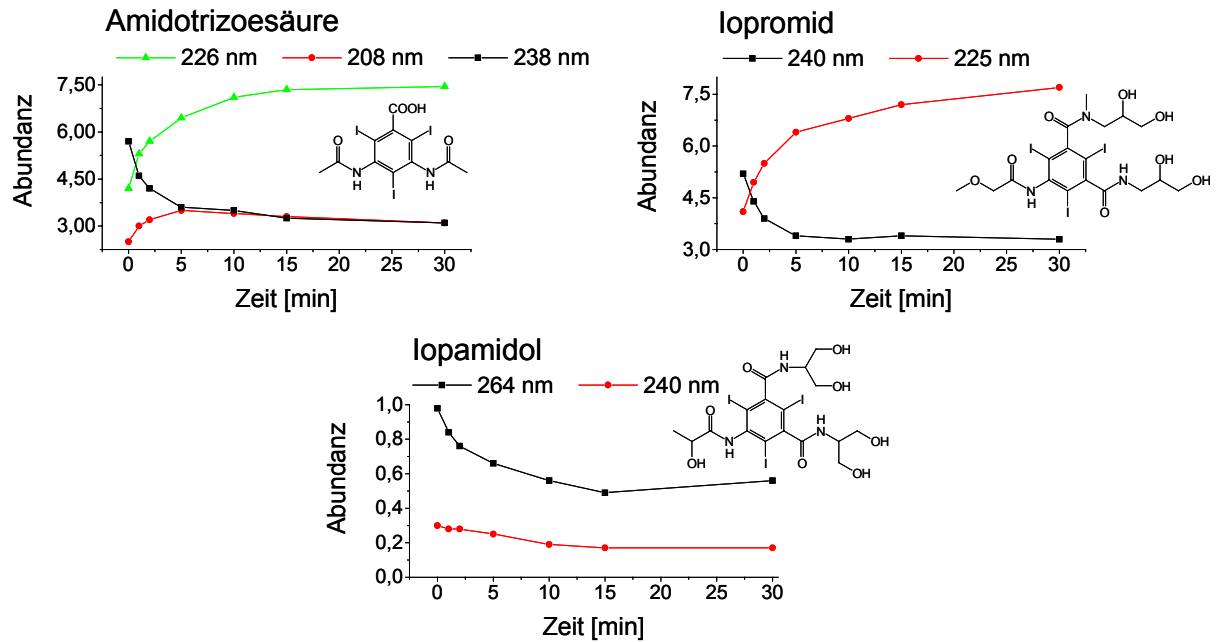


Abbildung 37: Konzentrationsabnahme der Röntgenkontrastmittel bei Bestrahlung mit UV

Am Beispiel der zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommenen und überlagerten UV-Spektren von Amidotrizoesäure (Abbildung 38) lässt sich sehr schön die Bildung von Folgeprodukten zeigen, die durch Dehalogenierung entstehen. Auf die Ausgangsverbindung deutet bereits nach 2 Minuten Bestrahlungszeit nur noch eine kleine Schulter bei ca. 250 nm hin. Die Absorptionsmaxima der Folgeprodukte, deren Extinktion im Verlauf der Bestrahlung zunimmt, sind zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Die bei 264 nm auftretende Isobeste (gemeinsamer Schnittpunkt der zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommenen Absorptionskurven) weist auf den gekoppelten Charakter der Folgereaktionen hin.

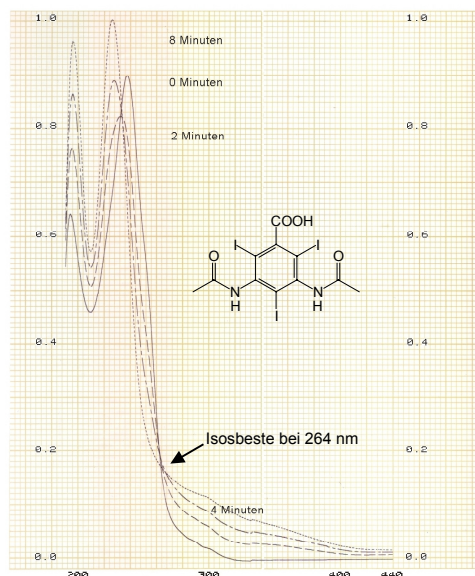


Abbildung 38: Überlagerte UV-Spektren aus dem Photoabbau von Amidotrizoessäure

5.4.3.3 Photoabbau der Betablocker Metoprolol und Propranolol

Erfolgte die Bestrahlung der beiden Betablocker nur kurz (50 min bzw. 30 min), so trat bei Metoprolol keine Konzentrationsänderung auf, Propranolol zeigte eine geringfügige Konzentrationsabnahme. Metoprolol ist durch ein Einaromatensystem charakterisiert, Propranolol hat einen elektronenreicheren Naphthylrest. Unter photolytischen Bedingungen ist die Abspaltung der aromatischen Reste unter Bildung von Phenolen zu erwarten, dabei stellt das aromatische Zweiringsystem des Propranolols eine bessere Abgangsgruppe dar. Um eine völlige Photostabilität der Betablocker ausschließen zu können, wurde ein längerer UV-Abbauversuch mit Propranolol durchgeführt.

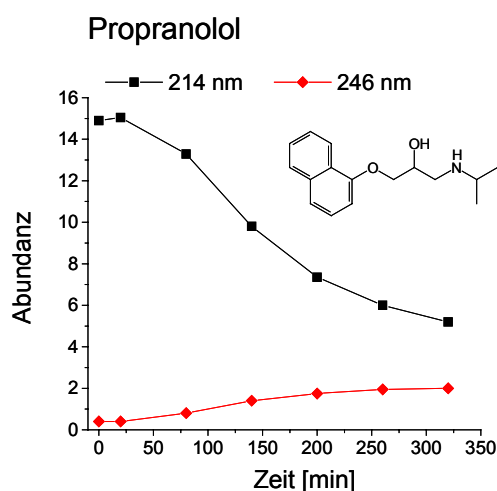


Abbildung 39: Konzentrationsabnahme von Propranolol bei längerer Bestrahlung mit UV

Eine signifikante Konzentrationsänderung von Propranolol setzte nach einer Reaktionszeit > 50 min ein, die sich am besten durch eine Reaktionsgleichung zweiter Ordnung beschreiben lässt. Ab 80 Minuten war die Bildung eines Folgeprodukts zu beobachten, die durch einen Anstieg der Extinktion bei 246 nm nachweisbar war (siehe Abbildung 40). Die zunehmende Intensität bei dieser Wellenlänge könnte auf die Bildung eines Ketons zurückzuführen sein, das durch Oxidation des Grundgerüsts der Betablocker gebildet werden könnte. Das Naphthylsystem (λ_{\max} bei 288 nm) bleibt offensichtlich auch nach einer Bestrahlungszeit von 320 min unverändert erhalten, es findet also kein oxidativer Abbau dieser Struktur statt. Ab 200 Minuten war die Bildung kleinerer aliphatischer Abbauprodukte festzustellen (λ_{\max} bei 196 nm).

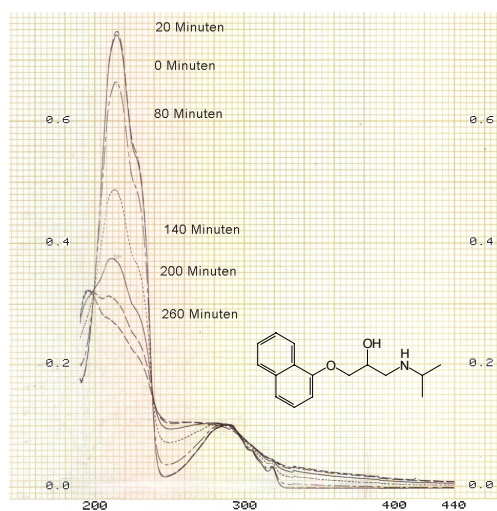


Abbildung 40: Überlagerte UV-Spektren aus dem Photoabbau von Propranolol

5.4.3.4 Photoabbau der Verbindungen Ibuprofen, Diclofenac, Clofibrinsäure und Bezafibrat

Wegen des sauren Charakters dieser Verbindungen wurde hier der mögliche Einfluss des pH-Wertes auf ihren Photoabbau untersucht. Mit zunehmendem pH-Wert liegen die Verbindungen anionisch vor; in dieser Form kann die Abspaltung dieser Säuregruppe begünstigt sein. Die Photostabilität bei pH 7 nahm in der Reihe Ibuprofen > Bezafibrat > Clofibrinsäure > Diclofenac ab (pH 7).

Als Folgeprodukte des photolytischen Abbaus von Clofibrinsäure wurden 4-Chlorphenol und Isobuttersäure nachgewiesen^[388], die Spaltung findet also an der Etherbrücke statt (siehe Abbildung 41). Bezafibrat weist das gleiche Strukturfragment wie

Clofibrinsäure auf, eine photolytische Spaltung von Bezafibrat ist an der gleichen Position zu erwarten. Bei Bezafibrat war auch nach einer Bestrahlungszeit von einer Stunde die Halbwertskonzentration nicht erreicht, während für Clofibrinsäure eine Halbwertszeit von 6,5 min berechnet wurde. Der unterschiedliche Abbau wird offensichtlich nicht durch induktive Effekte der Substituenten auf die Abgangsgruppe verursacht, der nahezu gleiche Einfluss der Substituenten auf die Säurekonstante zeigt dies (Bezafibrat pK_S 3,29; Clofibrinsäure pK_S 3,18). Entscheidender für die Photostabilität scheint vielmehr die Größe des Substituenten und die räumliche Struktur des Gesamtmoleküls zu sein. Die Größe von Bezafibrat erzwingt eine räumliche Anordnung des Gesamtmoleküls, die zu einer starken Abschirmung der Abgangsgruppe und zudem zu einer die Photostabilität begünstigenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbildung führen könnte.

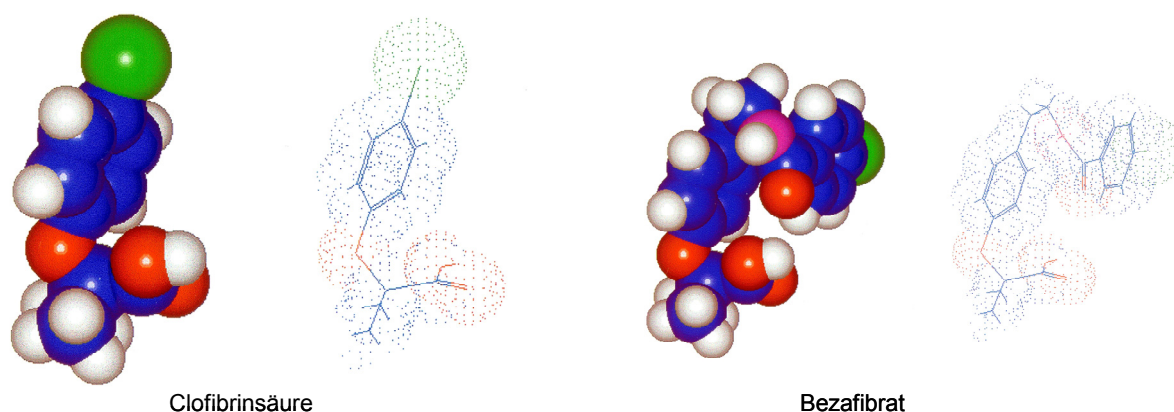


Abbildung 41: Struktur von Clofibrinsäure und Bezafibrat

Bei den eigenen Untersuchungen trat bei der Bestrahlung von Clofibrinsäure kein Chlorphenol auf, dagegen wurde eine Chlorabspaltung mit nachfolgender Hydroxylierung beobachtet; bei der 2-(4-Hydroxyphenoxy)-2-methylpropionsäure gebildet wurde. Bei Bezafibrat hingegen führte die Bestrahlung unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu einer schon 1996 beschriebenen Spaltung der Etherbrücke^[393], nachgewiesen wurde dabei als Reaktionsprodukt 4-[2-(4-Chlorbenzamido)ethyl]phenol, dessen Massenspektrum in Abbildung 42 dargestellt ist. Als weitere Abbauprodukte wurden 4-Chlorbenzoesäure, 4-Chlorbenzamid und N-ethyl-4-chlorbenzamid massenspektrometrisch identifiziert. Sowohl bei Clofibrinsäure als auch bei Bezafibrat verlief der Abbau in destilliertem Wasser und in Abwasser gleich. Andere Untersuchungen zeigten, dass Huminsäuren als Photosensibilisatoren beim Abbau der Clofibrinsäure wirken^[385].

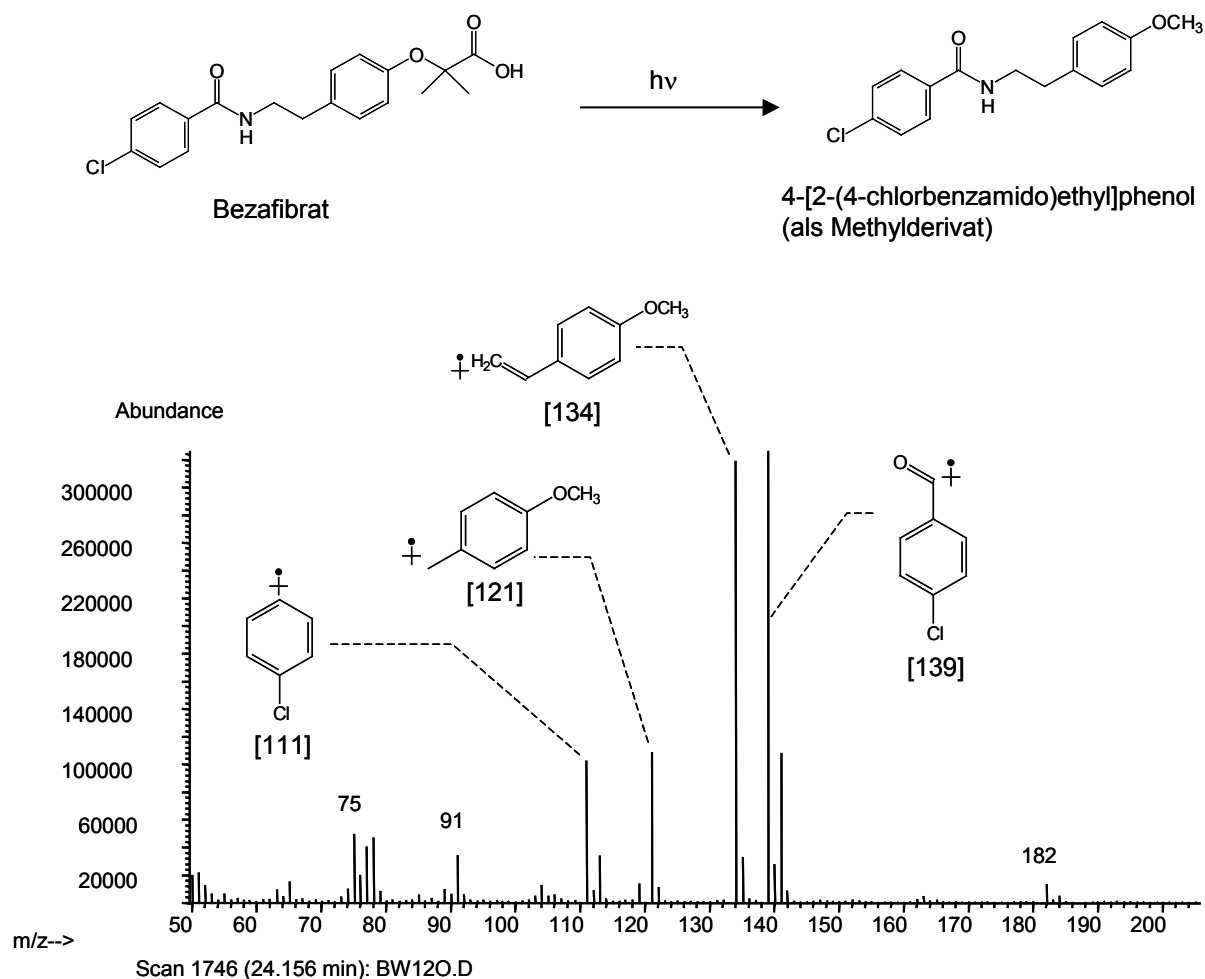


Abbildung 42: Massenspektrum von 4-[2-(4-chlorobenzamido)ethyl]phenol

Das Analgetikum Diclofenac wies die schnellste Abbaurrate auf. Schon innerhalb der ersten fünf Minuten erfolgte ein steiler Konzentrationsabfall (siehe Abbildung 43). Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch eine Kinetik erster Ordnung beschreiben. Die nachfolgende starke Abflachung kann mit der Bildung photostabilerer Folgeprodukte, die das UV-Spektrum des Edukts teilweise überlagern, erklärt werden. Aus den überlagerten UV-Spektren des Photoabbaus ist ersichtlich, dass Diclofenac bereits nach 10 min nahezu vollständig verschwunden ist. Im weiteren Zeitverlauf ist die Bildung von stabileren Photoabbauprodukten zu erkennen (Absorptionsmaxima im Bereich von 220 – 260 nm). Die Ausbildung von diskreten Absorptionsmaxima kann einen Hinweis auf eine Symmetriehözung bedeuten. Diese könnte durch einen Ringschluss erzielt werden. Für Diclofenac existieren prinzipiell zwei Cyclisierungsmöglichkeiten: zum einen kann unter HCl-Abspaltung ein Carbazolderivat gebildet werden, zum anderen durch Wasserabspaltung ein Indolderivat. Bei der massenspektroskopischen Reaktionsverfolgung ließen sich in der Tat die beiden Produkte nachweisen. Die Bildung des Carbazolderivats findet nur unter photolytischen

Bedingungen statt, die Indolderivatbildung ist durch die räumliche Nähe der Aminobrückenfunktion und des Carbonsäurerestes erleichtert. Die Lactambildung findet auch bei extremen pH-Werten oder bei thermischer Belastung des Diclofenacs statt^[394-396]. Nachgewiesen werden konnte auch das durch Oxidation der CH-aciden Methylengruppe des Lactonrings entstandene Folgeprodukt 1-(2,6-Dichlorphenyl)indolin-2,3-dion. Das Carbazolderivat und weitere aus seinem Abbau resultierende Folgeprodukte wurden auch schon in der Literatur beschrieben^[390]. In anderen Untersuchungen wurde der inhibierende Einfluss von Huminsäuren auf die Photolyse von Diclofenac festgestellt^[229]. Bei den eigenen sowohl in destilliertem Wasser als auch in Abwasser durchgeführten Experimenten konnte kein Matrixeinfluss festgestellt werden.

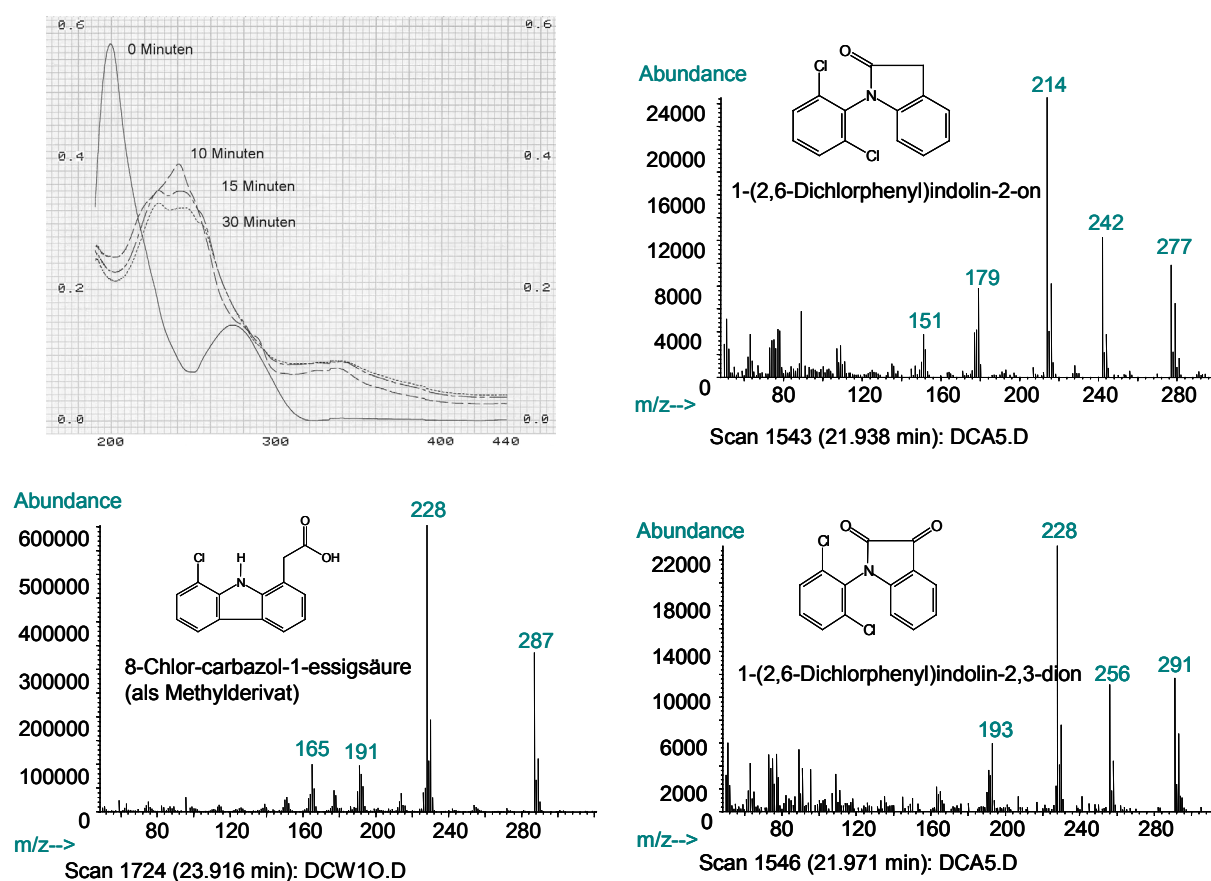


Abbildung 43: Photoabbauprodukte von Diclofenac

Als Metabolisierungsprodukte von Ibuprofen sind die oxidativ gebildeten Verbindungen Hydroxy- und Carboxy-Ibuprofen bekannt^[201]. Diese ließen sich bei der massenspektroskopischen Verfolgung des im geringen Umfang stattfindenden Photoabbaus jedoch nicht nachweisen. Auch durch Erhöhung des pH-Wertes

resultierte keine wesentliche Beschleunigung des Photoabbaus. Die Reihenfolge der Photostabilität der Verbindungen änderte sich bei pH 9 im Vergleich zu pH 7 nicht, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhte sich jedoch.

5.4.4 Schlussfolgerungen aus den photolytischen Abbauversuchen

- Unter den Versuchsbedingungen erwiesen sich die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe als photolabil, die direkt photolytisch spaltbare labile Bindungen (z.B. C-Halogen-, N-N-Bindungen) besitzen. Der Abbau wird also durch direkte Radikalbildung am Edukt initialisiert (direkte Photolyse) und nicht durch den Angriff von z.B. Hydroxylradikalen (indirekte Photolyse).
 - Bei Phenazonen setzte die Spaltung des Moleküls an der Stickstoff-Stickstoff-Bindung des Heterocyclus ein.
 - Der photolytische Abbau von Diclofenac, Clofibrinsäure, Bezafibrat und iodierten Röntgenkontrastmitteln wurde durch die Spaltung der Kohlenstoff-Halogenbindungen initialisiert, als Folgereaktionen traten Hydroxylierungen oder Cyclisierungsreaktionen auf.
- Unter den Versuchsbedingungen erwiesen sich Verbindungen ohne photolabile Kohlenstoff-Halogen- oder Stickstoff-Stickstoff-Bindungen als stabil. Oxidative Angriffe durch Hydroxylradikale konnten nicht beobachtet werden.
 - Bei Carbamazepin, Diethyltoluolamid, Ibuprofen und Betablocker fand keine direkte Photolyse statt, sie waren photostabil.
 - Für deren UV-Abbau sind drastischere Bedingungen, die zur Bildung freier Radikale führen, notwendig.
- Es wurden in den meisten Fällen photostabilere Abbauprodukte gebildet, die unter Umständen andere Umwelteigenschaften als das Edukt aufweisen. Deren weiterer Abbau wurde nicht weiter untersucht.
- Bei der UV-Desinfektion von Abwasser muss damit gerechnet werden, dass keine vollständige Mineralisation der Pharmaka, sondern lediglich ein partieller Abbau erfolgt.
- Die Untersuchungsergebnisse bestätigen zwar den zum Teil geringen Teilabbau, zeigen aber auch – was viel bedeutender ist – die Gefahr, die vom unvollständigen Abbau durch Bildung potentiell toxischer Folgeprodukte ausgehen kann.

- Die Experimente weisen darauf hin, dass unter den Bedingungen der natürlichen Sonneneinstrahlung ebenfalls nur bei Verbindungen mit photolabilen Bindungen mit direkter Photolyse zu rechnen ist.
 - Ergebnisse von anderen Forschungsgruppen zeigen, dass die direkte Photolyse durch die Anwesenheit von Verbindungen wie Huminsäuren, die die Strahlungsintensität vermindern, gehemmt wird.
 - In einigen Fällen konnte die indirekte Photolyse durch Promotoren wie Nitrat usw. beschleunigt werden.

5.5 Verhalten synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten weiterer synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess, da auch für diese Verbindungen die Kläranlage als Haupteintragspfad in die Umwelt gilt. Bei vielen synthetischen organischen Verbindungen wie z.B. Arzneimitteln ist die Quellenvermeidungsstrategie, die eine Einschränkung des Verbrauchs oder gar ein Verbot beinhaltet, schlecht anwendbar, da hier eine Abwägung zwischen medizinischer Notwendigkeit und ökologischen Risiko erfolgen muss. Um ihren Eintrag in die aquatische Umwelt zu verhindern oder zumindest weitestgehend zu reduzieren, ist es am sinnvollsten, die *end of pipe*-Technik „Kläranlage“ zu optimieren. Die Verfahrenstechnik und die Prozessführung kommunaler Kläranlagen sind bisher so ausgelegt, dass die Konzentrationen von Leitparametern wie „organischer Kohlenstoff“, „Stickstoff“ und „Phosphat“ während des Klärprozesses unter einen festgelegten Schwellenwert gesenkt werden. Eliminationsleistungen um die 90 % sind für diese Leitparameter akzeptabel. Für synthetische organische Spurenstoffe können selbst deutlich höhere Eliminationsleistungen bei hoher Toxizität oder sonstiger biologischer Wirksamkeit dieser Stoffe nicht ausreichen und zu einer bedenklichen Restemission führen.

Das Spektrum der zu eliminierenden organischen Spurenstoffe umfasst Verbindungen mit recht unterschiedlichen chemischen Eigenschaften, die deren Verhalten während des Klärprozesses bestimmen. Die Elimination einzelner Substanzgruppen in den jeweiligen Reinigungsstufen kann folglich stark differieren, was bei einer Optimierung mit dem Ziel die Gesamteliminationsleistung zu erhöhen, berücksichtigt werden muss.

Zunächst wurde dazu eine verweilzeitabhängige Beprobung einzelner Kläranlagenprozessschritte, bei der die hydraulische Verweilzeit des Abwassers berücksichtigt wurde, vorgenommen, um daraus Anhaltspunkte zu gewinnen, für welche Prozessschritte ein Eingriff zur Optimierung der Elimination einzelner Verbindungen erfolgsversprechend ist. Zusätzlich wurden an vier parallel betriebenen Anlagen mit unterschiedlicher biologischer Reinigungstechnik Wochenganglinien aufgenommen. Mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse sollten mögliche Faktoren wie Niederschläge oder Abwasserzusammensetzung, die die Elimination der untersuchten Verbindungen gegebenenfalls beeinflussen, erfasst werden. Zudem sollte durch den Vergleich der vier Anlagen, die mit dem gleichen Abwasser beschickt werden, ein möglicher

Einfluss des Prozesses auf den biologischen Abbau einer Verbindung aufgezeigt werden.

5.5.1 Verweilzeitabhängige Beprobung aller Prozessschritte des Lehr- und Forschungsklärwerts der Universität Stuttgart

Nachfolgend wird zunächst auf die Elimination der untersuchten organischen Spurenstoffe in den einzelnen Klärprozessschritten eingegangen. Als Elimination wird dabei die Entfernung von Substanzen aus dem Wasser verstanden. Eine Aussage über den weiteren Verbleib ist in dieser Definition nicht enthalten: flüchtige (volatile) Substanzen können in die Atmosphäre übergehen (Volatilisierung), teilweise oder vollständig abgebaut werden (Transformation, Mineralisation) oder an Partikel gebunden werden (Sorption).

Eine genauere Betrachtung der Verteilung der Verbindungen in den einzelnen Reinigungsstufen auf wässrige und Partikelphase sollte Aufschluss über die Art und Weise der Elimination liefern. Die Frage, ob anhand der Struktur einer Verbindung bzw. deren Stoffeigenschaften das Verhalten im Klärprozess vorausgesagt werden kann, sollte hier für die Alkylphenole Butylphenol, Octylphenol und Nonylphenol, für die phenolischen Verbindungen Triclosan und Bisphenol A, für die zu den aromatischen Carbonsäuren zählenden Verbindungen Phthalsäure, Terephthalsäure und Salicylsäure, den Ester Methylparaben sowie für 4-*t*-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure geklärt werden. Im Vergleich dazu sollte das Verhalten der lipophilen polybromierten Diphenylether BDE-47 (2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether) und BDE-99 (2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether), die sich durch ihren Bromierungsgrad unterscheiden, im Klärprozess aufgezeigt werden.

Für die Bilanzierungen der mechanischen und biologischen Reinigungsstufen sowie der gesamten Kläranlage wurden *Bilanzierungsräume* definiert, und damit die Eliminationsraten der Verbindungen berechnet. Die Bilanzierungsräume ermöglichen einen schnellen und einfachen Vergleich der Eliminationsraten unterschiedlicher organischer Spurenstoffe und erleichtern zudem den Vergleich mit den Daten aus den Wochenganglinien (siehe Kapitel 5.5.2). Die Eliminationsraten wurden über die Frachten berechnet. Sofern Feststoffe in den einzelnen Bilanzierungsräumen berücksichtigt wurden, beinhaltet die in der Tabelle angegebene Elimination die beiden Eliminationsmechanismen Abbau und Volatilisierung. Eine Verringerung des Abwasservolumenstroms aufgrund der Verdunstung des Wassers konnte nicht

berücksichtigt werden. Da die Probennahme aber im Winter stattfand, dürften diese Verluste gering sein. Es wurden nur Stichproben für diese Untersuchungen genommen, so dass die Untersuchungen eher Orientierungscharakter besitzen und nur qualitative Anhaltspunkte liefern sollten.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass es sich beim Großteil der angegebenen Konzentrationen um Gesamtkonzentrationen (c_{Ges}) handelt, die sich jeweils aus der Konzentration einer Verbindung in der wässrigen Phase (c_{WP}) und der in der Partikelphase (c_{PP}) zusammensetzen. Die Gesamtkonzentration einer Verbindung lässt sich wie folgt berechnen:

$$C_{Ges} = C_{WP} + C_{PP} \cdot C_{Schweb}$$

c_{Ges} : Gesamtkonzentration [ng/l]

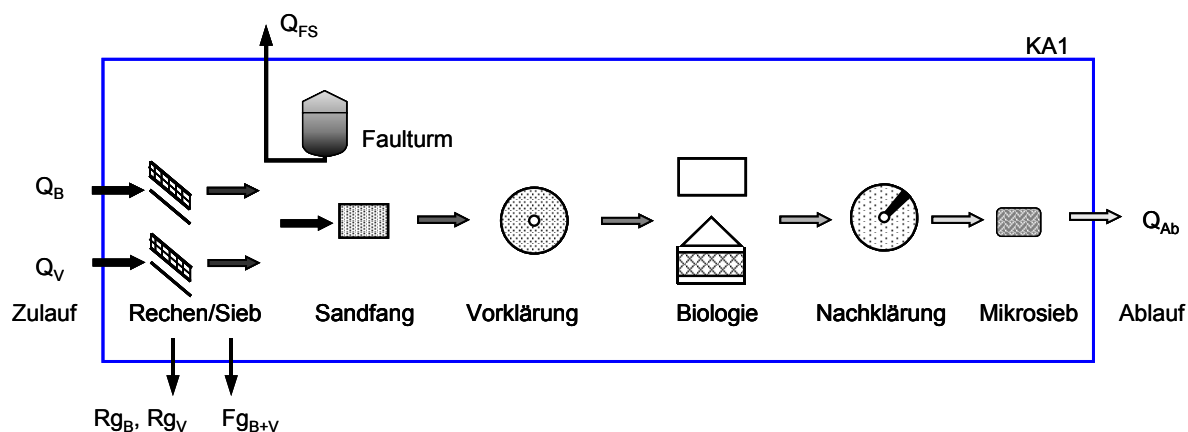
c_{WP} : Konzentration in der wässrigen Phase [ng/l]

c_{PP} : Konzentration in der Partikelphase [$\mu\text{g}/\text{kg}$]

c_{Schweb} : Schwebstoffgehalt der Probe [g/l]

5.5.1.1 Verhalten von Butylphenol, Octylphenol und den Nonylphenolen

Butylphenol, Octylphenol und die Nonylphenole unterscheiden sich in der Länge der Alkylkette am Phenolring. Sie besitzen tensidischen Charakter und können daher als Micellen in der wässrigen Phase vorliegen. Im häuslichen Abwasser aus dem Stuttgarter Vorort Bösau wurden für Butylphenol und Octylphenol höhere Konzentrationen (252 ng/l bzw. 501 ng/l; c_{Ges}) als im Abwasser aus dem Universitätsbereich Vaihingen (191 ng/l bzw. 124 ng/l; c_{Ges}) ermittelt. Die Konzentrationen der Nonylphenole lagen dagegen in den beiden Abwasserteilströmen in der gleichen Größenordnung (835 ng/l bzw. 1029 ng/l; c_{Ges}). Im Ablauf des Lehr- und Forschungsklärwerks (LFKW) wurde Butylphenol mit einer Konzentration von 10 ng/l (c_{WP}) detektiert, die Konzentration von Octylphenol lag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5 ng/l (c_{WP}), während für die Nonylphenole eine Konzentration von 17 ng/l (c_{WP}) ermittelt wurde. Die Gesamtelimination im LFKW für die drei Alkylphenole, die sich aus der reinen Zulauf/Ablauf-Bilanzierung ergab, betrug 95 %, > 99 % bzw. 98 %, wurden alle Ein- und Austräge miteinbezogen (siehe Abbildung 44), so reduzierte sich die eingetragene Butylphenol-Fracht während des Klärprozesses um 55 %, die der Nonylphenole um 68 %, während bei Octylphenol die ausgetragene Fracht über Ablauf, Faulschlamm, Rechen- und Siebgut größer war als der Eintrag.



Q_B : Zulaufvolumenstrom Gemeinde Büsnau [m^3/d]

Q_V : Zulaufvolumenstrom Universität Vaihingen [m^3/d]

Q_{Ab} : Ablaufvolumenstrom des LFKW [m^3/d]

Q_{FS} : Volumenstrom Faulschlamm [m^3/d]

Rg_B : Rechengutanfall im Grobrechen des Abwasserstroms Büsnau [kg/d]

Rg_V : Rechengutanfall im Grobrechen des Abwasserstroms Vaihingen [kg/d]

Fg_{B+V} : Siebgutanfall im Feinsieb beider Abwasserströme [kg/d]

Abbildung 44: „Bilanzraum“ (KA1) des Lehr- und Forschungskläranlage Stuttgart-Büsnau: Gesamtbilanz

Überraschenderweise waren die Konzentrationen dieser drei Verbindungen im Vorfluter vor der Kläranlage höher als nach der Einleitestelle, in den jeweiligen Sedimenten lagen die Konzentrationen der Verbindungen im gleichen Größenbereich. Obwohl einer der beiden Schönungsteiche nur mit dem Abwasser des Kläranlagenablaufes gespeist wurde, waren die Konzentrationen der Alkylphenole in beiden Teichen vergleichbar. Dies ist auf den geringen Eintrag über den Kläranlagenablauf zurückzuführen, die Konzentrationen in den beiden Teichen gleichen denen, die auch in naturnahen Fließgewässern gefunden werden^[141].

Zunächst soll die mechanische Reinigungsstufe des LFKW näher betrachtet werden. Der Eintrag der Alkylphenole Butylphenol und Octylphenol erfolgte im häuslichen Abwasserstrom („Zulauf Büsnau“) im Gegensatz zum Schmutzwasser aus dem Universitätsbereich hauptsächlich über die Wasserphase, während Nonylphenole in beiden Abwasserströmen primär partikelgebunden eingetragen wurden (siehe Abbildung 45). Die unterschiedliche Phasenverteilung der Substanzen in den beiden Zulaufströmen kann durch den unterschiedlichen Partikelgehalt erklärt werden. Im Vaihinger Abwasser, in dem die Verbindungen vor allem partikelgebunden vorlagen,

war der Schwebstoffgehalt um den Faktor 4 niedriger. Das Phänomen, dass mit abnehmendem Partikelgehalt die feststoffgebundene Konzentration der untersuchten Verbindungen zunimmt, wurde auch schon bei den Untersuchungen zu Arzneimittelfunden in Kläranlagen festgestellt (siehe Kapitel 5.2). Die im Vergleich zum „Büsnauer Abwasserstrom“ erhöhte partikelgebundene Konzentration deutet zudem auf die unterschiedliche Art der Schwebstoffe in den beiden Abwasserströmen hin. Während der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigung verringert sich die Partikelgröße und gleichzeitig ändert sich die Partikelstruktur. Dies kann die Phasenverteilung der Verbindungen beeinflussen. So nahm beispielsweise der partikelgebundene Anteil der Alkylphenole im Abwasser vom Sandfang bis zur Vorklärung ab. Die Zuleitung von internem Abwasser aus den Institutsgebäuden beeinflusste den Schwebstoffgehalt und den pH-Wert des Zulaufstroms nicht, zeigte sich aber in den gemessenen Konzentrationen der Alkylphenole und im Leitfähigkeitswert als Verdünnungseffekt. Zudem verschob sich dadurch das Verhältnis von partikelgebundenem zu gelöstem Substanzeintrag hin zur wässrigen Phase.

Im Primärschlamm lagen Butylphenol und Octylphenol zu $\geq 97\%$ in der Wasserphase und damit quasisorbiert im Schlamm-Wasser-Gemisch vor, während die Nonylphenole zu 89% an Feststoffe gebunden waren. Die Phasenverteilung der Nonylphenole glich zudem der Verteilung im Ablauf der Vorklärung.

In der mechanischen Reinigung werden mit Rechen, Sieb, Sandfang und Vorklärung grobe Partikel, suspendierte Feststoffe, absetzbare Stoffe und auch bereits ein Teil der eingetragenen organischen Verbindungen entfernt. Dabei wird auch der Anteil der lipophilen synthetischen organischen Spurenstoffe entfernt, die entweder bereits partikelgebunden sind bzw. erst während der Passage an Schwebstoffe sorbieren. Da mit den Feststoffen aber immer auch ein gewisser Wasseranteil entnommen wird, der in späteren Verfahrensschritten wieder in den Klärprozess zurückgeführt wird, werden hier formal auch quasisorbiert vorliegende Substanzen mit entfernt. Im Grobrechen betrug die Eliminationsrate für Octylphenol und Nonylphenole 76% bzw. 63% . Dabei überwog die Elimination im partikelreicheren „Büsnauer Abwasserteilstrom“, während für Butylphenol nur im „Vaihinger Zulauf“ eine Elimination (54%) angegeben werden konnte (siehe Tabelle 35).

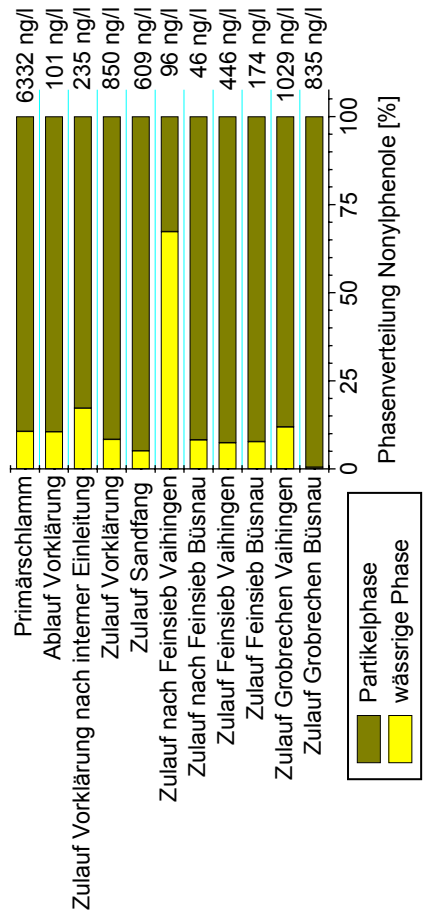
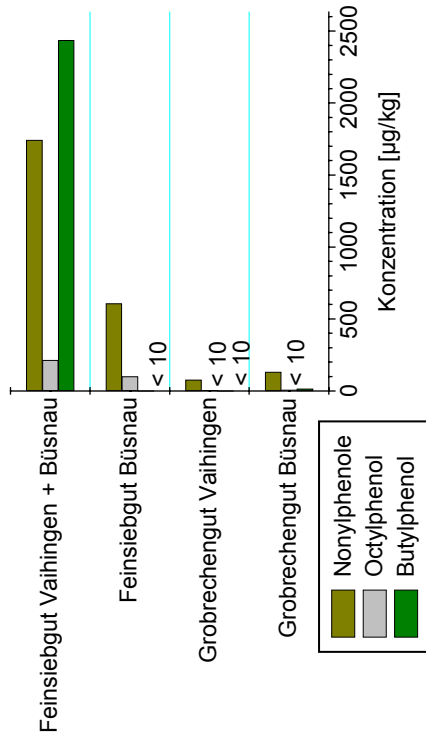
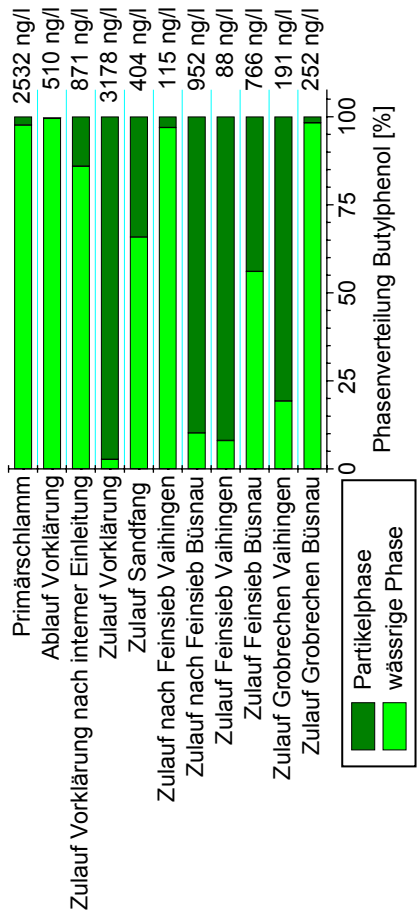
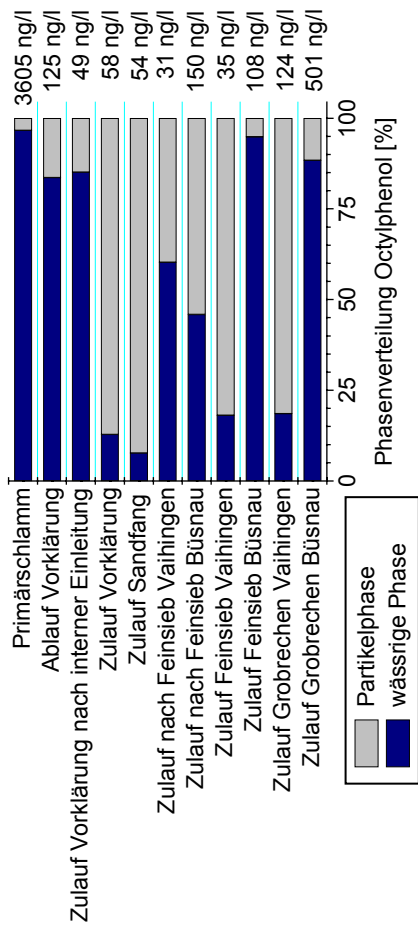


Abbildung 45: Konzentrationen und Phasenverteilung von Alkylphenolen im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe sowie in Rechengut, Siebgut und Primärschlamm

Die Konzentrationen der Verbindungen im Rechengut lagen für Butylphenol und Octylphenol in der Nähe der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg (C_{PP}), für die Nonylphenole bei 76 µg/kg (C_{PP}) bzw. 130 µg/kg (C_{PP}). Im Feinsiebgut beider Zulaufströme zusammen wurden die Verbindungen in höheren Konzentrationen (213 µg/kg - 2436 µg/kg; C_{PP}) nachgewiesen als im Rechengut. Dies könnte mit der feineren Struktur der entfernten Partikel im Feinsieb zusammenhängen. Im anschließenden Sandfang fand keine Elimination der Alkylphenole statt, da hier größtenteils körniges, mineralisches Material entfernt wird. Die Belüftung im Sandfang unterstützt die Trennung von leichteren organischen Schmutzstoffen, die suspendiert bleiben, und schwereren mineralischen Bestandteilen, die sich absetzen. Infolgedessen erhöhten sich die Konzentrationen nach dem Sandfang. Eine Strippung der Alkylphenole durch die Belüftung im Sandfang konnte also erwartungsgemäß nicht festgestellt werden. Vor dem Vorklärbecken erfolgt die Einleitung von Abwasser aus den Institutsgebäuden, dadurch verschob sich wie oben erwähnt das Verhältnis von gebundener zu gelöst vorliegender Verbindung im Abwasserstrom. Dies bedingte möglicherweise die geringe Entnahme der Verbindungen über den Primärschlamm (Tabelle 35). Auch die Phasenverteilung von Butylphenol und Octylphenol im Primärschlamm deutete darauf hin, dass diese nicht über Sorption an absetzbare Stoffe entfernt wurden. Für Butylphenol ergab sich keine Verringerung der Fracht in der mechanischen Reinigungsstufe, während nur noch 47 % der Octylphenol-Fracht bzw. 10 % der Zulauffracht der Nonylphenole mit dem „Ablauf Vorklärung“ in die biologische Stufe übergingen. Die Elimination betrug 39 % bzw. 79 %.

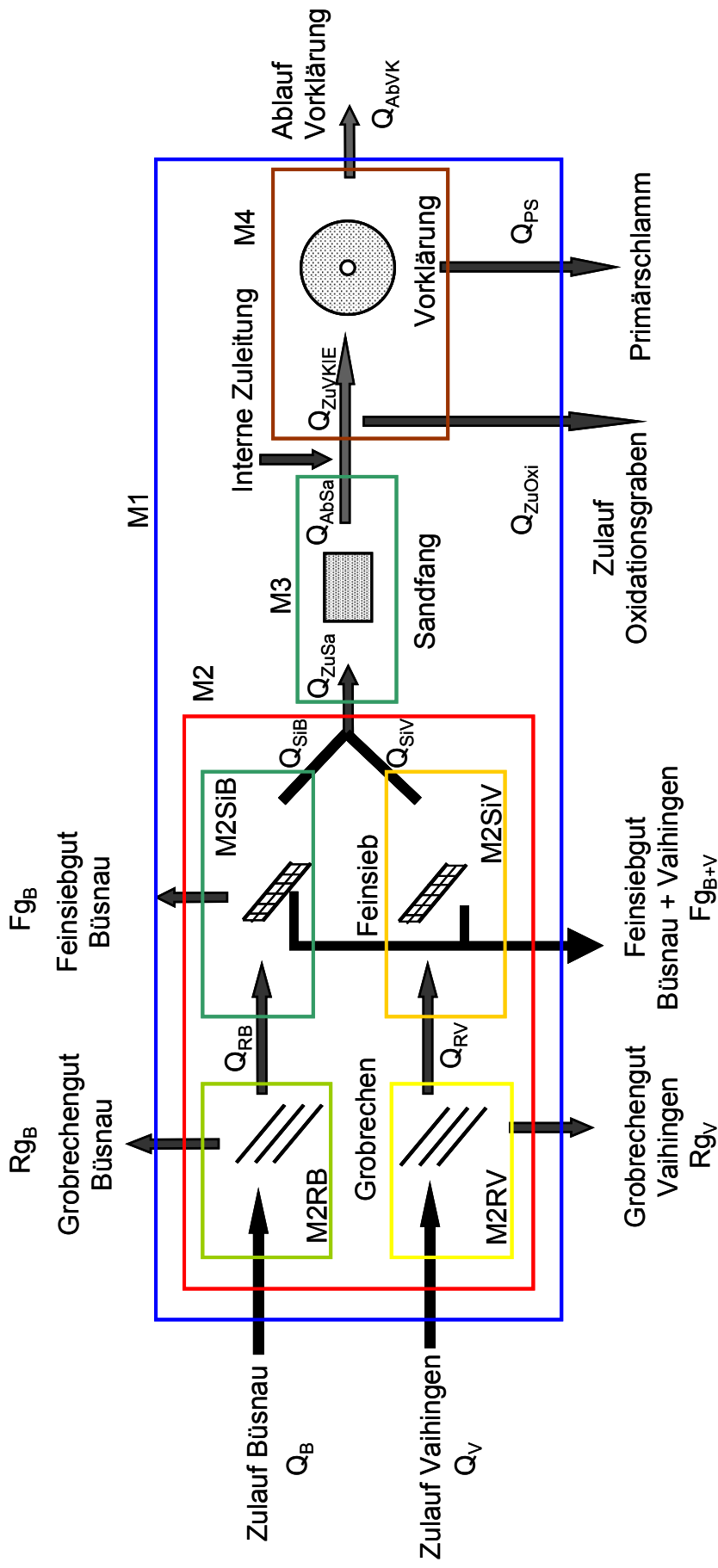


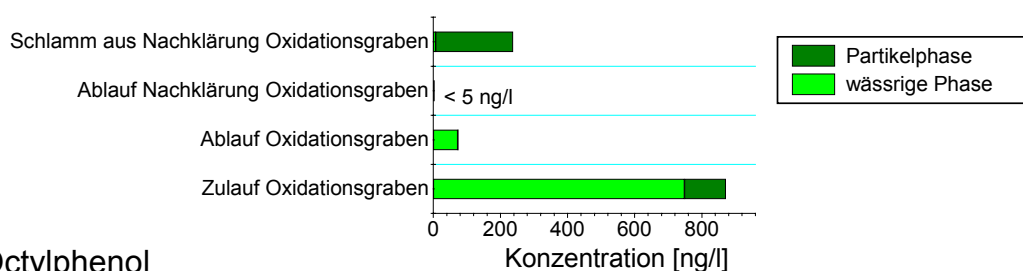
Abbildung 46: „Bilanzierungsräume“ der mechanischen Reinigungsstufe der Kläranlage Stuttgart-BÜsnau (M1: gesamte mechanische Reinigung; M2: Rechen- und Siebanlagen; M2RB: Rechen Abwasserstrom BÜsnau; M2RV: Rechen Abwasserstrom Vaihingen; M2SiB: Sieb Abwasserstrom BÜsnau; M2SiV: Sieb Abwasserstrom Vaihingen; M3: Sandfang; M4: Vorklärung)

Tabelle 35: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP)

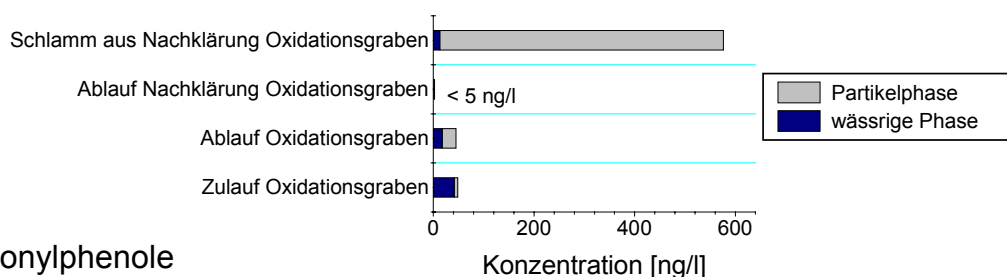
	Bilanzierungsraum M2RB				Bilanzierungsraum M2RV				Bilanzierungsraum M2SIB				Bilanzierungsraum M2SV					
	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]		
Eintrag	Q _B	163,25	324,90	541,35	Q _V	231,16	150,36	1244,12	Q _{RB}	496,43	69,92	112,58	Q _{RV}	106,09	41,85	539,89		
	Σ	163,25	324,90	541,35	Σ	231,16	150,36	1244,12	Σ	496,43	69,92	112,58	Σ	106,09	41,85	539,89		
Austrag	Q _{RB}	496,43	69,92	112,58	Q _{RV}	106,09	41,85	539,89	Q _{SIB}	616,67	97,05	29,93	Q _{SV}	139,20	37,01	116,22		
	R _{GB}	3,3 kg/d	< BG	0,43	R _{GV}	< BG	0,05	0,47	F _{GB}	< BG	1,74	10,58	F _{GB+V}	121,79	10,64	87,09		
	Σ	496,48	69,92	113,01	Σ	106,09	41,90	540,36	Σ	616,67	98,79	40,51	Σ	260,99	45,91	192,73		
Elimination		-	78 %	79 %		54 %	72 %	57 %		-	-	64 %		-	-	64 %		
	Bilanzierungsraum M2				Bilanzierungsraum M3				Bilanzierungsraum M4				Bilanzierungsraum M1					
	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BP} [mg/d]	F _{OP} [mg/d]	F _{NP} [mg/d]		
Eintrag	Q _B	163,25	324,90	541,35	Q _{ZuSa}	1857,6	749,78	99,42	1130,97	Q _{ZuVKE}	1872,6	1630,65	91,35	439,77	Q _B	648,0	163,25	324,90
	Q _V	1209,6	231,16	150,36	1244,12					-Q _{ZuOKI}	74,9	65,23	3,65	17,59	Q _V	1209,6	231,16	150,36
	Σ	394,41	475,26	1785,47	Σ	749,78	99,42	1130,97	Σ	1565,42	87,7	422,18	Σ	394,41	475,26	1785,47		
Austrag	Q _{ZuSa}	1857,6	749,78	1130,97	Q _{AuSa}	1857,6	5902,91	107,17	1578,41	Q _{AuVK}	1797,7	917,64	225,14	181,68	Q _{AuVK}	1797,7	917,64	225,14
	R _{GB}	3,3 kg/d	0,05	< BG	0,43					Q _{PS}	15,0	37,97	54,07	94,98	Q _{PS}	15,0	37,97	54,07
	R _{GV}	6,2 kg/d	< BG	0,05	0,47					R _{GB+V}	9,5 kg/d	0,05	0,05	0,90	R _{GB+V}	9,5 kg/d	0,05	0,05
	-F _{GB}	17,4 kg/d	< BG	1,74	10,58					F _{GB+V}	50,0 kg/d	121,79	10,64	87,09	F _{GB+V}	50,0 kg/d	121,79	10,64
	F _{GB+V}	50,0 kg/d	121,79	10,64	87,09					Q _{ZuOKI}	74,9	65,23	3,65	17,59	Q _{ZuOKI}	74,9	65,23	3,65
	Σ	871,62	108,37	1208,38	Σ	5902,91	107,17	1578,41	Σ	955,61	279,21	276,66	Σ	1142,68	293,55	382,24		
Elimination		-	77 %	32 %		-	-	-		39 %	-	34 %		-	38 %	79 %		

Verfahrensbedingt erhielt der Oxidationsgraben den Zulauf ohne Vorklärung, der Zulauf entsprach ca. 4 % des gesamten Kläranlagenzulaufs (75 m³/d). Butylphenol wurde zu 99 % eliminiert, im Gegensatz zu den anderen beiden Alkylphenolen trug dabei der Oxidationsgraben allein (ohne Nachklärung) den größten Teil bei. Die Gesamteliminationsrate für Octylphenol lag bei 54 %, dabei wurde im Oxidationsgraben die Fracht an Octylphenol kaum verringert (7 %). 42 % der Zulauffracht von Octylphenol zum Nachklärbecken des Oxidationsgraben fand sich im entsprechenden Schlamm wieder, wurden also durch sorptive Prozesse entfernt. Die Phasenverteilung im Schlamm der Nachklärung des Oxidationsgrabens war sowohl für Butylphenol als auch für Octylphenol im Vergleich zum Primärschlamm genau umgekehrt, während die Nonylphenole in beiden Schlämmen zu 90 % partikelgebunden vorlagen. Der Austrag der Verbindungen erfolgte für Octylphenol und die Nonylphenole zu gleichen Anteilen in gelöster und sorbierter Form, Butylphenol wurde hauptsächlich gelöst ausgetragen.

Butylphenol



Octylphenol



Nonylphenole

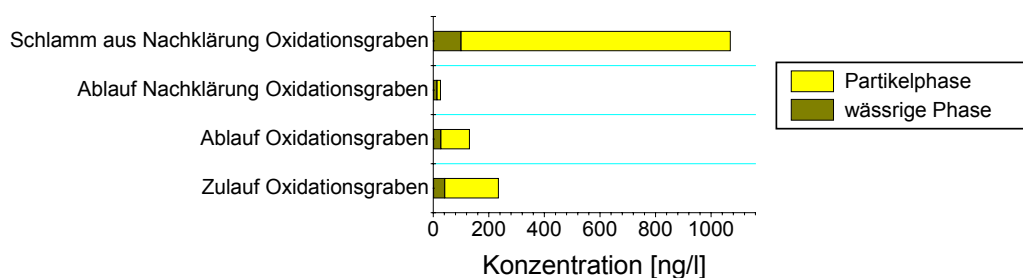


Abbildung 47: Konzentrationen und Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Schlamm aus der Nachklärung

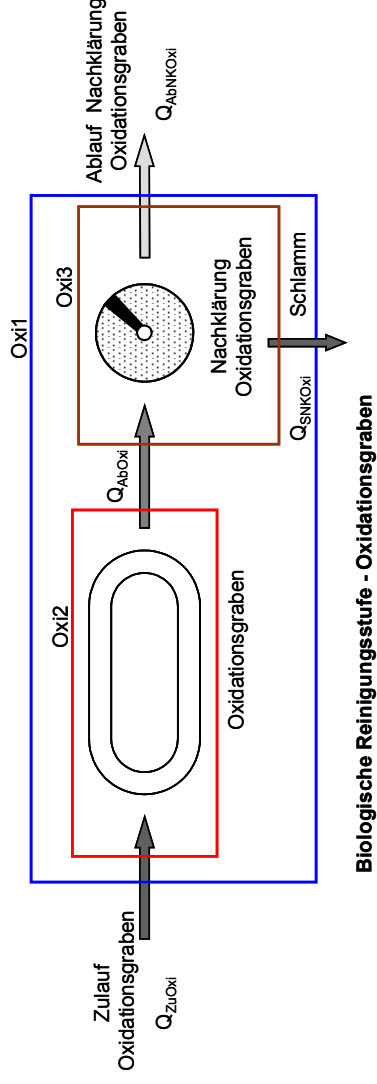


Abbildung 48: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (Oxi1: Gesamtverfahren; Oxi2: Oxidationsgraben; Oxi3: Nachklärung Oxidationsgraben)

Tabelle 36: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP)

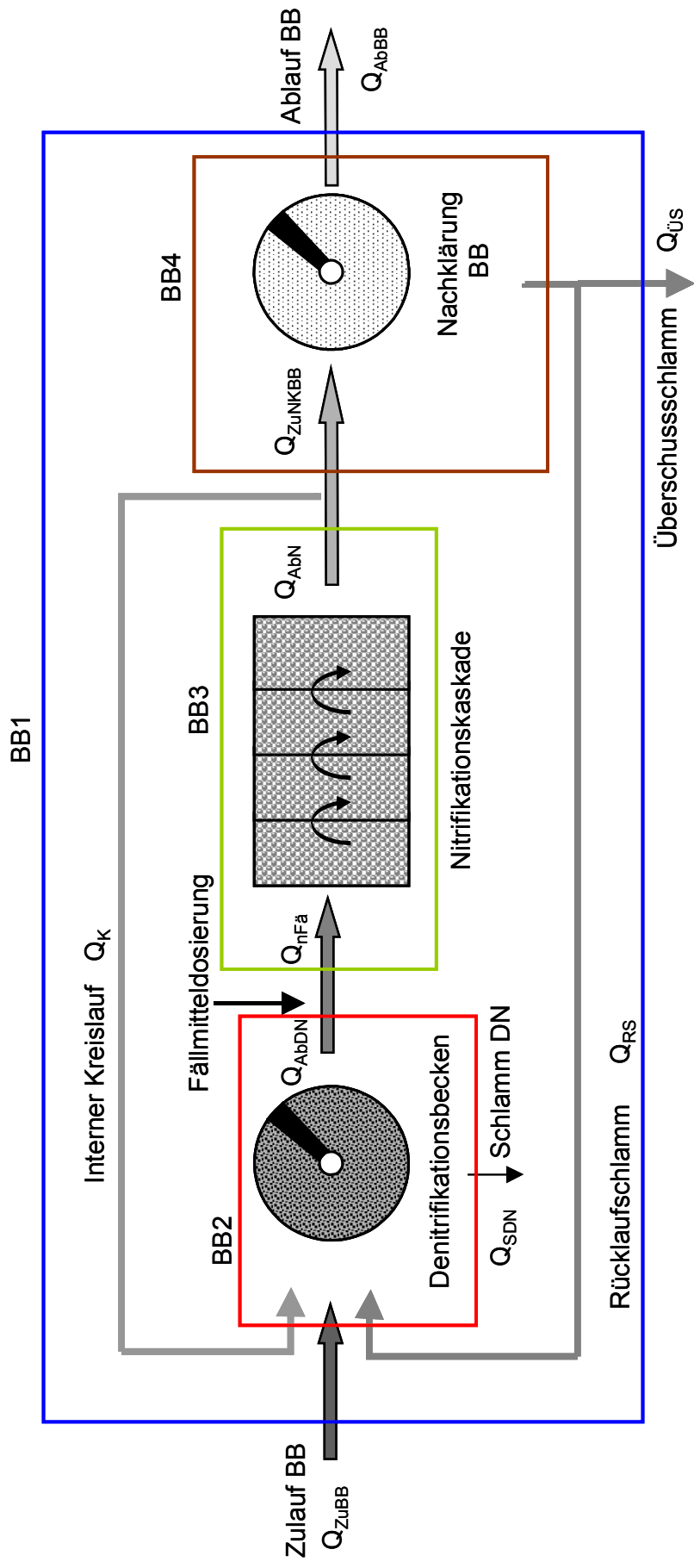
Bilanzierungsraum Oxi1						Bilanzierungsraum Oxi2						Bilanzierungsraum Oxi3					
	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}		Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}		Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}			
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]			
Eintrag	Q _{ZuOxi}	65,23	3,65	17,59	Q _{ZuOxi}	74,9	65,23	3,65	17,59	Q _{AbOxi}	74,9	5,65	3,40	9,80			
	Σ	65,23	3,65	17,59	Σ	65,23	65,23	3,65	17,59	Σ	74,9	5,65	3,40	9,80			
Austrag	Q _{AbNKoxi}	0,21	0,25	1,96	Q _{AbOxi}	74,9	5,65	3,40	9,80	Q _{AbNKoxi}	74,9	0,21	0,25	1,96			
	Q _{SNKoxi}	0,59	1,44	2,67						Q _{SNKoxi}	2,5	0,59	1,44	2,67			
	Σ	0,80	1,69	4,63	Σ	5,65	5,65	3,40	9,80	Σ	2,5	0,80	1,69	4,63			
Elimination		99 %	54 %	74 %		91 %	91 %	7 %	44 %		86 %	50 %	50 %	53 %			

Nonylphenole wurden insgesamt zu 74 % im Oxidationsgraben entfernt, nahezu die Hälfte wurde davon im Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi2) eliminiert. 15 % der eingetragenen Nonylphenole wurden mit dem Klärschlamm dem System entzogen. Ob aufgrund der Belüftung im Oxidationsgraben eine teilweise Strippung auftrat, konnte nicht geklärt werden, ist aber eher unwahrscheinlich. Allgemein ist davon auszugehen, dass die langen Aufenthaltszeiten im Oxidationsgraben den mikrobiologischen Abbau der Nonylphenole begünstigen. Die Konzentrationen im Ablauf der Nachklärung des Oxidationsgrabens betragen für Butylphenol und Octylphenol $< 5 \text{ ng/l}$ (c_{Ges}), Nonylphenole wurden mit einer Konzentration von 26 ng/l (c_{Ges}) nachgewiesen.

Die Elimination der Alkylphenole im konventionellen Belebungsverfahren, das im Vergleich zum Oxidationsgraben vorgeklärtes Abwasser erhielt und zudem eine kürzere hydraulische Verweilzeit aufwies, lag für Octyl- und Butylphenol bei 99 %, während die Nonylphenole nur zu 61 % eliminiert wurden. Wegen der für die Denitrifikation erforderlichen internen Rezirkulation wird nitrathaltiger belebter Schlamm aus dem Nitrifikationsbecken mit dem zufließenden Abwasser zum Denitrifikationsbecken und dem Rücklaufschlamm aus der Nachklärung des Belebungsverfahrens gemischt. Im Denitrifikationsbecken (Bilanzierungsraum BB2, Abbildung 49) wurde Butylphenol zu 87 % entfernt, Octylphenol zu 99 %, während die Konzentration der Nonylphenole im Ablauf des Denitrifikationsbeckens auf 613 ng/l (c_{Ges}) anstieg. Dies deutet auf die Neubildung von Nonylphenolen aus Nonylphenoethoxylaten im unbelüfteten Denitrifikationsbecken hin. Im Schlamm aus dem Denitrifikationsbecken wurden mit einer Konzentration von 689 ng/l (c_{Ges}) Nonylphenole bestimmt. Im Zulauf zur Nitrifikationskaskade erfolgte eine Simultanfällung mit Natriumaluminat (Teilstrom). Der erfassbare Schwebstoffgehalt stieg dabei um 24 % an. Gleichzeitig erhöhten sich die Gesamtkonzentrationen der Alkylphenole mit Ausnahme von Octylphenol. Die Fracht an Octylphenol verringerte sich durch die Fällung um 23 %. Durch die Fällung änderte sich die Phasenverteilung, wobei Nonylphenole und Butylphenol stärker an Partikel banden, während sich bei Octylphenol das Verhältnis in Richtung Wasserphase verschob. In der anschließenden Nitrifikationskaskade kam es zu einem Rückgang der Konzentration an Nonylphenolen um 49 %. Aus Abbildung 50 ist sehr schön ersichtlich, dass die Konzentrationen der Verbindungen in den einzelnen Becken der Kaskade nahezu

konstant blieben, ähnlich wie auch der Schwebstoffgehalt. 6 % der Fracht an Nonylphenolen wurden im ersten Becken der Nitrifikationskaskade entfernt, im zweiten Becken 9 % und im dritten Becken 1 %, die wesentliche Reduktion erfolgte erst im letzten Becken (33 %).

Im Nachklärbecken fand eine weitere Elimination der Alkylphenole Butylphenol und Octylphenol statt (siehe Tabelle 37, Bilanzierungsraum BB4), während bei den Nonylphenolen die ins Nachklärbecken eingetragene Fracht geringer war als der über den „Ablauf Nachklärung“, Rücklaufschlamm und Überschussschlamm stattfindende Austrag. Im Ablauf der gesamten Belebungsstufe lag die Butylphenolkonzentration bei 6 ng/l (c_{WP}) und die der Nonylphenole bei 25 ng/l (c_{WP}), während die Konzentration von Octylphenol < 5 ng/l (c_{WP}) betrug. Der Anteil der Verbindungen, der über den Überschussschlamm ausgetragen wurde, war sehr gering. Der Rücklaufschlamm trug bei Butylphenol und Octylphenol ebenfalls einen geringen Anteil bei, so dass bei diesen beiden Verbindungen im Gegensatz zu den Nonylphenolen von einem in der Nachklärung stattfindenden mikrobiellen Abbau auszugehen ist. Würde man den Teilstrom „Rücklaufschlamm“ bei der Beurteilung der Eliminationseffizienz des Nachklärbeckens außer Acht lassen, so ergäbe sich für die Nonylphenole eine Eliminationsrate von 96 %. So könnte dann fälschlicherweise auf einen möglichen Abbau der Verbindungen geschlossen werden. Tatsächlich kam die Elimination aber nur durch die Rückführung der am Schlamm adsorbierten Substanz zustande. Dies verdeutlicht die Bedeutung der detaillierten Untersuchung von Teilströmen bei der Beurteilung der Eliminationseffizienz einzelner Abwasserprozesse, insbesondere beim Belebungsverfahren, bei dem z.T. hohe Rücklaufverhältnisse und Rückführungsraten auftreten.



Biologische Reinigungsstufe – Belebtschlammverfahren (BB)

Abbildung 49: „Bilanzierungsräume“ des Belebungsverfahrens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (BB1: Gesamtverfahren; BB2: Denitrifikationsbecken; BB3: Nitrifikationskaskade; BB4: Nachklärung Belebungsverfahren)

Tabelle 37: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP)

Bilanzierungsraum BB2							Bilanzierungsraum BB3						
	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}		Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q _{ZUBB}	1629,1	831,61	204,03	164,65	Q _{nFa}	8823,4	1130,72	483,24	6914,78			
	Q _K	4887,4	4349,81	39881,81	1958,47								
	Q _{RS}	2306,9	163,93	180,03	2464,09								
	Σ	5345,35	40265,87	4587,21	Σ	1130,72	483,24	6914,78					
Austrag	Q _{AbDN}	8823,4	670,05	545,45	5411,53	Q _{AbN}	8823,4	7852,85	71999,96	3535,70			
	Q _{SDN*}	290,0	3,63	10,49	199,70								
	Σ	673,68	555,94	5611,23	Σ	7852,85	71999,96	3535,70					
Elimination		87 %	99 %	–	–	–	–	49 %					
Bilanzierungsraum BB4							Bilanzierungsraum BB1						
	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}		Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q _{ZUNKBB}	3936,0	3503,04	32118,15	1577,22	Q _{ZUBB}	1629,1	831,61	204,03	164,65			
	Σ	3503,04	32118,15	1577,22	Σ	831,61	204,03	164,65					
Austrag	Q _{US}	22,5	1,60	1,76	24,03	Q _{ABB}	1629,1	9,95	< BG	40,94			
	Q _{RS}	2306,9	163,93	180,03	2464,09	Q _{US}	22,5	1,60	1,76	24,03			
	Q _{ABB}	1629,1	9,95	< BG	40,94								
	Σ	175,48	181,79	2529,06	Σ	11,55	1,76	64,97					
Elimination		95 %	99 %	–	–	99 %	99 %	61 %					

* im System verbleibend

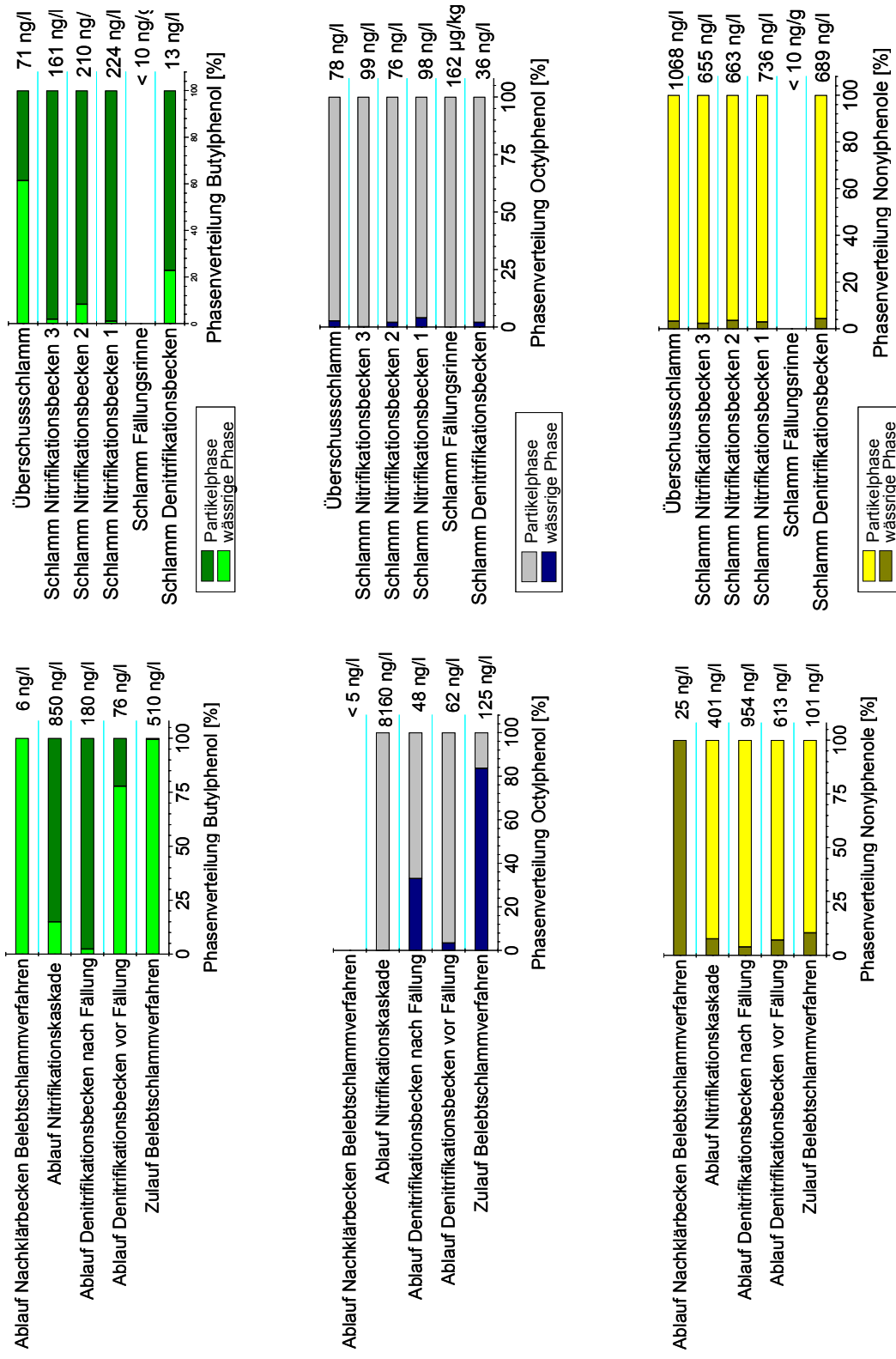
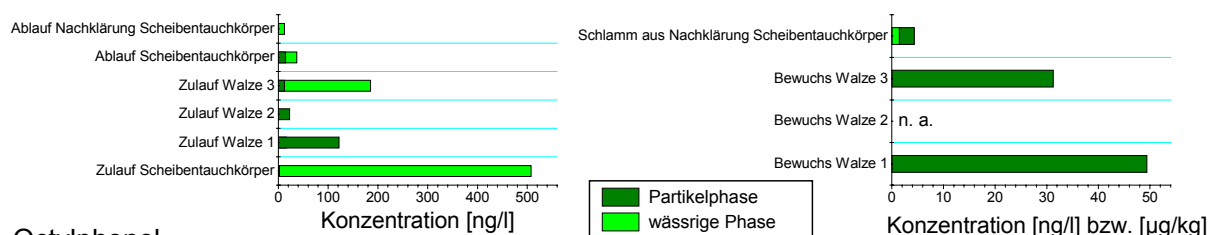


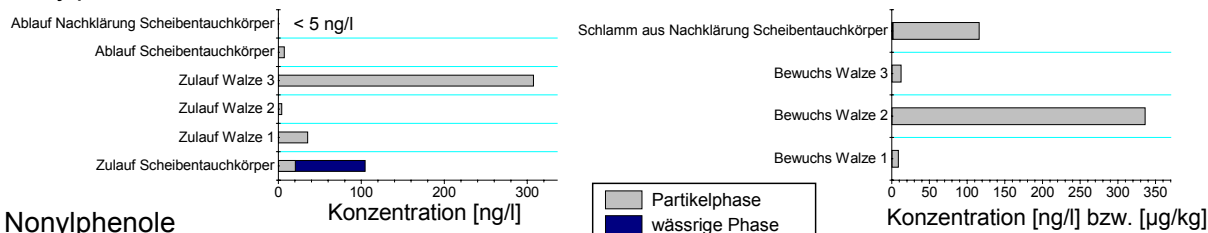
Abbildung 50: Konzentrationen und Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser der Zu- und Abläufe der einzelnen Prozessschritte des Belebungsverfahrens sowie in den Prozessschlamm

Im folgenden wird auf die Eliminationsleistung des Scheibentauchkörpers der Kläranlage Stuttgart-Büsnau eingegangen, der als Festbettverfahren eine andere Zusammensetzung der Mikroorganismenbiozönose aufweist als das Belebungsverfahren. Die Gesamtelimination in der Scheibentauchkörperanlage betrug für Butylphenol 91 %, für Octylphenol 98 % und für die Nonylphenole 95 %, wobei die Nachklärung einen geringeren Anteil an der Gesamtelimination hatte. Die Konzentrationen im Ablauf lagen zwischen < 5 ng/l (Octylphenol; c_{WP}) und 14 ng/l (Nonylphenole; c_{WP}).

Butylphenol



Octylphenol



Nonylphenole

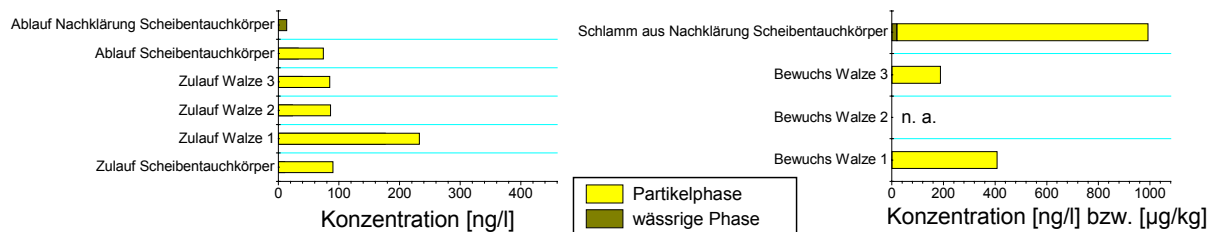
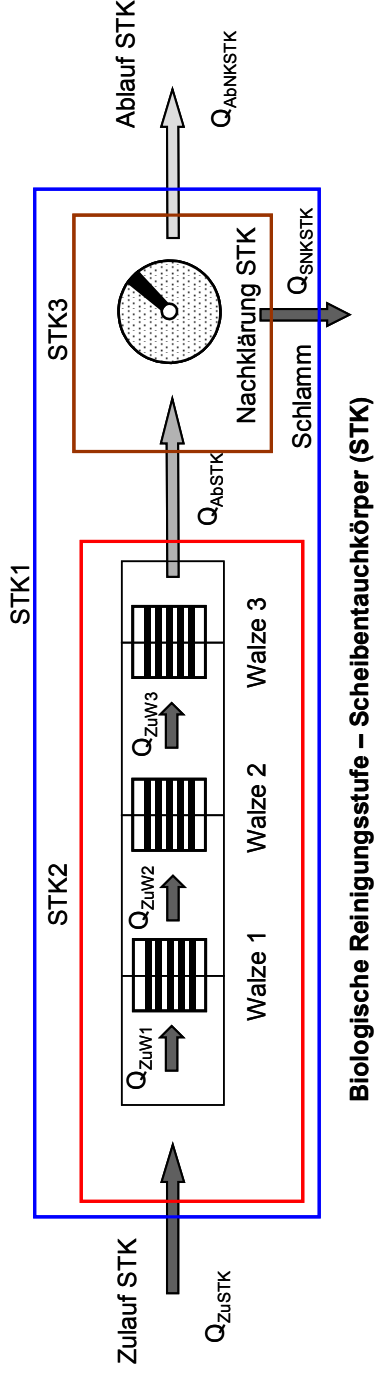


Abbildung 51: Konzentrationen und Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser der Zu- und Abläufe der Scheibentauchkörperanlage sowie in den Prozessschlamm

Betrachtet man die Elimination in der Scheibentauchkörperanlage detaillierter, so stellt man fest, dass im Bilanzierungsraum STK2, der zur Einzelbilanzierung des Scheibentauchkörpers definiert wurde, die Butylphenol-Fracht um 62 % abnahm und die der anderen beiden Alkylphenole um > 74 %. Mit Ausnahme von Octylphenol wurde im Bewuchs der Walze 1 die jeweils höchste Alkylphenolkonzentration bestimmt. Die Erhöhung der Octylphenolkonzentration im Zulauf zur dritten Walze ging mit einer Erhöhung des Schwebstoffgehalts und gleichzeitig einer nahezu

100 %igen Bindung der Substanz an die Partikel einher. Zudem wurde im Bewuchs der vorgelagerten Walze 2 die höchste Octylphenolkonzentration von 336 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}) bestimmt. Dies bedingte möglicherweise die Erhöhung der Fracht an Octylphenol im Zulauf zur letzten Walze. Betrachtet man die Phasenverteilung der Alkylphenole in den Zuläufen zu den einzelnen Kaskaden der Scheibentauchkörperanlage, so lagen die Nonylphenole zu 21 % – 43 % gelöst vor. Die größte Änderung in der Phasenverteilung wies Butylphenol auf; während es im Zulauf zu den ersten beiden Walzen nur zu einem geringen Bruchteil in der wässrigen Phase vorlag, erfolgte nahezu der gesamte Transport zur dritten Walze in gelöster Form (94 %). Auch in die Nachklärung des Scheibentauchkörpers wurde Butylphenol zu 72 % gelöst eingetragen, während die Nonylphenole zu 70 % und Octylphenol mit 95 % hauptsächlich partikelgebunden vorlagen. 9 % der im Zulauf zum Nachklärbecken vorhandenen Octylphenol-Fracht wurden über den Schlamm abgezogen und nur 5 % der Fracht an Nonylphenolen. Die Eliminationsraten in der Nachklärung nahmen entsprechend der Lipophilie der Verbindungen von Octylphenol mit 91 % über Nonylphenole (82 %) bis zum Butylphenol (76 %) ab.



Biologische Reinigungsstufe – Scheibentauchkörper (STK)

Abbildung 52: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (STK1: Gesamtverfahren; STK2: Scheibentauchkörper; STK3: Nachklärung Scheibentauchkörper)

Tabelle 38: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP)

		Bilanzierungsraum STK1					Bilanzierungsraum STK2					Bilanzierungsraum STK3					
		Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}	Q	F _{BP}	F _{OP}	F _{NP}
		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q_{ZuSTK}	168,5	23,35	6,09	69,02	Q_{ZuSTK}	168,5	23,35	6,09	69,02	Q_{AbSTK}	168,5	8,77	1,29	18,12		
	Σ		23,35	6,09	69,02	Σ	23,35	6,09	69,02	Σ	8,77	1,29	18,12				
Austrag	$Q_{AbNKSTK}$	168,5	2,14	< BG	2,39	Q_{AbSTK}	168,5	8,77	1,29	18,12	$Q_{AbNKSTK}$	168,5	2,14	< BG	0,11	0,11	0,95
	Q_{SNKSTK}	11,39 kg/d	< BG	0,11	0,95						Q_{SNKSTK}	11,39 kg/d	< BG	0,11	0,11	0,11	3,34
	Σ		2,14	0,11	3,34	Σ	8,77	1,29	18,12	Σ	2,14	0,11	3,34				
Elimination			91 %	98 %	95 %		62 %	79 %	74 %		76 %	91 %	82 %				

Der Faulschlamm der Kläranlage Stuttgart-Büsnau setzt sich anteilmäßig aus dem in der Vorklärung anfallenden Primärschlamm (ca. 15 m³/d) und dem im Nachklärbecken der biologischen Reinigungsstufen abgezogenen Überschussschlamm (Oxidationsgraben: 2,5 m³/d; Belebungsverfahren: 22,5 m³/d; Scheibentauchkörperanlage: 11,39 kg/d) zusammen.

Butylphenol wies mit 198 µg/kg (c_{Ges}) die geringste Konzentration der Alkylphenole im Faulschlamm auf, gefolgt von den Nonylphenolen mit 2348 µg/kg (c_{Ges}) und Octylphenol mit 3661 µg/kg (c_{Ges}). Bezieht man die über den Faulschlamm ausgetragene Fracht (Q_{FS}) direkt auf die in den Faulturm eingetragene Fracht ($Q_{\text{PS}} + Q_{\text{ÜS}} + Q_{\text{SNKOxi}} + Q_{\text{SNKSTK}}$), ergeben sich beispielsweise für die Nonylphenole Werte > 1 . Dies wird in der Literatur durch die Neubildung der Nonylphenole aus Nonylphenoethoxylaten unter den im Faulprozess herrschenden anaeroben Bedingungen erklärt^[49, 175, 176]. Die beobachtete Konzentrationssteigerung in den anaerob stabilisierten Schlämmen muss aber nicht notwendigerweise durch eine Neubildung verursacht sein. Der zur Bilanzierung herangezogene Faulschlamm spiegelt alle Ein- und Austräge sowie mögliche Abbaureaktionen wider, die während der Aufenthaltszeit des Rohschlammes im Faulturm auftreten. Der Austrag über den Faulschlamm kann nicht direkt auf den am selben Tag eingetragenen Rohschlamm bezogen werden, wenn man Aussagen über Neubildung oder Abbau der Verbindungen treffen will, hier ist unbedingt die Aufenthaltszeit des Schlammes zu berücksichtigen. Stellt man die Überlegung an, dass eine beliebige Substanz mit einer konstanten Fracht jeden Tag über den Rohschlamm in den Faulbehälter eingetragen wird, dort teilweise abgebaut und ein Teil über den Faulschlammabzug entnommen wird, dann kann es auch dann zu einer Konzentrationserhöhung kommen, wenn der Austrag, der über Abbau und Faulschlammabzug erfolgt, kleiner ist als die täglich eingetragene neue Fracht. Ausgehend von dieser Überlegung wurde für die Berechnung der Elimination einer Substanz während der anaeroben Faulung, die in Abbildung 53 angegebene Formel verwendet. Es wurden dabei folgende Annahmen getroffen: es findet ein konstanter Eintrag der Verbindungen in den Faulturm statt, die Eliminationsrate ändert sich während der Aufenthaltszeit des Schlammes im Faulbehälter nicht (gleichbleibende Elimination) und es findet ein konstanter Austrag der Verbindung über den täglichen Abzug des Faulschlammes statt. Die Abbaurate $100 - q$ wird iterativ ermittelt. Sicherlich erfasst man auch mit dieser Formel nicht genau die tatsächlichen Verhältnisse, die während der anaeroben Schlamm-

stabilisierung auftreten. Es können aber unter den gegebenen Einschränkungen Aussagen darüber gemacht werden, ob ein Anstieg in der mit dem Faulschlamm ausgetragenen Fracht auf eine Neubildung der Substanz zurückzuführen ist oder aufgrund der Tatsache zustande kommt, dass die Summe aus verbleibender Substanzmenge (aufgrund von partiellem Abbau), der täglich zugeleiteten Fracht und der täglichen teilweisen Entnahme der Verbindung während der Verweilzeit im Faulturm größer ist als der Austrag über den Faulschlamm. Setzt man für Q_{FS} bzw. Q_0 zudem Mittelwerte aus einem längeren Beobachtungszeitraum ein, verbessert sich die mit der Berechnung der Eliminationsrate getroffene Annäherung an den tatsächlichen Prozess qualitativ.

Wendet man nun die in Abbildung 53 dargestellte Formel für die Berechnung der Eliminationsraten der Alkylphenole an, so ergab sich für Butylphenol eine Elimination von 49 % im Vergleich zu 6 % bei einfacher Bilanzierung. Die Octylphenol-Fracht verringerte sich während des Faulprozesses um 7 %, die der Nonylphenole um 20 %.

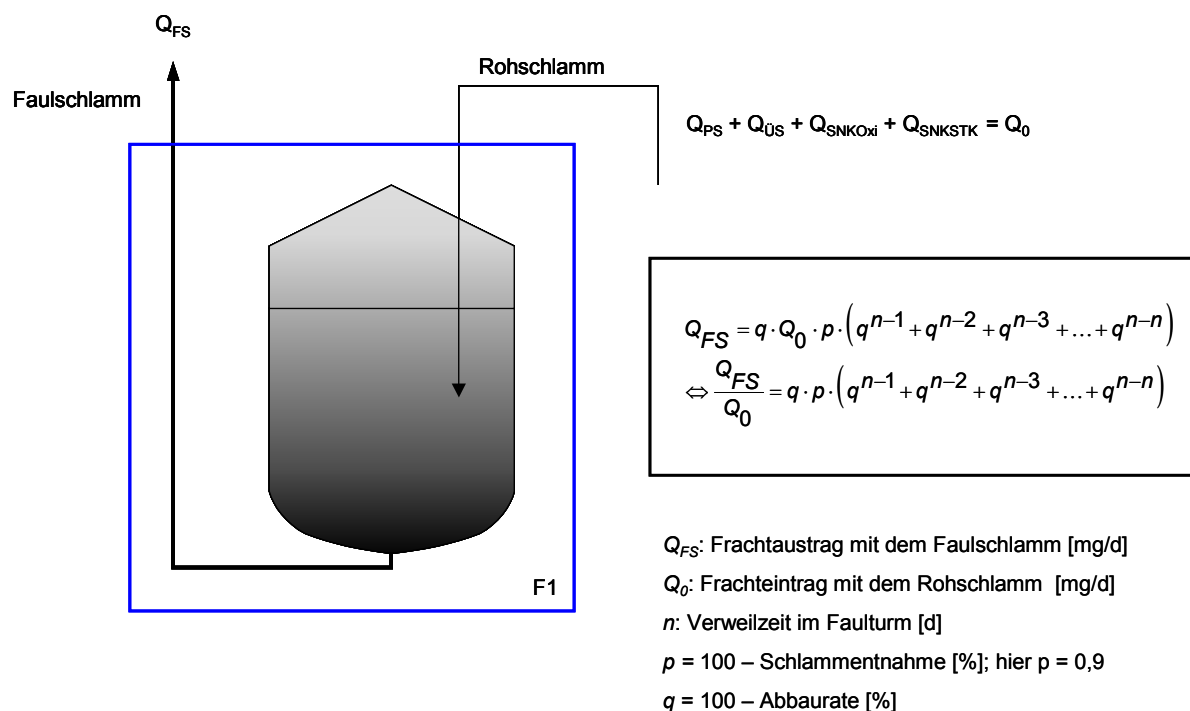


Abbildung 53: „Bilanzierungsraum“ der anaeroben Schlammstabilisierung (F1) und Berechnungsformel für die Elimination von Substanzen während dieses Prozesses

Das allen drei biologischen Reinigungsstufen nachgeschaltete Mikrosieb trug zu keinem weiteren wesentlichen Konzentrationsrückgang der Alkylphenole bei. Zwischen den einzelnen biologischen Stufen ließen sich nur geringfügige Unterschiede in den Eliminationsleistungen für die Alkylphenole feststellen. Unter den drei biologischen Verfahren wies der Oxidationsgraben für Octylphenol die geringste Eliminationsrate auf, während die Nonylphenole am schlechtesten im Belebungsverfahren eliminiert wurden und Butylphenol im Scheibentauchkörper die geringste Elimination hatte. Für Butylphenol fand die Hauptelimination in der biologischen Stufe statt, während bei den anderen beiden Alkylphenolen die Eliminationsleistung der mechanischen Reinigungsstufe nicht zu vernachlässigen war. Die geringen Konzentrationen im Ablauf des LFKW sollten aber nicht über die durch die Einleitung des Abwassers in den Vorfluter ausgehende Belastung des Fließgewässers hinwegtäuschen, für die die Frachten entscheidender sind. All diese Verbindungen sind estrogen aktiv und beeinflussen möglicherweise aquatische Organismen.

5.5.1.2 Verhalten der phenolischen Verbindungen Bisphenol A und Triclosan

Im Gegensatz zu den im vorangegangenen Kapitel behandelten Alkylphenolen handelt es sich bei Triclosan und Bisphenol A um nicht planare Verbindungen mit zwei Benzolringen, die keinen ausgeprägten amphiphilen Charakter aufweisen. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen ist zu erwarten, dass diese Verbindungen im Gegensatz zu Alkylphenolen andere Affinitäten zu Partikeln aufweisen. Zudem hat der pH-Wert einen größeren Einfluss auf die Phasenverteilung. Triclosan hat einen höheren Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten als Bisphenol A, ist also lipophiler.

Bisphenol A wurde im Abwasserteilstrom aus dem Universitätsbereich Vaihingen in etwas höherer Konzentration (343 ng/l; c_{Ges}) gemessen als im „häuslichen“ Abwasserteilstrom (201 ng/l; c_{Ges}). Der Eintrag von Bisphenol A über den von der Zusammensetzung her mit industriellem Abwasser vergleichbaren Zulauf des Abwassers von der Universität erfolgte mit 78 % hauptsächlich partikelgebunden, während im Bünauer Abwasser das Verhältnis von partikelgebundener zu gelöst vorliegender Verbindung genau umgekehrt war. Das Desinfektionsmittel Triclosan wurde in einer vierfach höheren Konzentration (1053 ng/l; c_{Ges}) im häuslichen Abwasser detektiert, was aufgrund seines Anwendungsbereiches (siehe Kapitel 3.1.2) nicht weiter verwunderlich ist.

Die Konzentration von Bisphenol A im Kläranlagenablauf lag mit 89 ng/l (c_{WP}) im Bereich der in der Literatur angeführten Daten (siehe Kapitel 3.1.3.2). Führt man eine reine Zulauf/Ablauf-Bilanzierung durch, beträgt die Gesamtelimination von Bisphenol A im LFKW 69 %. Die 96 %ige Elimination des Desinfektionsmittels Triclosan führt zu einer Ablaufkonzentration von knapp 20 ng/l (c_{WP}). Berücksichtigt man alle Austräge aus dem Gesamtsystem „Kläranlage“, ergibt sich für Triclosan eine Entfernung von 89 % während des Klärprozesses, dagegen sind die ausgetragenen Frachten bei Bisphenol A höher als der Eintrag.

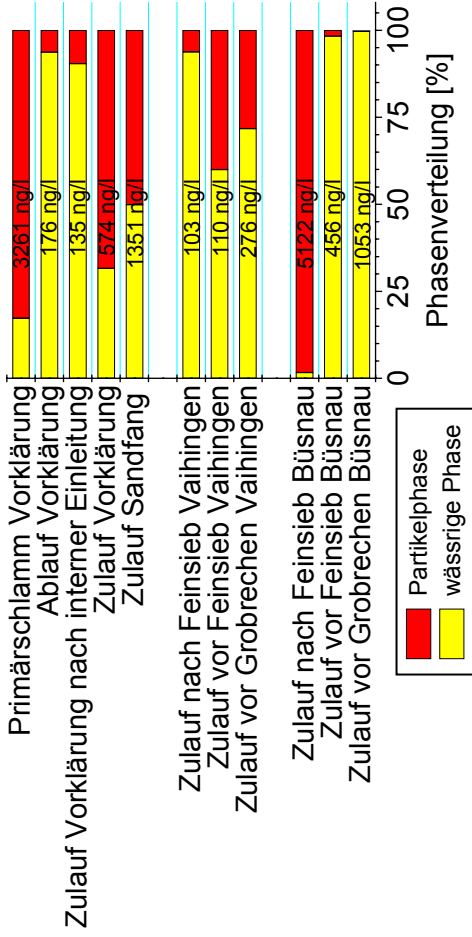
Vor der Einleitung des gereinigten Abwassers in den Vorfluter erfolgt auf der Kläranlage Stuttgart-Büsnau eine weitere Partikelabtrennung im Mikrosieb. Hier wurden nochmals 7 % der Bisphenol A-Fracht entnommen, die Triclosan-Fracht verringerte sich in diesem Behandlungsschritt nicht. Wie schon bei den Alkylphenolen waren die Konzentrationen beider Verbindungen im Fließgewässer vor der Kläranlage höher als nach der Abwassereinleitung. Die im Sediment detektierten Triclosankonzentrationen waren vor und nach der Abwassereinleitung gleich, während für Bisphenol A ein höherer Wert nach der Einleitestelle festgestellt wurde. Die in den beiden Schönungsteichen gemessenen Konzentrationen unterschieden sich nicht; für Triclosan wurde mit 3 ng/l (c_{WP}) bzw. 4 ng/l (c_{WP}) die gleiche Konzentration bestimmt wie im Bach vor der Kläranlage. Die Befunde von Bisphenol A lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l (c_{WP}).

Die Phasenverteilung der beiden phenolischen Verbindungen Triclosan und Bisphenol A in den Abwässern der mechanischen Reinigungsstufe (siehe Abbildung 54), zeigt, dass wie schon bei den Alkylphenolen der Anteil der partikelgebunden vorliegenden Verbindung im Abwasser aus dem Universitätsbereich höher war als im häuslichen Abwasser von Stuttgart-Büsnau. Unterschiede in der Phasenverteilung der Verbindungen in den beiden Abwasserströmen lassen sich ohne weiteres durch die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Abwässer, die sich beispielsweise in der Art der Abwasserinhaltsstoffe und dem Partikelgehalt äußert, erklären. Betrachtet man die Phasenverteilung im Abwasserstrang Vaihingen vom „Zulauf Grobrechen“ bis zum „Ablauf Feinsieb“, in dessen Verlauf sich Art und Größe der Partikel ändern und der Partikelgehalt ansteigt, so nahm der partikelgebundene Anteil von Bisphenol A ab. Auch bei Triclosan war nach dem „Feinsieb Vaihingen“ der Hauptanteil in der Wasserphase vorhanden. Im Abwasserteilstrom

Büsnau nahm für beide Verbindungen der partikelgebundene Anteil nach Passage von Rechen und Feinsieb sehr stark zu. Nach dem „Feinsieb Büsnau“ waren über 97 % an die Partikelphase gebunden. Dies ist, neben Art und Größe der Partikel, auf den erhöhten Schwebstoffgehalt (Steigerung um Faktor 2) zurückzuführen. Die interne Zuleitung von Abwasser aus den angeschlossenen Institutsgebäuden führte, wie schon bei den Alkylphenolen beobachtet, zu einer Verschiebung der Phasenverteilung der Verbindungen hin zur wässrigen Phase. Die Fracht an Bisphenol A erhöhte sich, was auf das zugeleitete Abwasser aus den Laboratorien zurückgeführt werden kann. Im Grobrechengut wurde Triclosan mit 13 µg/kg (Büsnau; C_{PP}) bzw. 12 µg/kg (Vaihingen; C_{PP}) detektiert, Bisphenol A mit 79 µg/kg (C_{PP}) bzw. 61 µg/kg (C_{PP}). Im gemeinsamen Feinsiebgut beider Abwasserteilströme wurde ein Triclosangehalt von 940 µg/kg (C_{PP}) bestimmt, während Bisphenol A nur im Feinsiebgut aus dem Büsnauer Abwasserteilstrom detektiert wurde. Die Phasenverteilung der beiden Substanzen im Primärschlamm zeigt, dass diese Substanzen aufgrund ihrer Tendenz zur Sorption an Partikel im Schlamm-Wasser-Gemisch vorhanden sind und nicht durch die Wasserphase in dieses eingetragen wurden. Der pH-Wert des Primärschlammes von 6,2 begünstigt die Adsorption der beiden phenolischen Verbindungen an die Partikel (Triclosan: pK_S 7,8; Bisphenol A: pK_S 9,73). Die Phasenverteilung der Substanzen in den Abwässern der mechanischen Reinigungsstufe lässt sich nicht mit Hilfe ihres Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$ -Wert) bzw. ihres Adsorptionskoeffizienten K_{OC} erklären; aufgrund dieser Werte müsste eigentlich Triclosan ($\log K_{OW}$: 4,2 – 4,8; K_{OC} : 13500 (pH 8)) eine höhere Affinität zu Partikeln aufweisen. Hier ist offensichtlich der Einfluss anderer Faktoren, wie z.B. Partikelgröße, bedeutender für die Phasenverteilung der Verbindungen.

In der mechanischen Reinigungsstufe wurden bereits 59 % der eingetragenen Triclosan-Fracht entfernt. Die Eliminationsrate für Bisphenol A lag bei 11 %. In den Grobrechen reduzierte sich die Fracht der beiden phenolischen Verbindungen um 58 % (Triclosan) bzw. 63 % (Bisphenol A). Unterschiede in der Substanzentnahme über das Grobrechengut in den beiden Abwasserteilströmen sind auf den erhöhten partikelgebundenen Frachtanteil im „Vaihinger Abwasserstrom“, also auf die unterschiedliche Phasenverteilung der Verbindungen im Zulauf zum jeweiligen Grobrechen zurückzuführen. Die nach dem Feinsieb erhöhte Fracht beider Verbindungen

Triclosan



Bisphenol A

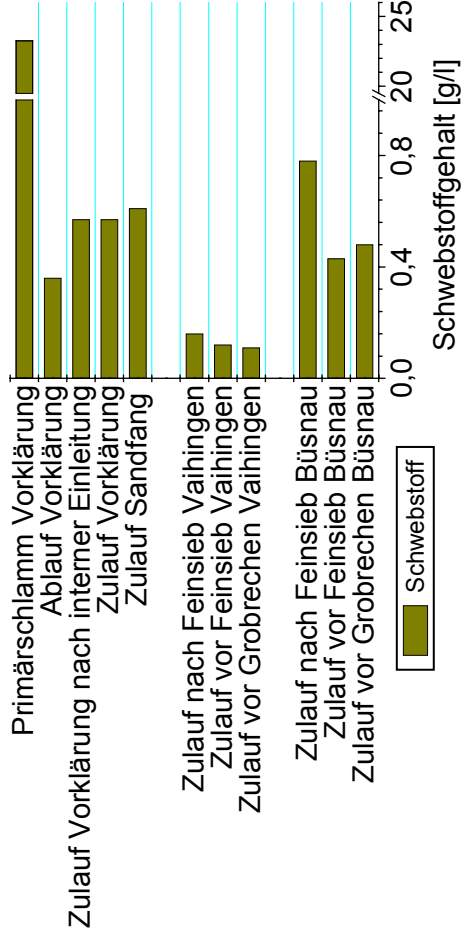
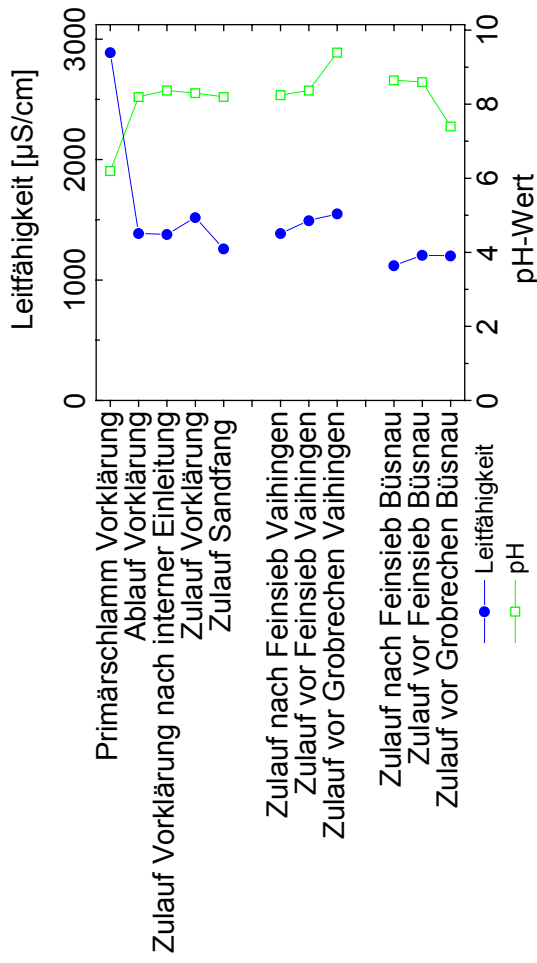
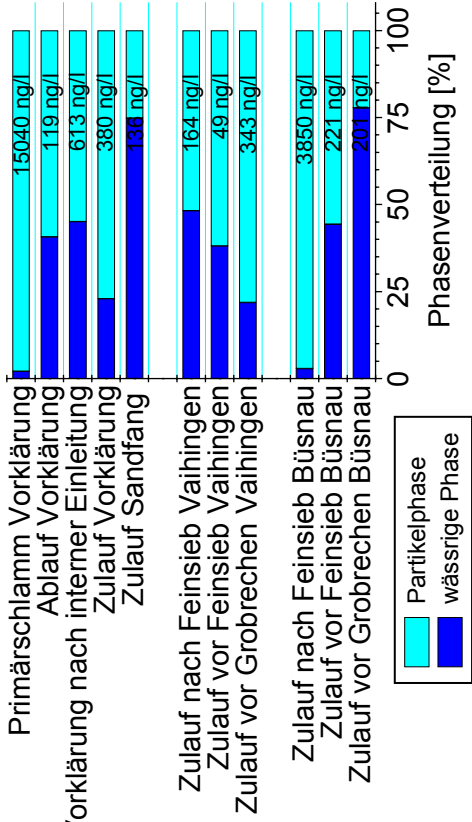


Abbildung 54: Konzentrationen und Phasenverteilung von Triclosan und Bisphenol A im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe sowie in Rechengut, Siebgut und Primärschlamm

im Abwasserstrom führte ebenso wie die Berücksichtigung der durch das Feinsieb- bzw. Rechengut ausgetragenen Fracht dazu, dass kein Wert für die Elimination im Feinsieb bzw. bei der Gesamtbetrachtung beider Rechen- und Siebanlagen (Abbildung 46, Bilanzierungsraum M2) angegeben werden konnte. Die Bilanzierung für den Sandfang beschränkt sich auf eine reine Zulauf/Ablauf-Bilanzierung; hier verringerte sich nur die Fracht des Desinfektionsmittels, was auf die Phasenverteilung der Substanzen im Zulauf zum Sandfang zurückgeführt werden kann. Triclosan wurde zu 50 % über die Wasserphase in den Sandfang eingetragen, während Bisphenol A im Zulauf zum Sandfang zu einem Viertel partikelgebunden vorlag und somit die Entfernung über sich absetzende Stoffe im Falle von Bisphenol A verringert war. Nach dem Sandfang verringerte sich für beide Verbindungen die Fracht in der wässrigen Phase. Dies war aber bei Bisphenol A ausgeprägter, es lagen nur noch 23 % gelöst vor. Bisphenol A bindet also vermehrt an die durch die Belüftung im Sandfang in Suspension gehaltenen organischen Schmutzstoffe und wird mit diesen ausgetragen. Die Elimination von Triclosan im Sandfang beruht auf Adsorption an den sich absetzenden Partikeln, eine Strippung aufgrund der Belüftung kann vermutlich wegen des geringen Dampfdrucks der Verbindung ($3,3 \cdot 10^{-5}$ Torr bei 25 °C) und der niedrigen Umgebungstemperatur ausgeschlossen werden. In der anschließenden Nachklärung zeigten die Substanzen ein genau umgekehrtes Eliminationsverhalten, hier reduzierte sich die Bisphenol A-Fracht. Der Austrag über den Primärschlamm betrug für beide Verbindungen etwa 20 % der Zulauffracht. Das unterschiedliche Sorptionsverhalten der Substanzen in Sandfang und Nachklärung zeigte, dass neben der Phasenverteilung auch die Art der Partikel einen Einfluss auf die über sorptive Prozesse stattfindende Elimination hat.

In die sich anschließenden biologischen Reinigungsstufen wurde Triclosan zu ≥ 90 % in der wässrigen Phase eingetragen, während Bisphenol A annähernd zu gleichen Teilen partikelgebunden und in gelöster Form im Zulauf der biologischen Systeme vorlag.

Tabelle 39: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Triclosan und Bisphenol A

	Bilanzierungsraum M2RB				Bilanzierungsraum M2RV				Bilanzierungsraum M2SIB				Bilanzierungsraum M2SIV			
	Q [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _v [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _{RB} [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _{RV} [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _{SIV} [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	
Eintrag	Q _B	682,06	130,33	Q _v	334,45	414,84	Q _{RB}	295,38	143,31	Q _{RV}	133,33	1209,6	133,33	59,79		
	Σ	682,06	130,33	Σ	334,45	414,84	Σ	295,38	143,31	Σ	133,33	1209,6	133,33	59,79		
Austrag	Q _{RB}	295,38	143,31	Q _{RV}	133,33	59,79	Q _{SIB}	3319,07	2494,69	Q _{SIV}	124,09	1209,6	124,09	198,83		
	R _{GB}	0,04	0,25	R _{Gv}	0,08	0,38	F _{GB}	0,32	6,09	F _{GB+v}	47,01	50,0 kg/d	47,01	n. n.		
	Σ	295,42	143,56	Σ	133,41	60,17	Σ	3319,39	2500,78	Σ	170,78	17,4 kg/d	170,78	192,74		
Elimination		57 %	–		60 %	85 %		–	–		–	–	–	–		

	Bilanzierungsraum M3				Bilanzierungsraum M4				Bilanzierungsraum M1						
	Q [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _{ZuSa} [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _{ZuKIE} [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _v [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]	Q _{PS} [m³/d]	F _{Triclosan} [mg/d]	F _{Bisphenol A} [mg/d]
Eintrag	Q _B	682,06	130,33	Q _{ZuSa}	2508,82	252,74	Q _{ZuKIE}	253,42	1147,14	Q _B	682,06	130,33	Q _{PS}	315,51	213,05
	Q _v	334,45	414,84	Σ	2508,82	252,74	-Q _{ZuOXI}	10,14	45,89	Q _v	334,45	414,84	Q _{PS}	48,91	225,60
	Σ	1016,51	545,17	Σ	2508,82	252,74	Σ	243,28	1101,25	Σ	1016,51	545,17	Σ	1016,51	545,17
Austrag	Q _{ZuSa}	2508,82	252,74	Q _{AbSa}	1066,63	706,55	Q _{AbVK}	315,51	213,05	Q _{AbVK}	315,51	213,05	Q _{PS}	315,51	213,05
	R _{GB}	0,04	0,25	R _{GB}	0,08	0,38	Q _{PS}	48,91	225,60	R _{GB+v}	0,12	0,63	Q _{PS}	48,91	225,60
	R _{Gv}	0,08	0,38	R _{Gv}	0,32	6,09	Σ	48,91	225,60	R _{GB+v}	0,12	0,63	Σ	48,91	225,60
	- F _{GB}	0,32	6,09	- F _{GB}	0,32	6,09	Σ	364,42	438,65	F _{GB+v}	47,01	n. n.	Σ	47,01	n. n.
	F _{GB+v}	47,01	n. n.	F _{GB+v}	47,01	n. n.	Σ	364,42	438,65	Q _{ZuOXI}	10,14	45,89	Σ	10,14	45,89
	Σ	2555,63	247,28	Σ	1066,63	706,55	Σ	364,42	438,65	Σ	421,69	485,17	Σ	421,69	485,17
Elimination		–	–		57 %	–		–	60 %		–	–		59 %	11 %

Berücksichtigt man bei der Bilanzierung für den Oxidationsgraben den im Nachklärbecken abgetrennten Schlamm nicht, so unterscheidet sich die Gesamtelimination der beiden Verbindungen Triclosan und Bisphenol A nicht (93 %). Wird dieser Teilstrom berücksichtigt, ergab sich für Triclosan eine Eliminationsrate von nur 75 %; die Differenz von 18 % ergibt sich durch die mit dem Schlamm im Nachklärbecken entfernte Menge. Bei Bisphenol A ergab sich durch die im Ablauf des Oxidationsgrabens (Q_{AbOxi}) auftretende Frachterhöhung, die mit einem Anstieg des Schwebstoffgehaltes und einer starken Verschiebung der Phasenverteilung von Bisphenol A hin zur Partikelphase einherging, ein größerer Austrag aus dem Gesamtsystem, der durch die mit dem Schlamm abgezogenen Fracht verursacht wurde. Betrachtet man Nachklärung und Oxidationsgraben getrennt, stellt man fest, dass im Gegensatz zur Bisphenol A-Fracht die Entfernung der Triclosan-Fracht hauptsächlich vor der Nachklärung, also im Oxidationsgraben stattfand.

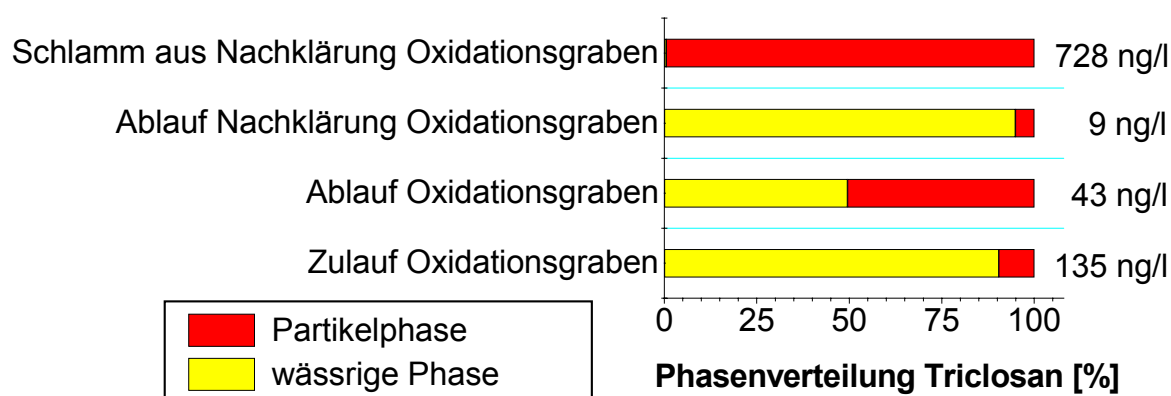
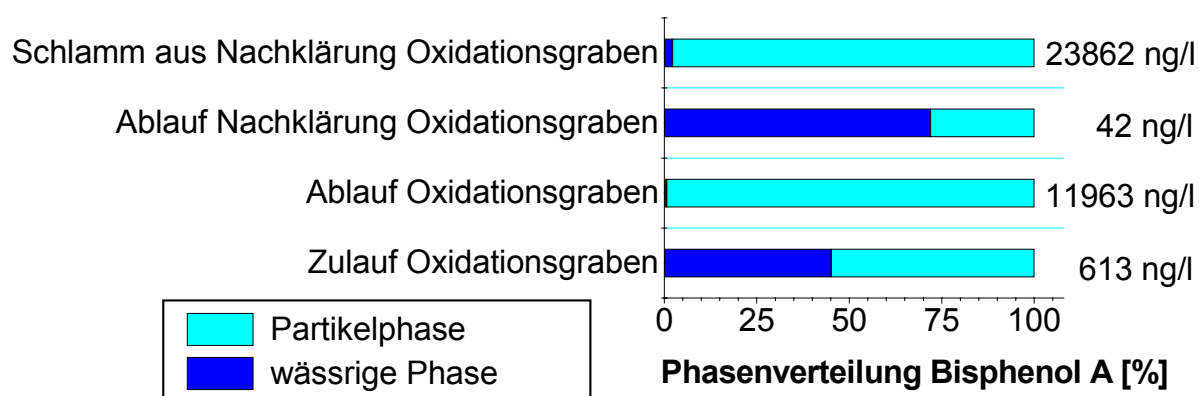


Abbildung 55: Konzentrationen und Phasenverteilung von Triclosan und Bisphenol A im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Schlamm aus der Nachklärung

Im Ablauf des Oxidationsgrabens war das Verhältnis von partikelgebundener zu gelöster Form für Triclosan 1 : 1. Durch die Abtrennung des Schlammes in der Nachklärung, in dem sich 57 % der diesem Prozessschritt zugeführten Triclosan-Fracht wiederfanden, verschob sich das Verhältnis hin zur gelöst vorliegenden Verbindung. Bisphenol A lag im Ablauf der Nachklärung des Oxidationsgrabens zu 72 % gelöst vor. Bisphenol A zeigte im Schlamm, der dem Nachklärbecken des Oxidationsgrabens entnommen wurde, die gleiche Phasenverteilung wie im Primärschlamm; 98 % lagen partikelgebunden vor. Triclosan zeigte im Vergleich zum Primärschlamm eine höhere Affinität zu den Schlammpartikeln, nur 0,5 % der Triclosankonzentration stammten aus der Wasserphase.

In einem Batch-Versuch mit belebtem Schlamm aus einer kommunalen Kläranlage wurde festgestellt, dass Bisphenol A nach OECD-Richtlinien leicht abbaubar ist^[397]. Bei Untersuchungen mit belebtem Schlamm aus kommunalen Kläranlagen zeigte sich, dass adaptierter Schlamm Bisphenol A nach 24 h komplett mineralisiert, während nichtadaptierter Schlamm etwa die doppelte Zeit benötigt^[398]. Das im Vergleich zum Belebungsverfahren hohe Schlammalter begünstigt also den mikrobiellen Abbau von Bisphenol A. Dies erklärt zumindest teilweise, warum nur 6,7 % der dem Nachklärbecken des Oxidationsgrabens zugeführten Bisphenol A-Fracht im Schlamm wiederzufinden waren.

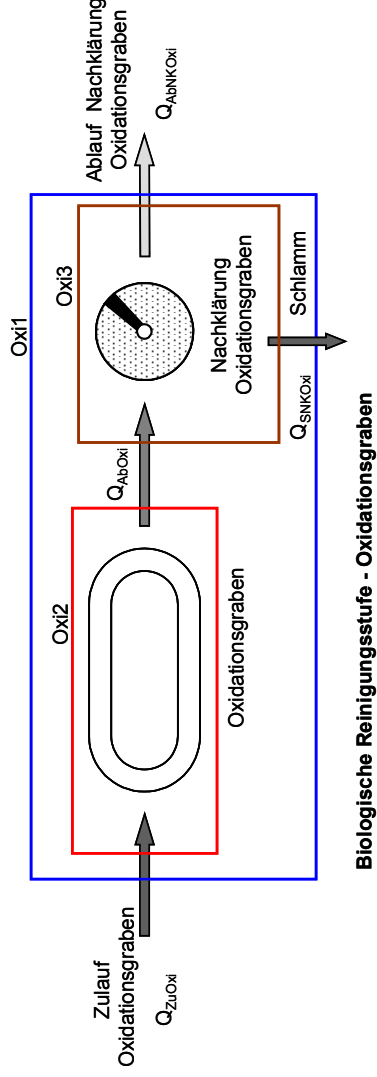


Abbildung 56: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (Oxi1: Gesamtverfahren; Oxi2: Oxidationsgraben; Oxi3: Nachklärung Oxidationsgraben)

Tabelle 40: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für Triclosan und Bisphenol A

		Bilanzierungsraum Oxi1			Bilanzierungsraum Oxi2			Bilanzierungsraum Oxi3		
	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	
Eintrag	Q _{ZuOxi}	10,14	45,89	Q _{ZuOxi}	10,14	45,89	Q _{AbOxi}	3,19	896,09	
	Σ	10,14	45,89	Σ	10,14	45,89	Σ	3,19	896,09	
Austrag	Q _{AbNKOxi}	0,71	3,17	Q _{AbOxi}	3,19	896,09	Q _{AbNKOxi}	0,71	3,17	
	Q _{SNKOxi}	1,82	59,65				Q _{SNKOxi}	1,82	59,65	
	Σ	2,53	62,82	Σ	3,19	896,09	Σ	2,53	62,82	
Elimination		75 %	–		69 %	–		21 %	93 %	

Die Gesamtelimination von Triclosan und Bisphenol A in der Belebungsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation betrug 90 % bzw. 16 %. In der Denitrifikationsstufe wurden 66 % der eingetragenen Triclosan-Fracht entfernt, möglicherweise erfolgte hier auch eine mikrobielle Methylierung der phenolischen OH-Gruppe des Desinfektionsmittels. Die im Teilstrom durchgeführte Simultanfällung reduzierte die Triclosan-Fracht um 36 %, im Schlamm der Fällungsrinne konnte Triclosan mit einer Konzentration von 8 µg/kg (C_{PP}) detektiert werden. Die Bisphenol A-Fracht verringerte sich ebenfalls aufgrund der Fällmittelzudosierung um 84 %, die Konzentration im Schlamm betrug 44 µg/kg (C_{PP}). In der sich anschließenden Nitrifikationskaskade wurden die beiden Verbindungen mit einer Eliminationsrate von 49 % (Triclosan) bzw. 12 % (Bisphenol A) entfernt. Die wesentliche Elimination von Triclosan in der Nitrifikationskaskade fand im zweiten (34 %) und vierten Becken (27 %) statt. Im dritten Becken kam es zu einem Anstieg der Triclosankonzentration. Die Bisphenol A-Konzentration erhöhte sich bereits im ersten Becken der Nitrifikationskaskade, in den nachfolgenden Becken wurde die Verbindung eliminiert, und zwar wie bei Triclosan hauptsächlich im vierten und zweiten Becken. Der Anstieg der Bisphenol A-Konzentration ist auf eine mögliche Freisetzung der Polymerkomponente aus Epoxidharzen oder Polycarbonaten zurückzuführen. Aufgrund der hohen Frachtrückführung der beiden Substanzen über den Rücklaufschlamm ergab sich für die Nachklärung des Belebungsverfahrens (Bilanzierungsraum BB4) formal keine Elimination. Die Fracht im Ablauf der Nachklärung betrug 7 % (Triclosan) bzw. 45 % (Bisphenol A) der Zulauffracht zum Belebungsverfahren. Über den Überschussschlamm wurden 3 % der Triclosan-Fracht und 39 % der Bisphenol A-Fracht abgezogen. Die hohe Frachtrückführung über Kreislaufwasser und Rücklaufschlamm bedingte die geringe Eliminationsrate von Bisphenol A im gesamten Belebungsverfahren (Bilanzierungsraum BB1).

Tabelle 41: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für Triclosan und Bisphenol A

Bilanzierungsraum BB2						Bilanzierungsraum BB3			
	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}			
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]			
Eintrag	Q _{ZUBB}	1629,1	285,93	Q _{nFa}	332,86	6109,06			
	Q _K	4887,4	93,90						
	Q _{RS}	2306,9	859,50						
	Σ	1239,33	10869,24	Σ	332,86	6109,06			
Austrag	Q _{AbDN}	8823,4	405,96	Q _{AbN}	169,52	5368,26			
	Q _{SDN*}	290,0	14,59						
	Σ	420,55	11209,88	Σ	169,52	5368,26			
Elimination		66 %	-		49 %	12 %			
Bilanzierungsraum BB4						Bilanzierungsraum BB1			
	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}			
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]			
Eintrag	Q _{ZuKBB}	3936,0	75,62	Q _{ZUBB}	285,93	193,08			
	Σ	75,62	2394,70	Σ	285,93	193,08			
	Q _{US}	22,5	8,38	Q _{AbBB}	21,18	86,73			
Austrag	Q _{RS}	2306,9	859,50	Q _{US}	8,38	75,13			
	Q _{AbBB}	1629,1	21,18						
	Σ	889,06	7864,46	Σ	29,56	161,86			
Elimination		-	-		90 %	16 %			

* im System verbleibend

Die Gesamtelimination der phenolischen Verbindungen im Scheibentauchkörper betrug für Triclosan 75 % und für Bisphenol A 93 %. Im Gegensatz zum Oxidationsgraben fand dabei der Hauptanteil der Elimination für Bisphenol A nicht in der Nachklärung statt, es wurden bereits 91 % im Verfahrensschritt des Scheibentauchkörpers ohne die dazugehörige Nachklärung entfernt. Im Zulauf zur ersten Walze des Scheibentauchkörpers lag Triclosan zu 54 % in der Wasserphase vor, während Bisphenol A zu 99 % über Partikel eingetragen wurde. Im Zulauf zur Nachklärung dieser biologischen Reinigungsstufe wurden dreiviertel der Triclosan-Fracht und 91 % der Bisphenol A-Fracht über Partikel eingetragen. Auf Basis dieser Phasenverteilung wäre eine bessere, über sorptive Prozesse stattfindende Elimination von Bisphenol A im Vergleich zu Triclosan in der Nachklärung zu erwarten. Dies lässt sich auch tatsächlich dadurch zeigen, dass 64 % der Zulauffracht von Bisphenol A zum Nachklärbecken an den Schlamm gebunden waren, während der partikelgebundene Anteil für das Desinfektionsmittel vernachlässigbar gering war. Die nur beim Desinfektionsmittel auftretende Frachterhöhung im Zulauf zur Nachklärung, die mit einem Anstieg der Schwebstofffracht und der genannten Verschiebung der Phasenverteilung einherging, führte dazu, dass für den Bilanzierungsraum STK2 keine Elimination angegeben werden konnte; dadurch kam es auch zur Differenz zwischen der Gesamteliminationsrate und der im Nachklärbecken berechneten Elimination. Der mikrobielle Belag auf den Walzen wies Triclosankonzentrationen zwischen 340 µg/kg (Walze 3; c_{PP}) und 592 µg/kg (Walze 2; c_{PP}) auf. Der detektierte Bisphenol A-Gehalt nahm von der ersten Walze (61 µg/kg; c_{PP}) bis zur letzten Walze (455 µg/kg; c_{PP}) zu.

Über den Primärschlamm und die im Nachklärbecken der biologischen Reinigungsstufen abgezogenen Schlamm-mengen wurden pro Tag 59 mg Triclosan und die ca. sechsfache Menge an Bisphenol A in den Faulturn eingetragen. Berechnet man die Elimination von Triclosan während der anaeroben Schlammstabilisierung nach der Formel in Abbildung 53, so ergibt sich ein Wert von 66 %. Setzt man die über den Faulschlamm bzw. den Rohschlamm ein- und ausgetragenen Frachten direkt in Bezug zueinander, erhält man eine Eliminationsrate von 54 % für Triclosan. Beide Werte stehen im Gegensatz zu Literaturangaben, nach denen die Abnahme des Triclosangehalts während der anaeroben Schlammbehandlung vernachlässigbar gering ist^[123]. Für Bisphenol A ergab sich eine Elimination von 60 %.

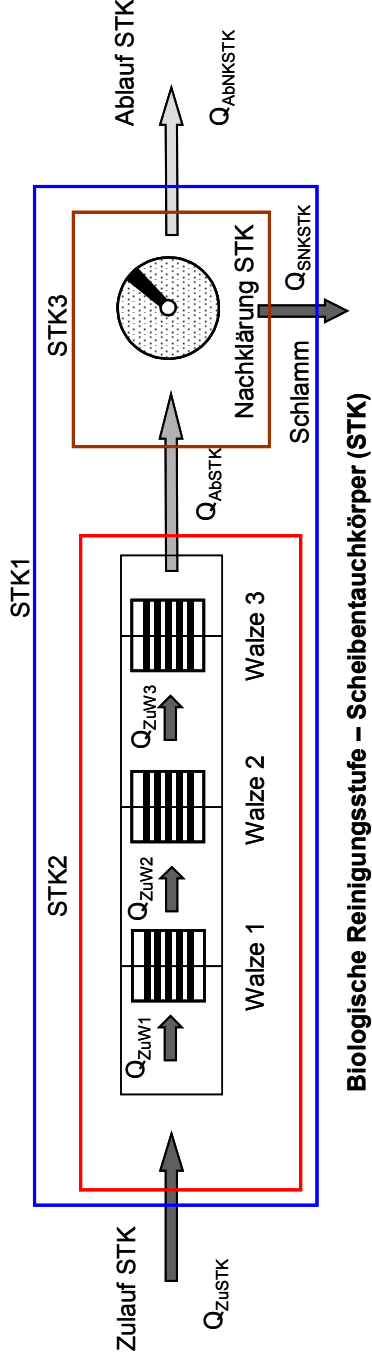


Abbildung 57: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (STK1: Gesamtverfahren; STK2: Scheibentauchkörper; STK3: Nachklärung Scheibentauchkörper)

Tabelle 42: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für Triclosan und Bisphenol A

Bilanzierungsraum STK1				Bilanzierungsraum STK2				Bilanzierungsraum STK3				
	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}	Q	F _{Triclosan}	F _{Bisphenol A}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q_{ZUSTK}	5,16	208,87	Q_{ZUSTK}	5,16	208,87	Q_{AbSTK}	7,25	18,38	Q_{AbSTK}	7,25	18,38
	Σ	5,16	208,87	Σ	5,16	208,87	Σ	7,25	18,38	Σ	7,25	18,38
Austrag	$Q_{AbNKSTK}$	1,27	3,76	Q_{AbSTK}	7,25	18,38	$Q_{AbNKSTK}$	1,27	3,76	Q_{SNKSTK}	11,39 kg/d	11,80
	Σ	1,28	15,56	Σ	7,25	18,38	Σ	1,28	15,56	Σ	1,28	15,56
Elimination		75 %	93 %		–	91 %		82 %	15 %			

Vergleicht man die in den drei biologischen Reinigungsstufen ermittelten Eliminationsraten für das Desinfektionsmittel Triclosan, so erwies sich das Belebungsverfahren mit einer Rate von 90 % als effizienter als Oxidationsgraben oder Scheibentauchkörper, die beide nur eine Verringerung der Triclosan-Fracht um 75 % bewirkten. Dagegen wurde Bisphenol A im Festbettverfahren am effektivsten entfernt. Berücksichtigt man bei der Bilanzierung des Oxidationsgrabens den im Nachklärbecken abgezogenen Schlamm nicht, ergibt sich hier ebenfalls eine Eliminationsrate von 93 % wie im Scheibentauchkörper. Die Eliminationsrate von 93 % im Scheibentauchkörper ist aber auf mikrobielle Abbauprozesse zurückzuführen, während beim Oxidationsgraben in die Eliminationsrate sowohl der Eliminationsmechanismus Sorption als auch Abbau eingeht. Bisphenol A wurde im Gegensatz zu Triclosan in der Belebungsanlage sehr schlecht eliminiert, ebenso wie in der mechanischen Reinigungsstufe.

5.5.1.3 Verhalten der aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure sowie des Esters Methylparaben

Im folgenden wird das Verhalten der aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure und der als Methylparaben erfassten 4-Hydroxybenzoesäure in den einzelnen Prozessschritten des Lehr- und Forschungsklärwerks der Universität Stuttgart diskutiert. Im allgemeinen verläuft der Abbau von Aromaten über Hydroxylierungen. Salicylsäure und die als Methylparaben erfasste 4-Hydroxybenzoesäure sind im Gegensatz zu Terephthalsäure und Phthalsäure hydroxylierte Monocarbonsäuren; sie sollten daher leichter abbaubar sein als die Dicarbonsäuren. Die Phthalsäure entsteht zudem als Abbauprodukt der als Weichmacher eingesetzten Phthalate, die gefundene Phthalsäurekonzentration in den Umweltproben spiegelt somit auch die Belastung mit Phthalaten wider. Terephthalsäure wird als Polymerkomponente eingesetzt und kann durch Polymer- oder Oligomerabbau freigesetzt werden. Salicylsäure wird zum einen in freier Form als Konservierungsmittel eingesetzt, kommt aber auch als natürliche Verbindung vor. Zudem kann Salicylsäure als Abbauprodukt des Arzneimittelwirkstoffes Acetylsalicylsäure (Aspirin®) oder des schwach desinfizierend wirkenden Duftstoffes Salicylsäuremethylester (Wintergrünöl) entstehen. Analytisch werden alle genannten Verbindungen als 2-Methoxybenzoesäuremethylester erfasst. Methylparaben, das an sich als Konservierungsmittel eingesetzt wird, kann als Summenparameter für die „höheren“ Parabene auf-

gefasst werden. Alle Parabene werden im Verlauf der Analyse zunächst zu 4-Hydroxybenzoesäure hydrolysiert und diese dann zu Methylparaben derivatisiert (Abbildung 58).

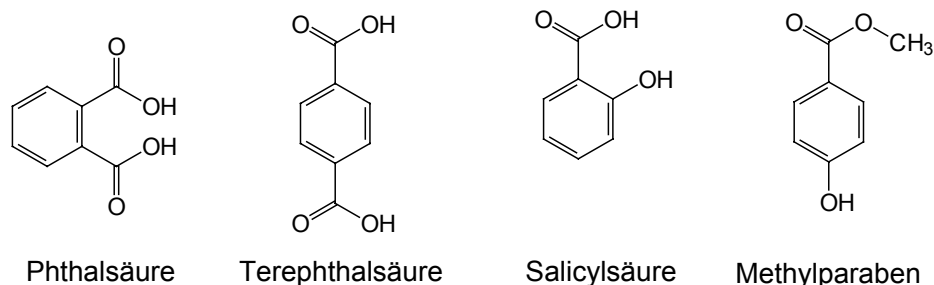


Abbildung 58: Strukturformeln der aromatischen Carbonsäuren Phthal-, Terephthal-, Salicylsäure und des Esters Methylparaben

Wie schon im Falle der Polymerkomponente Bisphenol A waren die Konzentrationen der vier Verbindungen im „industriellen“ Abwasser aus dem Universitätsbereich erheblich höher. Die höchste Konzentration mit 1,3 mg/l (c_{Ges}) wurde für die Phthalsäure bestimmt, gefolgt von Methylparaben (18,3 µg/l; c_{Ges}), Salicylsäure (5,3 µg/l; c_{Ges}) und Terephthalsäure mit 1,9 µg/l (c_{Ges}). Im häuslichen Abwasser ergab sich eine andere Reihenfolge der vier Verbindungen: die höchste Konzentration wies Methylparaben auf (7,9 µg/l; c_{Ges}), gefolgt von Phthalsäure mit einer Konzentration von 2,6 µg/l (c_{Ges}). Terephthalsäure und Salicylsäure waren in Konzentrationen < 1 µg/l (c_{Ges}) im Büsnauer Abwasser vertreten. Mit Ausnahme von Terephthalsäure lag die Gesamteliminationsrate im LFKW, ermittelt durch einfache Zulauf/Ablauf-Bilanzierung, bei über 99 %, so dass die Konzentrationen der vier Verbindungen im Kläranlagenablauf im unteren bis mittleren ng/l-Bereich lagen. Berücksichtigt man alle Austragspfade aus der Kläranlage, so ergab sich für Phthalsäure eine Eliminationsrate von 99 % und für Methylparaben von 68 %, während Salicylsäure hauptsächlich über Rechen- und Siebgut sowie Faulschlamm dem Wasserpfad entnommen wurde. Dieser Austrag überwog bei Terephthalsäure den tatsächlichen Eintrag, so dass sich hier keine Elimination ergab. Vergleicht man die Phthalsäurekonzentrationen im Sediment und in der wässrigen Phase des Fließgewässers vor und nach der Kläranlage, so fällt auf, dass diese nach der Abwassereinleitung etwas erhöht sind. Die Konzentrationen dieser Verbindung in den Fischteichen lagen mit 759 ng/l (c_{WFP}) bzw. 660 ng/l (c_{WFP}) im gleichen Größenbereich wie im Vorfluter unterhalb der Kläranlage. Bei den anderen drei Substanzen erhöhte sich die

Konzentration im Fließgewässer durch die Abwassereinleitung nicht, sie lagen sogar um den Faktor 3 – 4 niedriger. Dieses Phänomen wurde bereits schon bei den im Vorhergehenden diskutierten Verbindungen festgestellt. Dies gilt auch für die Konzentrationen der drei Substanzen in den Fischteichen, hier war ebenfalls kein Unterschied zwischen dem als Schönungsteich genutzten Fischteich und dem mit Oberflächengewässer gespeisten Weiher festzustellen.

Wie schon bei den in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten Verbindungen unterscheidet sich die Art des Eintrages der Substanzen, also gelöst oder partikelgebunden, in den beiden Abwasserteilströmen grundlegend. Die vier aromatischen Verbindungen wurden im häuslichen Abwasser hauptsächlich in der Wasserphase transportiert, während im „universitären“ Abwasserstrom die partikelgebundene Fracht überwog. Dies wirkte sich auf die Elimination der Verbindungen in den beiden Grobrechen aus. Im Büssnauer Abwasserteilstrom stiegen die Konzentrationen der Substanzen nach dem Grobrechen an. Eine Erklärung hierfür könnte der mikrobielle Abbau anderer Verbindungen bzw. im Falle der Polymerkomponente Terephthalsäure Polymer- oder Oligomerabbau sein. Insbesondere Salicylsäure und 4-Hydroxybenzoesäure, welche hier als Methylparaben miterfasst wurde, treten als Intermediat beim Abbau zahlreicher aromatischer Verbindungen auf^[399]. Im „universitären“ Abwasserstrom war das Ausmaß der Neubildung dieser Verbindungen geringer als ihr Abbau. Auch nach den Rechen- und Siebanlagen stieg die Fracht der Verbindungen in den nachfolgenden Prozessschritten an, erst durch die Vorklärung wurde diese stark reduziert. Für die Phthalsäure ergab sich in der Vorklärung ein mikrobieller Abbau von 59 %, der hohe partikelgebundene Eintrag in die Vorklärung bewirkte die Entfernung von 31 % der Zulauffracht über den Primärschlamm. Auch die Fracht an Terephthalsäure hatte nach der Vorklärung abgenommen, allerdings überwog hier der Austrag über den Primärschlamm, so dass keine Aussage bezüglich mikrobiellen Abbaus möglich war. Auch Salicylsäure und Methylparaben wurden bis zu 5 % über den Primärschlamm entfernt, gleichzeitig fand eine hohe Elimination aufgrund mikrobieller Abbauprozesse statt (siehe Tabelle 43, Bilanzierungsraum M4). Insgesamt verließen 49 % der Zulauffracht der Salicylsäure die mechanische Stufe in Richtung biologischer Reinigung, auch dreiviertel der Fracht an Methylparaben im Zulauf wurde in die biologischen Systeme eingeleitet. Dieser hohe Anteil ist aber vermutlich hauptsächlich durch die Neubildung der Substanzen während der

mechanischen Behandlung des Abwassers bedingt. Für die Terephthalsäure ergab sich ein 24 %iger Austrag der Zulauffracht über den Ablauf der mechanischen Stufe und über den Zulauf zum Oxidationsgraben, während die Phthalsäure-Fracht bereits zu 99 % entfernt wurde. Die Phasenverteilung der Verbindungen im Primärschlamm zeigt, dass die Verbindungen nicht über die Wasserphase in den Primärschlamm eingetragen wurden, sondern tatsächlich über die absetzbaren Partikel abgeschieden wurden. Dies steht nicht im Einklang mit ihren in der Literatur angegebenen Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten. Der hohe partikelgebundene Anteil im Primärschlamm, aber auch in den Abwässern, kommt durch die methodische Miterfassung von Phthalaten zustande, die Ester sind und sehr stark zur Partikelbindung neigen. Dies bedingt den hohen Anteil an Partikelbindung sowohl im Falle der Phthalsäure, aber auch bei den anderen Verbindungen. Mit der höchsten Konzentration im Primärschlamm wurde die Terephthalsäure bestimmt ($1025 \mu\text{g/l}$; c_{Ges}), gefolgt von Methylparaben mit $591 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) und Phthalsäure mit $251 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}). Im Siebgut zeigte sich eine andere Reihenfolge: hier wurde die Phthalsäure mit der höchsten Konzentration detektiert (229 mg/kg ; c_{PP}), gefolgt von Salicylsäure und Methylparaben (111 mg/kg bzw. 101 mg/kg ; c_{PP}). Im Rechengut lagen die Konzentrationen um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger. Dies zeigt wieder, dass mit feiner werdender Partikelstruktur die Sorption an diese Partikel zunimmt.

Tabelle 43: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Phthalsäure (PhS) und Terephthalsäure (TerS)

	Bilanzierungsraum M2RB				Bilanzierungsraum M2RV				Bilanzierungsraum M2SiB				Bilanzierungsraum M2SiV			
	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]
Eintrag	Q _B 648,0	1711,94	278,23	Q _V 1209,6	1547744,39	2250,85	Q _{RB} 648,0	Q _{RV} 1209,6	2920,33	1833,14	Q _{RV} 1209,6	166,86	1209,6	971,83	166,86	
	Σ	1711,94	278,23	Σ	1547744,39	2250,85	Σ	Σ	2920,33	1833,14	Σ	166,86	Σ	971,83	166,86	
Austrag	Q _{RB} 648,0	2920,33	1866,14	Q _{RV} 1209,6	971,83	166,86	Q _{SIB} 648,0	Q _{SIV} 1209,6	3568,51	1447,44	Q _{SIV} 1209,6	201,66	1209,6	1798,81	201,66	
	R _{GB} 3,3 kg/d	4,31	1,13	R _{GV} 6,2 kg/d	220,46	9,08	F _{GB} 17,4 kg/d	F _{GB+V} 50,0 kg/d	17,76	3,49	F _{GB+V} 17,4 kg/d	3,49	17,4 kg/d	17,76	3,49	
	Σ	2924,63	1867,27	Σ	1192,29	175,94	Σ	Σ	3586,27	1450,93	Σ	2918,73	Σ	13244,48	2918,73	
Elimination	-	-	-	> 99 %	92 %	21 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Bilanzierungsraum M2				Bilanzierungsraum M3				Bilanzierungsraum M4				Bilanzierungsraum M1			
	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	Q [m ³ /d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]
Eintrag	Q _B 648,0	1711,94	278,23	Q _{ZuSa} 1857,6	18309,96	1108,02	Q _{ZuVKE} 1872,6	Q _B 648,0	12487,06	11163,91	Q _B 648,0	278,23	1209,6	1711,94	2250,85	
	Q _V 1209,6	1547744,39	2250,85	Σ	18309,96	1108,02	Σ	Σ	499,48	446,56	Q _V 1209,6	2250,85	1209,6	1547744,39	2250,85	
Austrag	Q _{ZuSa} 1857,6	18309,96	1108,02	Q _{AuSa} 1857,6	36460,08	7632,98	Q _{AVK} 1797,7	Q _{AVK} 1797,7	1194,45	156,96	Q _{AVK} 1797,7	156,96	1797,7	1194,45	156,96	
	R _{GB} 3,3 kg/d	4,31	1,13	Σ	36460,08	7632,98	Σ	Σ	3762,21	15376,57	Q _{PS} 15,0	15376,57	15,0	3762,21	15376,57	
	R _{GV} 6,2 kg/d	220,46	9,08	Σ	36460,08	7632,98	Σ	Σ	9,2 kg/d	224,77	R _{GB+V} 9,2 kg/d	10,21	9,2 kg/d	224,77	10,21	
	- F _{GB} 17,4 kg/d	17,76	3,49	Σ	36460,08	7632,98	Σ	Σ	50,0 kg/d	11463,43	F _{GB+V} 50,0 kg/d	2720,56	50,0 kg/d	11463,43	2720,56	
	F _{GB+V} 50,0 kg/d	11463,43	2720,56	Σ	36460,08	7632,98	Σ	Σ	74,9	499,48	Q _{ZuOXI} 74,9	446,56	74,9	499,48	446,56	
	Σ	29980,40	3826,22	Σ	36460,08	7632,98	Σ	Σ	4956,66	15533,53	Σ	18710,86	Σ	17144,34	18710,86	
Elimination	98 %	-	-	-	-	-	-	-	59 %	-	-	-	-	99 %	-	

Tabelle 44: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS)

	Bilanzierungsraum M2RB				Bilanzierungsraum M2RV				Bilanzierungsraum M2SIB				Bilanzierungsraum M2SiV			
	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	
Eintrag	Q _B	445,03	5114,16	Q _V	6418,44	22119,41	Q _{RB}	648,0	16799,60	76218,22	Q _{RV}	1209,6	514,76	3366,17		
	Σ	445,03	5114,16	Σ	6418,44	22119,41	Σ	648,0	16799,60	76218,22	Σ	1209,6	514,76	3366,17		
Austrag	Q _{RB}	16799,60	76218,22	Q _{RV}	514,76	3366,17	Q _{SB}	648,0	30532,37	38020,85	Q _{SiV}	1209,6	853,02	4379,36		
	R _{GB}	6,61	61,78	R _{GV}	4,76	89,98	F _{GB}	17,4 kg/d	46,50	32,07	F _{GB+V}	50,0 kg/d	5553,19	5055,65		
	Σ	16806,21	76280,00	Σ	519,52	3456,15	Σ	30578,87	38052,92	Σ	- F _{GB}	17,4 kg/d	46,50	32,07		
Elimination		-	-		92 %	84 %		-	-	50 %		-	-	-	-	
	Bilanzierungsraum M2				Bilanzierungsraum M3				Bilanzierungsraum M4				Bilanzierungsraum M1			
	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPara} [mg/d]	
Eintrag	Q _B	445,03	5114,16	Q _{Zusa}	13983,07	27409,72	Q _{ZuVKE}	59450,93	177538,68	Q _B	445,03	5114,16	Q _B	445,03	5114,16	
	Q _V	6418,44	22119,41		13983,07	27409,72	-Q _{ZuOxi}	2378,04	7101,55	Q _V	6418,44	22119,41	Q _V	6418,44	22119,41	
	Σ	6863,47	27233,57	Σ	13983,07	27409,72	Σ	57072,89	170437,13	Σ	6863,47	27233,57	Σ	6863,47	27233,57	
Austrag	Q _{Zusa}	13983,07	27409,72	Q _{Absa}	55441,61	118627,59	Q _{AbVK}	941,72	5179,97	Q _{AbVK}	941,72	5179,97	Q _{AbVK}	941,72	5179,97	
	R _{GB}	6,61	61,78		61,78		Q _{PS}	338,94	8871,84	Q _{PS}	338,94	8871,84	Q _{PS}	338,94	8871,84	
	R _{GV}	4,76	89,98		89,98		R _{GB+V}	9,2 kg/d	11,37	R _{GB+V}	9,2 kg/d	11,37	R _{GB+V}	9,2 kg/d	11,37	
	- F _{GB}	46,50	32,07		32,07		F _{GB+V}	50,0 kg/d	5553,19	F _{GB+V}	50,0 kg/d	5553,19	F _{GB+V}	50,0 kg/d	5553,19	
	F _{GB+V}	5553,19	5055,65		5055,65		Q _{ZuOxi}	74,9	2378,04	Q _{ZuOxi}	74,9	2378,04	Q _{ZuOxi}	74,9	2378,04	
	Σ	19501,13	32585,06	Σ	55441,61	118627,59	Σ	1280,66	14051,81	Σ	9223,26	21153,36	Σ	9223,26	21153,36	
Elimination		-	-		-	-		98 %	92 %		-	-		-	22 %	

Im Oxidationsgraben fand sowohl im eigentlichen Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi2) als auch in seiner Nachklärung ein mikrobieller Abbau der Verbindungen statt. Im Falle der Terephthalsäure kam es im Ablauf des Oxidationsgrabens allerdings zu einer Frachterhöhung. Für alle vier Verbindungen war bezüglich der Phasenverteilung der gleiche Trend zu erkennen, nämlich die Verschiebung hin zur gelösten Form (siehe Abbildung 59). Während im Zulauf zum Oxidationsgraben die Verbindungen zu über 97 % an Partikeln sorbiert vorlagen, waren im Ablauf des Oxidationsgrabens weniger als 94 % partikulär gebunden. Eine Ausnahme bildete die Terephthalsäure, bei der sich das Verhältnis gebunden zu gelöst während der Passage des Oxidationsgrabens nicht änderte. Im Ablauf der Nachklärung wurde Terephthalsäure zu 86 % sorbiert ausgetragen, während Methylparaben zu 40 % in der Wasserphase vorlag. Salicylsäure und Phthalsäure wurden mit 63 % bzw. 75 % hauptsächlich in gelöster Form aus der biologischen Stufe ausgetragen.

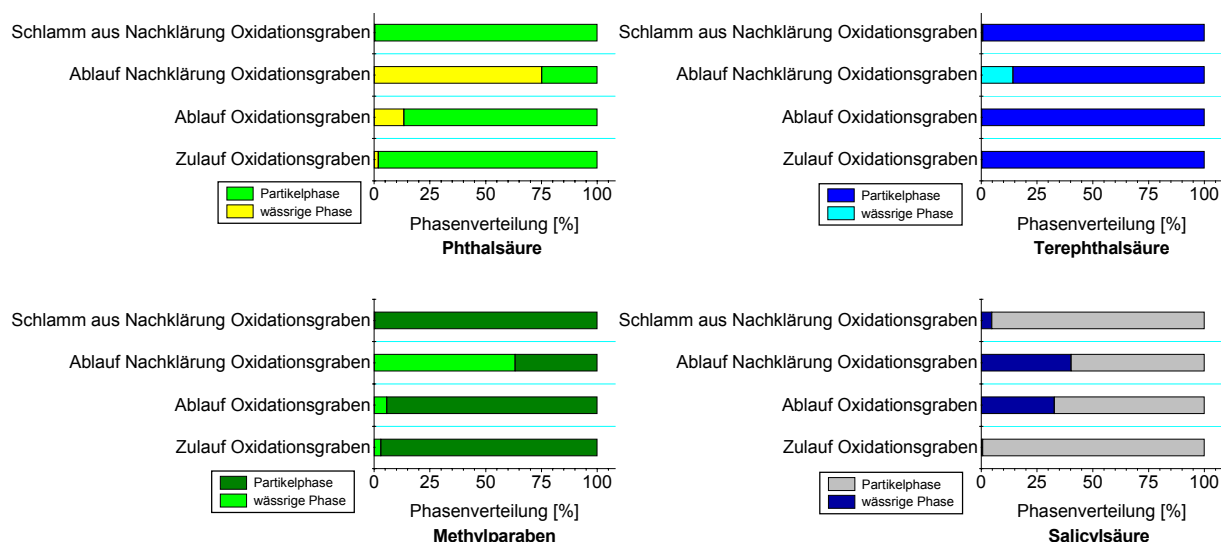


Abbildung 59: Phasenverteilung von Phthalsäure, Terephthalsäure, Methylparaben u. Salicylsäure im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Überschussschlamm

Der Oxidationsgraben wies für alle vier Verbindungen sehr gute Eliminationsraten > 90 % auf. Den größten Anteil an der Elimination hatte dabei der eigentliche Oxidationsgraben, die anschließende Nachklärung trug nur einen geringen Teil bei. So wurde beispielsweise die Phthalsäure-Fracht um 65 % im Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi2, Tabelle 45) reduziert, in der Nachklärung fand eine weitere Reduktion um 30 % statt. Davon fand man 5 % im Schlamm wieder, so dass sich eine Gesamteliminationsrate von 90 % für die Phthalsäure ergab. Bei Salicylsäure und Methylparaben fand die Hauptelimination im Oxidationsgraben statt, die mit dem Schlamm ausgetragene Menge lag unter einem Prozent der Zulauffracht.

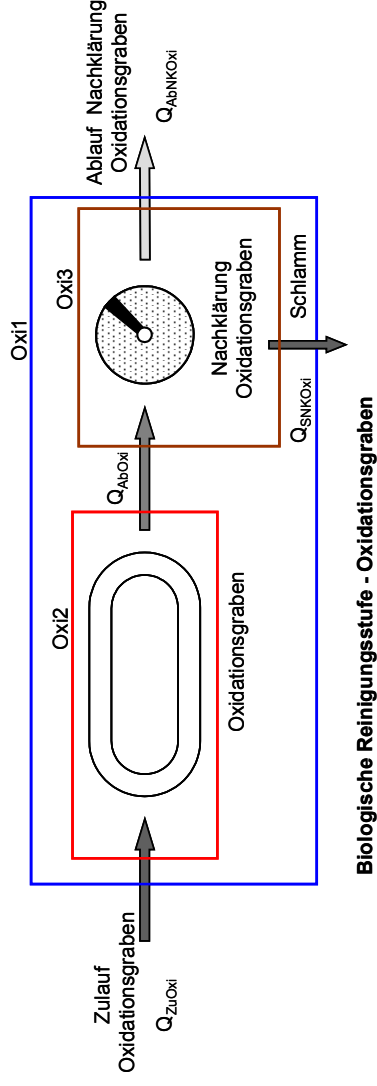


Abbildung 60: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (Oxi1: Gesamtverfahren; Oxi2: Oxidationsgraben; Oxi3: Nachklärung Oxidationsgraben)

Tabelle 45: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3) sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Methylparaben (MPa) und Salicylsäure (SaS)

	Bilanzierungsraum Oxi1						Bilanzierungsraum Oxi2						Bilanzierungsraum Oxi3						
	Q [m³/d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPa} [mg/d]	F _{Para} [mg/d]	Q [m³/d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPa} [mg/d]	F _{Para} [mg/d]	Q [m³/d]	PP _{HS} [mg/d]	F _{TerS} [mg/d]	F _{SaS} [mg/d]	F _{MPa} [mg/d]	F _{Para} [mg/d]	
Eintrag	Q_{ZuOxi}	499,48	446,56	2378,04	7101,55	2378,04	74,9	499,48	446,56	2378,04	7101,55	2378,04	74,9	177,23	581,13	16,26	288,63	288,63	288,63
	Σ	499,48	446,56	2378,04	7101,55	2378,04	Σ	499,48	446,56	2378,04	7101,55	Σ	74,9	177,23	581,13	16,26	288,63	288,63	288,63
Austrag	$Q_{AbNKOxi}$	23,17	2,31	16,26	8,36	16,26	74,9	177,23	581,13	16,26	288,63	16,26	74,9	23,17	2,31	1,69	8,36	8,36	8,36
	Q_{SNKOxi}	24,61	18,45	5,16	32,97	32,97	2,5	47,78	20,76	6,85	41,33	6,85	2,5	24,61	18,45	5,16	32,97	32,97	32,97
Elimination	Σ	90 %	95 %	>99 %	99 %	99 %	Σ	65 %	-	99 %	96 %	96 %	73 %	73 %	96 %	58 %	86 %	86 %	86 %

Die vier Verbindungen zeigten in dem als biologische Stufe eingesetzten Belebungsverfahren den gleichen Frachtverlauf (siehe Abbildung 61). Dabei ist zu beachten, dass hier der Frachteintrag über Rücklaufschlamm und Kreislaufwasser in das Denitrifikationsbecken nicht berücksichtigt wurde. Nach dem Denitrifikationsbecken kam es zu einem Frachtanstieg, der sich außer bei der Terephthalsäure bei den anderen drei Verbindungen auch bei Berücksichtigung des internen Kreislaufs und des Rücklaufschlammes bemerkbar machte.

Der Ablauf des Denitrifikationsbeckens wird beim LFKW Stuttgart-Büsnau in zwei Teilströme aufgeteilt, in einem Teilstrom wird die simultane Fällung mit Natriumaluminat durchgeführt. Dadurch verringerte sich die Fracht der Substanzen. Nach der Vereinigung der beiden Teilströme stieg die Fracht im Zulauf zur Nitrifikationskaskade wieder leicht an. In der ersten Stufe der Nitrifikationskaskade stieg die Fracht, insbesondere von Methylparaben, sehr stark an, in Becken 3 trat ein Zwischenmaximum auf. Dieser Anstieg kommt vermutlich durch mikrobielle Prozesse zustande: wie bereits erwähnt treten Salicylsäure und 4-Hydroxybenzoesäure, die hier nach Derivatisierung als Methylparaben mitefasset wird, als Zwischenprodukte beim Abbau aromatischer Verbindungen zu Brenzcatechin bzw. Protocatechuat auf^[399]. Im letzten Becken der Nitrifikationskaskade kommt es zum Abbau der Verbindungen selbst.

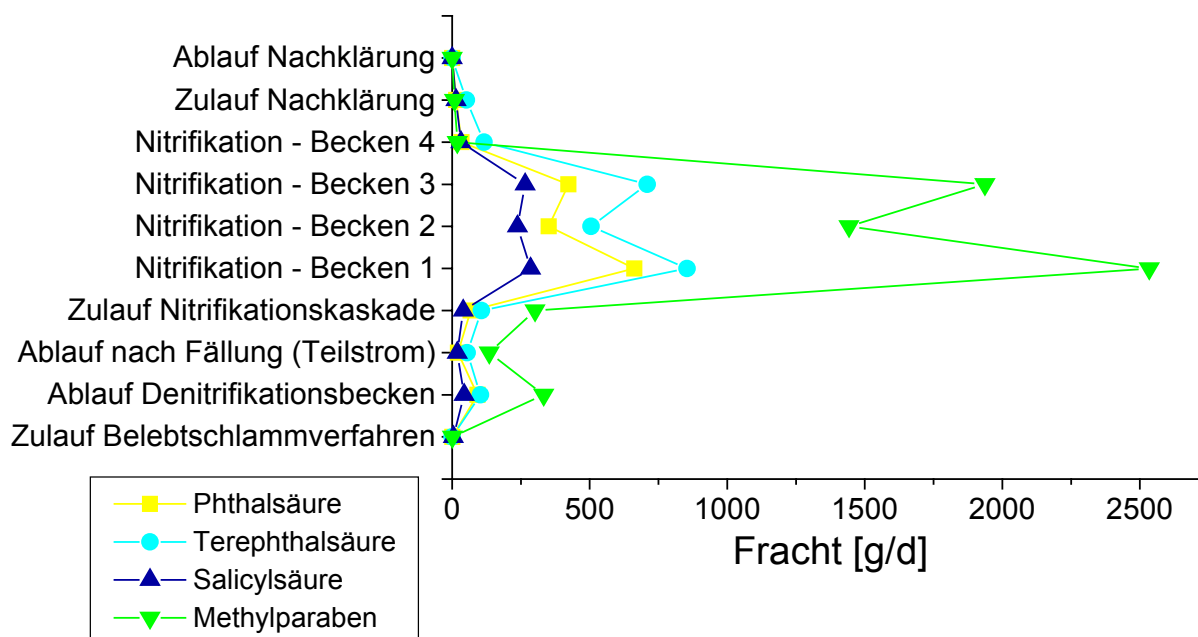


Abbildung 61: Frachtverlauf von Phthalsäure, Terephthalsäure, Methylparaben und Salicylsäure im Belebungsverfahren

Betrachtet man nun die Eliminationsraten in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens (siehe Tabelle 46), so fällt auf, dass Terephthalsäure als einzige der vier Verbindungen bereits im Denitrifikationsbecken eliminiert wurde. Der größte Frachteintrag ins Denitrifikationsbecken erfolgte über den Rücklaufschlamm, der Anteil am Gesamtzulauf lag je nach Verbindung zwischen 51 % und 93 %. Durch die im Teilstrom durchgeführte Fällung verringerte sich die Fracht an Phthalsäure im Teilstrom um 54 %. Bei Methylparaben und Salicylsäure war dieser Effekt mit einer Frachtreduzierung um 19 % bzw. 14 % geringer. Im Schlamm aus der Fällungsrinne wurde Methylparaben mit einer Konzentration von 4326 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}) detektiert, gefolgt von Terephthalsäure mit 2316 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}) und Phthalsäure mit 893 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}). Die Konzentration der Salicylsäure lag bei 88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}). In der anschließenden Nitrifikationskaskade wurde Methylparaben mit einer Eliminationsrate von 94 % entfernt, für die Phthalsäure ergab sich eine Frachtreduktion um 49 %. Über den Ablauf wurden 79 % der Zulauffracht zur Nitrifikationskaskade an Salicylsäure ausgetragen. Aufgrund der hohen Frachtrückführung über den Rücklaufschlamm ergab sich im Bilanzierungsraum der Nachklärung formal keine Elimination, dennoch betrug die Fracht im Ablauf des Nachklärbeckens nur noch etwa ein Hundertstel der Zulauffracht zur Nachklärung. Die Elimination im gesamten Belebungsverfahren betrug für Phthalsäure 36 %, Methylparaben wurde mit einer Eliminationsrate von 59 % entfernt und für die Salicylsäure ergab sich eine Elimination von 76 %. Über den Ablauf der Nachklärung wurden 30 % der Phthalsäure-Fracht, 12 % der Fracht an Terephthalsäure und nur jeweils 2 % der Fracht an Salicylsäure und Methylparaben ausgetragen. Im Mikrosieb kam es zu keiner weiteren Verringerung der Substanzfrachten. Im Schlamm, der dem Pumpensumpf der Mikrosiebanlage entnommen wurde, konnten die Verbindungen im oberen $\mu\text{g}/\text{kg}$ -Bereich nachgewiesen werden.

Tabelle 46: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS)

Bilanzierungsraum BB2										
	Q	PP _{HS}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{MPara}	Q	PP _{HS}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{MPara}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q _{ZUBB}	1629,1	1082,47	142,25	853,43	8823,4	67279,32	106312,41	40457,43	301200,37
	Q _K	4887,4	18908,14	64280,79	17637,51					
	Q _{RS}	2306,9	38395,61	136666,31	19173,98					
	Σ	58386,22	201089,35	201089,35	37664,92	Σ	67279,32	106312,41	40457,43	301200,37
Austrag	Q _{ABDN}	8823,4	92136,60	102993,03	43472,22	8823,4	34135,49	116048,25	31841,58	18854,42
	Q _{SDN*}	290,0	2850,03	2506,02	1754,60					
	Σ	94986,63	94986,63	105499,05	45226,82	Σ	34135,49	116048,25	31841,58	18854,42
Elimination				48 %			49 %		21 %	94 %

Bilanzierungsraum BB3										
	Q	PP _{HS}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{MPara}	Q	PP _{HS}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{MPara}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q _{ZUBB}	1629,1	1082,47	142,25	853,43	8823,4	67279,32	106312,41	40457,43	301200,37
	Q _K	4887,4	18908,14	64280,79	17637,51					
	Q _{RS}	2306,9	38395,61	136666,31	19173,98					
	Σ	58386,22	201089,35	201089,35	37664,92	Σ	67279,32	106312,41	40457,43	301200,37
Austrag	Q _{ABDN}	8823,4	92136,60	102993,03	43472,22	8823,4	34135,49	116048,25	31841,58	18854,42
	Q _{SDN*}	290,0	2850,03	2506,02	1754,60					
	Σ	94986,63	94986,63	105499,05	45226,82	Σ	34135,49	116048,25	31841,58	18854,42
Elimination				48 %			49 %		21 %	94 %

Bilanzierungsraum BB4										
	Q	PP _{HS}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{MPara}	Q	PP _{HS}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{MPara}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q _{ZUNKB}	3936,0	15227,35	51767,46	14204,07	1629,1	1082,47	142,25	853,43	4694,35
	Σ	15227,35	15227,35	51767,46	14204,07	Σ	1082,47	142,25	853,43	4694,35
Austrag	Q _{US}	22,5	374,49	1332,97	187,01	1629,1	321,77	16,66	19,83	77,77
	Q _{RS}	2306,9	38395,61	136666,31	19173,98	Q _{US}	374,49	1332,97	187,01	1824,25
	Q _{ABB}	1629,1	321,77	16,66	19,83	Q _{ABB}	1629,1	16,66	19,83	77,77
	Σ	39091,87	39091,87	138015,94	19380,82	Σ	696,26	1349,63	206,84	1902,02
Elimination							36 %		76 %	59 %

* im System verbleibend

Die Gesamtbilanzierung des Scheibentauchkörpers ergab für die zwei aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure und Salicylsäure sowie für den Ester Methylparaben Eliminationsraten $\geq 95\%$, während die Polymerkomponente Terephthalsäure zu nahezu gleichen Anteilen über den Ablauf und den Überschussschlamm aus der biologischen Stufe ausgetragen wurde. Betrachtet man den in Abbildung 62 dargestellten Frachtverlauf der Verbindungen im Scheibentauchkörper, so fällt die Frachterhöhung im Zulauf zur dritten Walze auf.

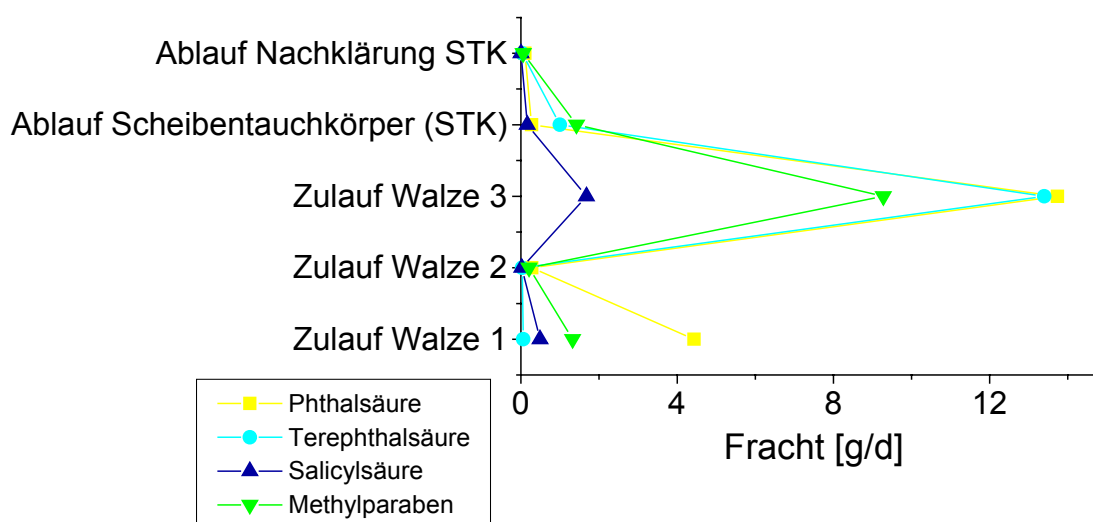


Abbildung 62: Frachtverlauf von Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure und Methylparaben im Scheibentauchkörper (STK)

Aufgrund der Kaskadenanordnung der Scheibentauchkörper (Walzen) bildet sich auf der ersten hochbelasteten Walze eine Biozönose aus, die bevorzugt leicht abbaubare Stoffe verwertet, dadurch nimmt die Fracht der vier aromatischen Verbindungen ab. Die geringste Frachtabnahme war dabei für die Terephthalsäure zu verzeichnen. Im Biofilm der ersten Walze lag ein Teil der Verbindungen sorbiert vor, die Verbindungen konnten in Konzentrationen zwischen 2 mg/kg (C_{PP}) und 146 mg/kg (C_{PP}) nachgewiesen werden. Im Ablauf der zweiten Walze (= Zulauf Walze 3) stieg die Fracht der Verbindungen an, ebenso die im Bewuchs der Walze 2 nachgewiesenen Konzentrationen. Dies deutet auf eine Neubildung der Verbindungen durch mikrobiellen Abbau, z.B. aromatischer Kohlenwasserstoffe, hin. Auf der letzten Walze fand eine weitere Umsetzung der vier Verbindungen durch den Biofilm statt. Für Terephthalsäure und Methylparaben reichten die Eliminationsraten von 93 % bzw. 85 % nicht aus, um die Ausgangskonzentrationen vor der ersten Walze zu

erreichen, so dass es im Ablauf des Scheibentauchkörpers im Vergleich zum Zulauf zu einer Frachterhöhung kam (siehe Bilanzierungsraum STK2, Tabelle 47). Für Phthalsäure und Salicylsäure ergab sich im Scheibentauchkörper eine Elimination von 94 % bzw. 67 %. In der nachfolgenden Nachklärung wurden weitere 4 % bzw. 31 % dieser beiden Verbindungen eliminiert. Auch für Terephthalsäure und Methylparaben fand in der Nachklärung eine Elimination statt, diese wirkte sich aber im Falle der Terephthalsäure nicht auf die Gesamtelimination der Verbindung aus.

Vergleicht man die Eliminationsraten der vier Verbindungen in den drei biologischen Stufen miteinander, so fällt auf, dass sich die biologischen Systeme doch deutlich hinsichtlich ihrer Eliminationseffizienz für diese Substanzen unterscheiden. Das Belebungsverfahren zeigte dabei die geringste Eliminationsleistung. Zwar wurde auch im Scheibentauchkörper die Terephthalsäure nicht eliminiert, dafür waren jedoch die Eliminationsraten der anderen drei Verbindungen mit $\geq 95\%$ sehr hoch. Im Oxidationsgraben wurden alle vier Substanzen mit Eliminationsraten $\geq 90\%$ entfernt. Führt man eine reine Zulauf/Ablauf-Bilanzierung durch, so wurden Salicylsäure und Methylparaben in allen drei biologischen Stufen zwischen 96 % und $> 99\%$ eliminiert, während die Eliminationsraten der Phthalsäure zwischen 70 % (Belebungsverfahren) und 98 % (Scheibentauchkörper) schwankten. Über den Ablauf des Scheibentauchkörpers wurden 59 % der Zulauffracht an Terephthalsäure in den Vorfluter eingetragen. Die Zulauf/Ablauf-Bilanzierung ergab für diese Verbindung eine Elimination von 88 % im Belebungsverfahren und von $> 99\%$ im Oxidationsgraben. Betrachtet man die über den Ablauf der biologischen Stufe ausgetragenen Frachten, setzt also das Hauptaugenmerk auf die mögliche Belastung des als Vorfluters genutzten Fließgewässers, so waren diese im Ablauf des Oxidationsgrabens am geringsten, obwohl bei diesem für nahezu alle Verbindungen die höchsten Zulauffrachten auftraten. Der höchste Frachteintrag für die Polymerkomponente Terephthalsäure erfolgte über den Ablauf des Scheibentauchkörpers (36 mg/d), während für die anderen drei Verbindungen die Frachten im Ablauf des Belebungsverfahrens am höchsten waren.

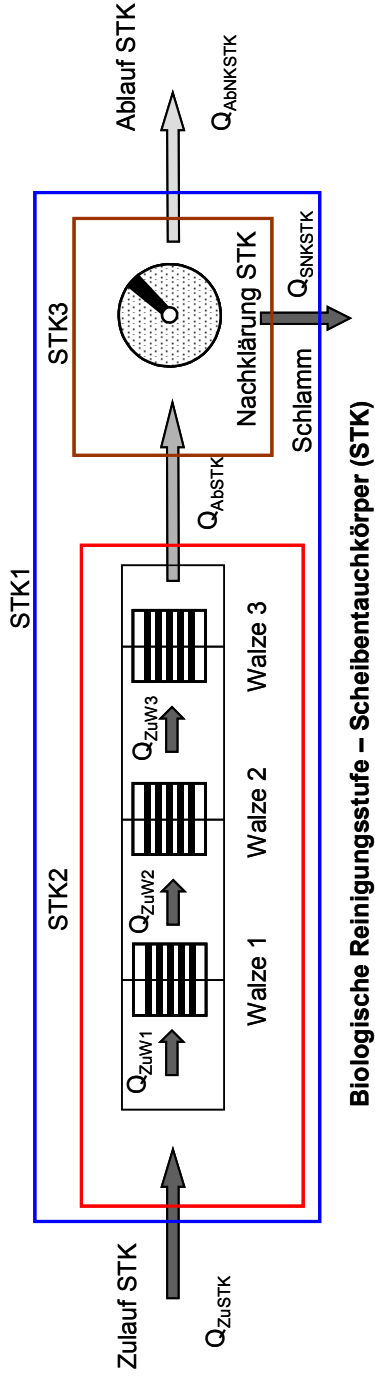


Abbildung 63: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers (STK1: Gesamtverfahren; STK2: Scheibentauchkörper; STK3: Nachklärung Scheibentauchkörper)

Tabelle 47: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Methylparaben (MPara) und Salicylsäure (SaS)

Bilanzierungsraum STK1											Bilanzierungsraum STK2											Bilanzierungsraum STK3										
	Q	PP _{hs}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{Mpara}	Q	PP _{hs}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{Mpara}	Q	PP _{hs}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{Mpara}	Q	PP _{hs}	F _{TerS}	F _{SaS}	F _{Mpara}												
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]												
Eintrag	Q _{ZuSTK}	4432,78	60,00	489,92	1321,64	Q _{ZuSTK}	4432,78	60,00	489,92	1321,64	Q _{AbSTK}	275,43	995,37	162,26	1424,45	Q _{AbSTK}	275,43	995,37	162,26	1424,45												
	Σ	4432,78	60,00	489,92	1321,64	Σ	4432,78	60,00	489,92	1321,64	Σ	275,43	995,37	162,26	1424,45	Σ	275,43	995,37	162,26	1424,45												
Austrag	Q _{AbNKSTK}	102,51	35,55	2,21	59,12	Q _{AbSTK}	275,43	995,37	162,26	1424,45	Q _{AbNKSTK}	3,21	27,60	9,65	6,07	Q _{SNKSTK}	11,39 kg/d	3,21	27,60	9,65												
	Σ	105,72	63,15	11,86	65,19	Σ	275,43	995,37	162,26	1424,45	Σ	105,72	63,15	11,86	65,19	Σ	105,72	63,15	11,86	65,19												
Elimination		98 %	-	98 %	95 %		94 %	-	67 %	-		62 %	94 %	93 %	95 %		62 %	94 %	93 %	95 %												

Der in den Faulturn eingebrachte Rohschlamm setzt sich aus dem Primärschlamm und den im Nachklärbecken der drei biologischen Stufen abgezogenen Schlamm zusammen. In Abbildung 64 ist die prozentuale Frachtzusammensetzung der einzelnen Schlämme für die vier Verbindungen dargestellt. Die über den Primärschlamm eingetragene Fracht der vier Verbindungen setzte sich zu 54 % aus der Polymerkomponente Terephthalsäure zusammen und zu 31 % aus Methylparaben. Auch über den Überschussschlamm des Belebungsverfahrens wurden hauptsächlich diese beiden Verbindungen eingetragen. Die Fracht im Überschussschlamm des Oxidationsgrabens setzte sich zu 41 % aus Methylparaben, zu 30 % aus Phthalsäure und zu 23 % aus Terephthalsäure zusammen. Die Salicylsäure hatte nur einen sehr geringen Anteil im Primärschlamm (1 %) und in den Überschussschlämmen der Systeme mit suspendierter Biomasse, während ihr Anteil im Schlamm aus der Nachklärung des Scheibentauchkörpers bei 21 % lag. Der Primärschlamm trug den größten Anteil zum Rohschlamm bei, gefolgt vom Überschussschlamm des Belebungsverfahrens, die restlichen zwei Schlämme waren von untergeordneter Bedeutung. Somit setzte sich die Belastung des Rohschlammes bezüglich der vier Verbindungen aus 52 % Terephthalsäure, 33 % Methylparaben sowie 13 % Phthalsäure und 2 % Salicylsäure zusammen. Im Faulschlamm dominierte Methylparaben (56 %), gefolgt von Terephthalsäure (27 %), Phthalsäure und Salicylsäure.

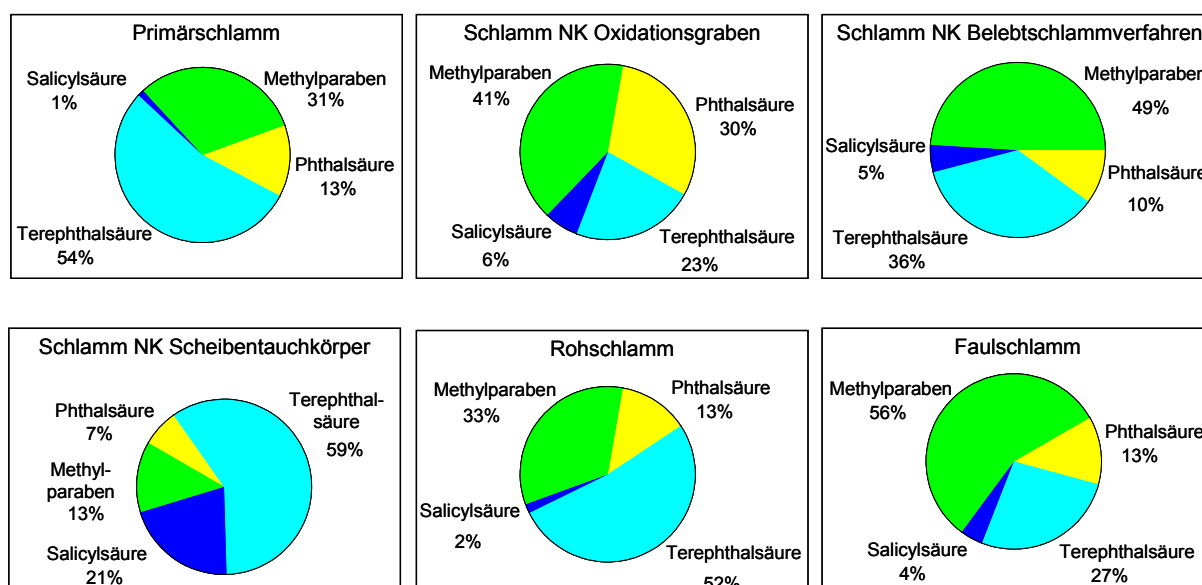


Abbildung 64: Prozentualer Frachtanteil der vier Verbindungen im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung (NK) der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm

Aus der Zusammensetzung von Roh- und Faulschlamm bezüglich der vier Verbindungen ist schon erkennbar, dass Terephthalsäure durch die anaerobe Schlammstabilisierung besser eliminiert wurde als Methylparaben, dessen Eliminationsrate bei 74 % lag. Phthalsäure wurde zu 84 % eliminiert, während Salicylsäure die geringste Eliminationsrate (66 %) der vier Verbindungen aufwies.

5.5.1.4 Verhalten der aromatischen Carbonsäuren 4-*t*-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure

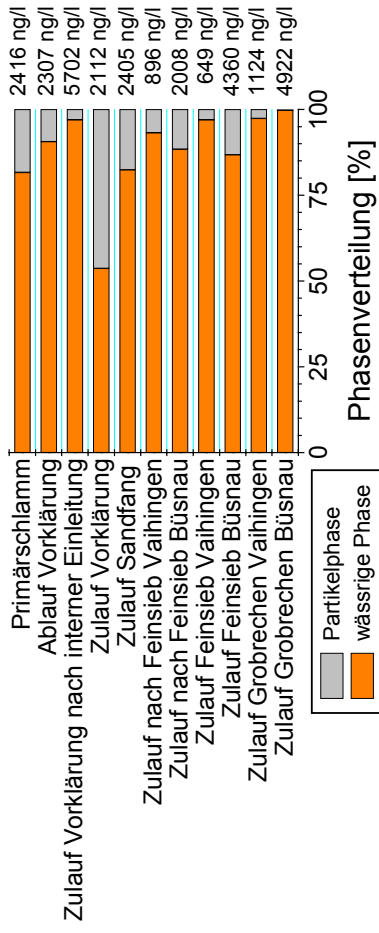
Die als Stabilisator eingesetzte 4-*t*-Butylbenzoesäure ist strukturell verwandt mit dem Arzneimittel Ibuprofen (siehe Tabelle 10). Damit sollte auch die Phasenverteilung der beiden Verbindungen ähnlich sein. Ibuprofen wird aber aufgrund des aciden Wasserstoffs im Propansäurerest leichter abgebaut als der Stabilisator, dessen Abbau blockiert ist. Der Abbau des Lipidsenkens Clofibrinsäure ist ebenfalls erschwert, hier müsste eine Etherbindung gespalten oder ein Chlor-Atom substituiert werden.

Die Substanz 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde zu über 90 % in partikelgebundener Form in die Kläranlage eingetragen, die Konzentration war dabei im häuslichen Abwasser mit 5,1 µg/l (C_{Ges}) höher als die im Abwasserteilstrom des Universitätsgeländes gemessene Konzentration von 2,7 µg/l (C_{Ges}). Auch das Arzneimittel Ibuprofen wurde mit einer fünffach höheren Konzentration hauptsächlich über das Abwasser aus den Wohngebieten der Gemeinde Büsnau eingetragen. Die Konzentrationen des Lipidsenkens Clofibrinsäure lagen in beiden Abwasserteilströmen im unteren ng/l-Bereich; sie waren erheblich niedriger als die minimalsten Konzentrationen, die in den Zuläufen der fünf untersuchten baden-württembergischen Kläranlagen gemessen wurden (siehe Kapitel 5.2 und Anhang 6.2). Während der Klärwerkspassage wurden Ibuprofen und 4-*t*-Butylbenzoesäure zu > 89 % eliminiert. Im Vergleich zu den Eliminationsraten, die bei den anderen untersuchten Kläranlagen auftraten, und den in der Literatur angegebenen Werten lag die Eliminationsrate der Clofibrinsäure im LFKW Stuttgart-Büsnau mit 63 % im oberen Bereich der für den Lipidsenker angegebenen Werte (diese reichen von „keine Elimination“ bis „> 99 %“). In Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze konnte im Kläranlagenablauf nur noch das Antirheumatikum Ibuprofen mit 6 ng/l (C_{WP}) detektiert werden. 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde im Sediment des Bandtälle-Baches vor der Kläranlage mit einer Konzentration von 59 µg/kg (C_{PP}) detektiert, nach der Einleitung des Kläranlagenablaufs konnte der Stabilisator auch in der Wasserphase (13 ng/l; C_{WP}) detektiert

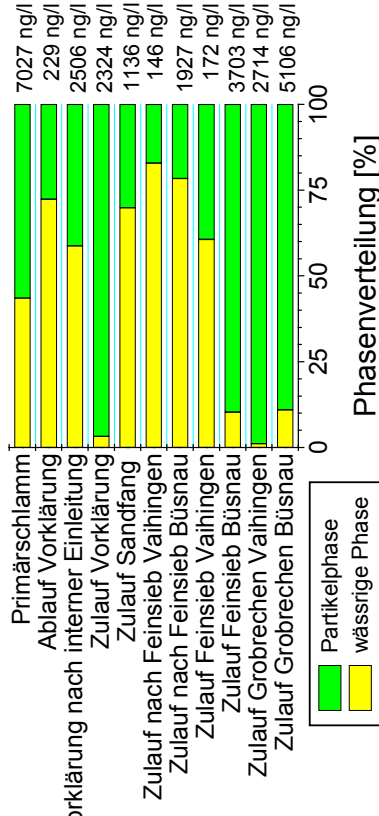
werden. Im mit Abwasser belasteten Teich lag die Konzentration dieser Verbindung bei ca. 11 ng/l (C_{WP}), während im Teich 2 keine Belastung oberhalb der Bestimmungsgrenze mit dieser Substanz festgestellt werden konnte. Clofibrinsäure trat in keinem der untersuchten Gewässer in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze auf. Für Ibuprofen wurden im Bandtälesbach und im abwasserbelasteten Teich Konzentrationen in der Nähe der Bestimmungsgrenze von 2 ng/l (C_{WP}) gemessen, während im Teich 2 die Konzentration bei 16 ng/l (C_{WP}) lag. Im Sediment des Vorfluters war die Konzentration nach der Abwassereinleitung mit 29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}) fast doppelt so hoch wie vor der Kläranlage.

In der mechanischen Reinigungsstufe wurden im Grobrechen des „Abwasserstroms Vaihingen“ deutlich höhere Eliminationsraten für die aromatischen Carbonsäuren erreicht als im Grobrechen des „häuslichen Abwasserteilstroms“ (Tabelle 48, vgl. Bilanzierungsraum M2RV und M2RB). Die Eliminationsraten nahmen dabei von 4-*t*-Butylbenzoesäure über Ibuprofen bis zur Clofibrinsäure ab. Entsprechend der in dieser Reihe abnehmenden Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten bzw. der auf organischen Kohlenstoff bezogenen Adsorptionskoeffizienten (K_{OC} -Wert) nahmen auch die im Rechengut detektierten Konzentrationen der Verbindungen ab (siehe Kapitel 4.1). Die Konzentration von 4-*t*-Butylbenzoesäure betrug im Rechengut beider Grobrechenanlagen 607 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}), Ibuprofen wurde mit einer Konzentration von 85 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}) gefunden, während der Lipidsenker nur noch in einer Konzentration von 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (C_{PP}) nachgewiesen wurde. Für den Befund im Siebgut ergab sich die gleiche Reihenfolge. Die höheren Konzentrationen im Feinsiebgut legen die Vermutung nahe, dass die Verbindungen eher an die dort abgeschiedenen feineren Partikel binden als an die groben Feststoffe, die durch den Grobrechen zurückgehalten werden. Dies legt auch der im Vergleich zum Zulauf Grobrechen höhere partikelgebundene Eintrag im Zulauf zu den Feinsieben nahe. Abbildung 65 zeigt die Änderung der Phasenverteilung der Substanzen während der Passage der mechanischen Reinigungsstufe.

Ibuprofen



4-t-Butylbenzoesäure



Clofibrinsäure

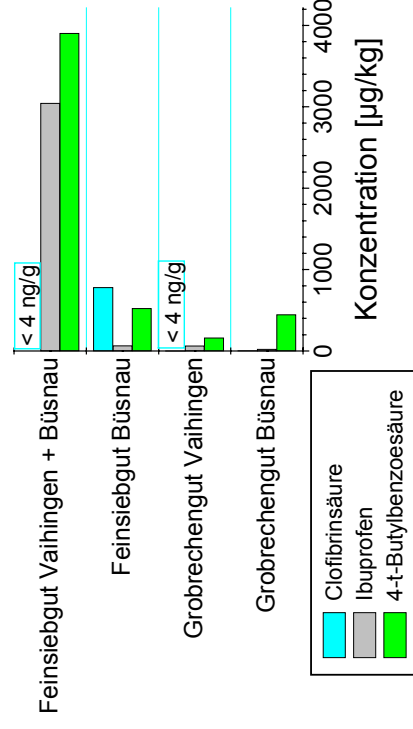
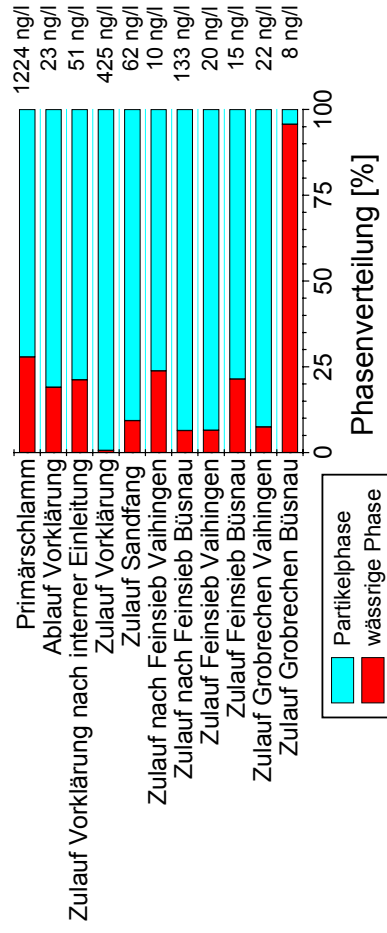


Abbildung 65: Konzentrationen und Phasenverteilung von 4-t-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure im Abwasser von Zulauf und Abläufen der mechanischen Reinigungsstufe sowie im Primärschlamm, Grobrechen- und Feinsiebgut

Der hohe Anteil der partikelgebundenen Form beim Lipidsenker Clofibrinsäure ist zunächst verwunderlich, lässt sich aber durch die analytische Vorgehensweise erklären. Im Medikament liegt Clofibrat, der Ethylester der Clofibrinsäure, vor. Der partikelbindende Ester Clofibrat liegt nach der Derivatisierung als Clofibrinsäuremethylester vor und erhöht somit den Anteil der partikelgebundenen Form des Lipidsenkers Clofibrinsäure.

Nach den Grobrechnen verschob sich beim Stabilisator 4-*t*-Butylbenzoesäure die Phasenverteilung im Abwasser hin zur gelösten Form, während bei den anderen beiden Substanzen der partikelgebundene Anteil zunahm. Auffällig ist, dass bei allen drei Carbonsäuren im Zulauf zur Vorklärung der höchste partikelgebundene Anteil auftrat, sie binden also vermehrt an die durch die Belüftung im Sandfang in Suspension gehaltenen organischen Schmutzstoffe und werden mit diesen ausgetragen. Dies ließ sich auch schon bei Bisphenol A und in weniger ausgeprägter Form auch beim Desinfektionsmittel Triclosan beobachten.

Die im Zulauf zur Vorklärung auftretende Konzentrationsspitze der Clofibrinsäure wurde, wie schon erwähnt, möglicherweise durch die vermehrte Bindung von Clofibrat an die Partikel verursacht. In der Vorklärung (Bilanzierungsraum M4) wurde Clofibrinsäure zu 34 % eliminiert, im Primärschlamm konnte das Arzneimittel in einer Konzentration von 1224 ng/l (c_{Ges}) nachgewiesen werden. Das Antirheumatikum Ibuprofen, dessen Eliminationsrate in der Vorklärung 59 % betrug, wurde in den Primärschlamm hauptsächlich über die Wasserphase eingetragen, lag also im Schlamm-Wasser-Gemisch quasisorbiert vor. Für 4-*t*-Butylbenzoesäure ergab sich im Primärschlamm nahezu eine Gleichverteilung zwischen Wasserphase und Partikelphase. In der Vorklärung verringerte sich die Fracht dieser Verbindung um 91 %, davon wurden 2 % über den Primärschlamm ausgetragen und 89 % mikrobiell abgebaut. Ibuprofen und 4-*t*-Butylbenzoesäure wurden hauptsächlich gelöst in die biologischen Reinigungsstufen eingetragen, für Clofibrinsäure ist eine Aussage aufgrund der möglichen Überbewertung des partikelgebundenen Eintrags schwierig.

Tabelle 48: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS)

	Bilanzierungsraum M2RB				Bilanzierungsraum M2RV				Bilanzierungsraum M2SIB				Bilanzierungsraum M2SIV				
	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	
Eintrag	Q _B	648,0	3308,69	3189,25	5,36	Q _V	1209,6	3282,35	1359,13	26,79	Q _{RB}	648,0	Q _{RV}	1209,6	207,55	785,55	24,14
	Σ	3308,69	3189,25	5,36	Σ	3282,35	1359,13	26,79	Σ	2399,35	2825,22	10,04	Σ	207,55	785,55	24,14	
Austrag	Q _{RB}	648,0	2399,35	2825,22	10,04	Q _{RV}	1209,6	207,55	785,55	24,14	Q _{SIB}	648,0	Q _{SV}	1209,6	176,41	1084,20	12,60
	R _{GB}	3,3 kg/d	1,47	0,07	0,01	R _{GV}	6,2 kg/d	1,00	0,39	< BG	F _{GB}	17,4 kg/d	9,11	1,13	13,62	F _{GB+V}	50,0 kg/d
	Σ	2400,82	2825,29	10,05	Σ	208,55	785,94	24,14	Σ	1258,07	1302,51	100,05	Σ	362,50	1235,30	-1,02	
Elimination		27 %	11 %	-		94 %	42 %	10 %		48 %	54 %	-		-	-	-	-
	Bilanzierungsraum M2				Bilanzierungsraum M3				Bilanzierungsraum M4				Bilanzierungsraum M1				
	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	
Eintrag	Q _B	648,0	3308,69	3189,25	5,36	Q _{ZuSa}	1857,6	2111,14	4468,41	114,91	Q _{ZuKIE}	1872,6	4691,78	10678,38	94,81	Q _B	648,0
	Q _V	1209,6	3282,35	1359,13	26,79						-Q _{ZuOXI}	74,9	187,67	427,14	3,79	Q _V	1209,6
	Σ	6591,04	4548,38	32,15	Σ	2111,14	4468,41	114,91	Σ	4504,11	10251,24	97,02	Σ	6591,04	4548,38	32,15	
Austrag	Q _{ZuSa}	1857,6	2111,14	4468,41	114,91	Q _{AbSa}	1857,6	4317,16	3923,90	789,35	Q _{AbVK}	1797,7	412,34	4147,65	41,33	Q _{AbVK}	1797,7
	R _{GB}	3,3 kg/d	1,47	0,07	0,01					Q _{PS}	15,0	105,40	36,24	18,37	Q _{PS}	15,0	
	R _{GV}	6,2 kg/d	1,00	0,39	< BG					R _{GB+V}	9,2 kg/d	2,47	0,46	0,01			
	-F _{GB}	17,4 kg/d	9,11	1,13	13,62					-F _{GB+V}	50,0 kg/d	195,20	152,23	< BG			
	F _{GB+V}	50,0 kg/d	195,20	152,23	< BG					Q _{ZuOXI}	74,9	187,67	427,14	3,79			
	Σ	2299,7	4619,97	101,3	Σ	4317,16	3923,90	789,35	Σ	517,74	4183,89	59,70	Σ	903,08	4763,72	63,50	
Elimination		65 %	-	-		-	12 %	-		89 %	59 %	34 %		86 %	-	-	

Die Gesamtbilanz für den Oxidationsgraben (siehe Tabelle 49, Bilanzierungsraum Oxi1) ergab für Clofibrinsäure eine Elimination von 65 % über mikrobiellen Abbau, für die anderen beiden Substanzen sogar von über 90 %. Betrachtet man den Oxidationsgraben getrennt von der nachfolgenden Nachklärung (Bilanzierungsraum Oxi2), so wurden dort 79 % der Zulauffracht des Stabilisators 4-*t*-Butylbenzoesäure entfernt. In der nachfolgenden Nachklärung des Oxidationsgrabens fand eine weitere Reduktion der Gesamtfracht zum Oxidationsgraben statt, 6 % wurden über den Schlamm abgedichtet und 15 % mikrobiell abgebaut (Bilanzierungsraum Oxi1). Die Frachterhöhung des Lipidsenkers Clofibrinsäure im Ablauf des Oxidationsgrabens, die mit einer Erhöhung des Schwebstoffgehaltes einherging, führte dazu, dass dort keine Eliminationsrate angegeben werden kann. Dieses Phänomen der Frachterhöhung im Ablauf des Oxidationsgrabens war auch schon bei Bisphenol A zu beobachten. 30 % der Zulauffracht wurden über den Überschussschlamm des Oxidationsgrabens entnommen, 5 % verließen das System mit dem Ablauf.

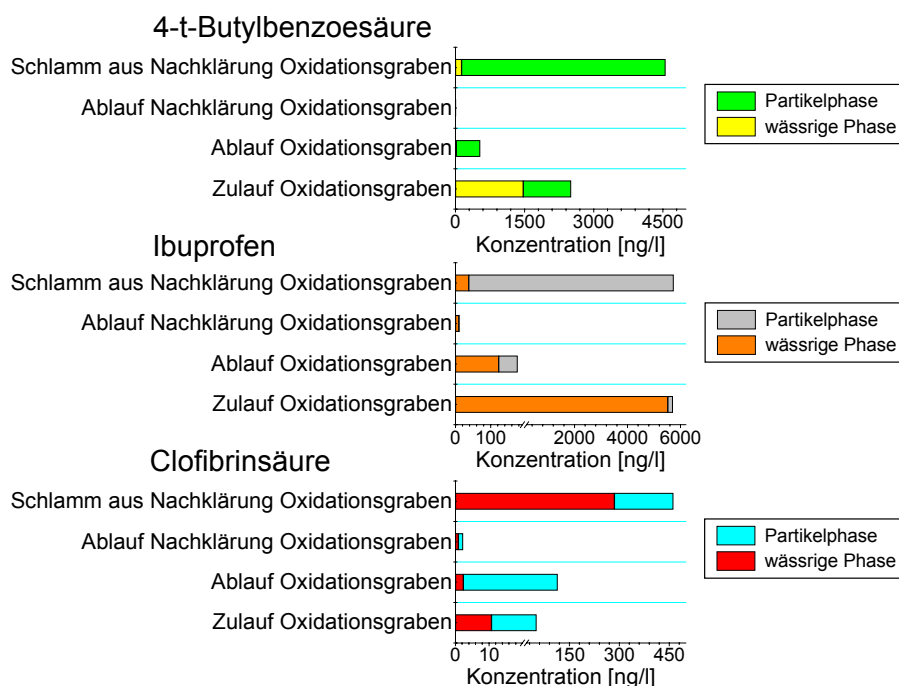


Abbildung 66: Konzentrationen und Phasenverteilung von 4-*t*-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure im Abwasser von Zu- und Abläufen des Oxidationsgrabens sowie im Überschussschlamm

Die Phasenverteilung der Verbindungen im Überschussschlamm des Oxidationsgrabens zeigt, dass Clofibrinsäure quasisorbiert im Schlamm-Wasser-Gemisch vorlag, während die anderen beiden Verbindungen an die Schlammpartikel sorbiert waren.

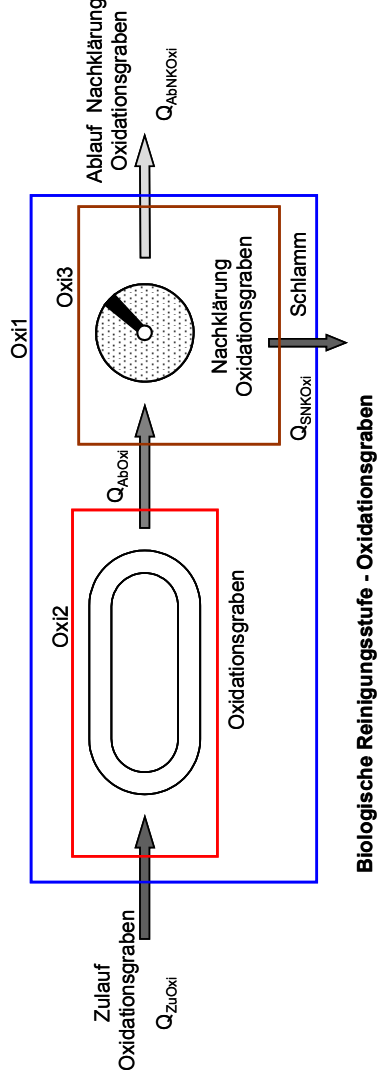


Abbildung 67: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (Oxi1: Gesamtverfahren; Oxi2: Oxidationsgraben; Oxi3: Nachklärung Oxidationsgraben)

Tabelle 49: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3) sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrisäure (CS)

Bilanzierungsraum Oxi1						Bilanzierungsraum Oxi2						Bilanzierungsraum Oxi3					
	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}		Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}		Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}			
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]		[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]			
Eintrag	Q _{ZuOxi}	187,67	427,14	3,79	Q _{ZuOxi}	74,9	187,67	427,14	3,79	Q _{AbOxi}	74,9	40,10	13,17	8,53			
	Σ	187,67	427,14	3,79	Σ	187,67	427,14	427,14	3,79	Σ	40,10	13,17	13,17	8,53			
Austrag	Q _{AbNKOxi}	0,50	0,87	0,17	Q _{AbOxi}	74,9	40,10	13,17	8,53	Q _{AbNKOxi}	74,9	0,50	0,87	0,17			
	Q _{SNKOxi}	11,39	14,33	1,15						Q _{SNKOxi}	2,5	11,39	14,33	1,15			
	Σ	11,89	15,20	1,32	Σ	40,10	40,10	13,17	8,53	Σ	11,89	11,89	15,20	1,32			
Elimination		94 %	96 %	65 %		79 %	97 %	97 %	–		70 %	70 %	–	85 %			

Im „konventionellen“ Belebungsverfahren wurden für die Arzneimittel sehr gute Eliminationsraten mit $\geq 99\%$ erreicht. Die Konzentration der 4-*t*-Butylbenzoesäure im Ablauf des Belebungsverfahrens lag wie die des Lipidsenkers Clofibrinsäure unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze. 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde zu 75 % abgebaut, die restlichen 25 % wurden dem System über den Überschussschlamm entzogen. Tabelle 50 zeigt die Eliminationsraten der Verbindungen in den einzelnen Stufen des Belebungsverfahrens und im Gesamtverfahren. Der Zulauf zum Denitrifikationsbecken setzt sich aus den Teilströmen „Zulauf Biologie“ (Q_{ZuBB}), dem Kreislaufwasser (Q_K) und dem Rücklaufschlamm (Q_{RS}) zusammen (siehe Abbildung 49). 93 % der Fracht der 4-*t*-Butylbenzoesäure wurden dabei über den Rücklaufschlamm dem Denitrifikationsbecken zugeführt. Der Hauptanteil der Zulauf-fracht des Lipidsenkers Clofibrinsäure zur vorgeschalteten Denitrifikation bestand aus der über das Kreislaufwasser zugeführten Fracht, während bei Ibuprofen der tatsächliche Zulauf zur biologischen Stufe mit 57 % den größten Anteil an der Gesamtfracht ausmachte. Die Ibuprofen-Fracht wurde unter den im Denitrifikationsbecken vorherrschenden Bedingungen um 47 % infolge mikrobiellen Abbaus reduziert. Bei der Clofibrinsäure verließen 87 % der Zulauffracht die Denitrifikationsstufe über den Ablauf, dies entspricht in etwa der über das Kreislaufwasser zugeführten Fracht. Die der Phosphorelimination dienende Simultanfällung verminderte nur die Ibuprofen-Fracht, und zwar um weitere 44 %. Im Schlamm, der der Fällungsrinne entnommen wurde, konnte die Verbindung mit einer Konzentration von 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (c_{PP}) detektiert werden. Die Konzentration der Clofibrinsäure lag dreimal so hoch wie die des Antirheumatikums, 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde mit der höchsten Konzentration von 131 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (c_{PP}) nachgewiesen. In der Nitrifikationskaskade reduzierten sich die Frachten der Clofibrinsäure um 13 %, die Elimination des Stabilisators lag bei 97 %. Ibuprofen wurde erst in der Nachklärung mit 68 % entfernt, 30 % wurden über Überschuss- und Rücklaufschlamm entnommen, so dass im Ablauf der Belebungsstufe 2 % der insgesamt in die biologische Stufe eingetragenen Fracht verblieben. Der hohe Frachtanteil an 4-*t*-Butylbenzoesäure, der über den Rücklaufschlamm in das Denitrifikationsbecken gelangte, ergab für diese Verbindung eine negative Bilanz in der Nachklärung (Bilanzierungsraum BB4). Im Ablauf der Belebungsstufe trat diese Substanz aber nicht mehr in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l (c_{WP}) auf.

Tabelle 50: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clotibrinsäure (CS)

Bilanzierungsraum BB2							Bilanzierungsraum BB3						
	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	
Eintrag	Q _{ZUBB}	1629,1	373,68	3758,81	37,45	Q _{nFa}	8823,4	18224,02	2714,28	584,38			
	Q _K	4887,4	307,12	2258,50	280,24								
	Q _{RS}	2306,9	9651,08	537,87	1,67								
	Σ		10332,00	6555,18	319,36	Σ		18224,02	2714,28	584,38			
Austrag	Q _{AbDN}	8823,4	14171,17	3483,29	277,73	Q _{AbN}	8823,4	554,45	4077,34	505,92			
	Q _{SDN*}	290,0	140,91	20,31	< BG								
	Σ		14312,08	3503,60	277,73	Σ		554,45	4077,34	505,92			
Elimination			-	47 %	13 %			97 %	-	13 %			
Bilanzierungsraum BB4							Bilanzierungsraum BB1						
	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	
Eintrag	Q _{ZUNKBB}	3936,0	247,33	1818,84	225,69	Q _{ZUBB}	1629,1	373,68	3758,81	37,45			
	Σ		247,33	1818,84	225,69	Σ		373,68	3758,81	37,45			
Austrag	Q _{US}	22,5	94,13	5,25	< BG	Q _{ABB}	1629,1	< BG	36,63	< BG			
	Q _{RS}	2306,9	9651,08	537,87	1,67	Q _{US}	22,5	94,13	5,25	< BG			
	Q _{ABB}	1629,1	< BG	36,63	< BG								
	Σ		9745,21	579,75	1,67	Σ		94,13	41,88	< BG			
Elimination			-	68 %	99 %			75 %	99 %	> 99 %			

* im System verbleibend

Für Ibuprofen wies der Scheibentauchkörper eine sehr geringe Eliminationsrate von nur 43 % auf (durch mikrobiellen Abbau verursacht). 52 % der Zulauf Fracht an Ibuprofen fanden sich im Ablauf dieser biologischen Stufe wieder. Die durch mikrobielle Abbau- und Umwandlungsprozesse verursachte Elimination lag für 4-*t*-Butylbenzoesäure und Clofibrinsäure bei 97 %. Betrachtet man das Eliminationsverhalten des Lipidsenkens im Scheibentauchkörper, so waren bereits nach der ersten Walze 90 % der Fracht dem System entnommen. Walze 2 und Walze 3 trugen weitere 5 % bzw. 3 % zur Gesamtelimination von 98 % bei (Bilanzierungsraum STK2). Zur Gesamteliminationsrate der 4-*t*-Butylbenzoesäure trug die Nachklärung etwas stärker bei. Die im Vergleich zum Scheibentauchkörper längere Aufenthaltszeit im Nachklärbecken förderte offensichtlich den mikrobiellen Abbau dieser Verbindung. Dies wurde auch an der im Vergleich zum Belebungsverfahren besseren Elimination dieser Substanz im Oxidationsgraben ersichtlich.

Die Untersuchungen des mikrobiellen Bewuchses der Walzen zeigten ein Anwachsen der Konzentrationen von der ersten auf die zweite Walze, danach sanken die Konzentrationen im Scheibenbewuchs wieder ab. Dadurch lässt sich der Anstieg der Konzentrationen von Ibuprofen und 4-*t*-Butylbenzoesäure im Zulauf zur dritten Walze erklären. Während Clofibrinsäure in der Biomasse der letzten Walze nicht mehr nachgewiesen werden konnte, lagen die Konzentrationen der anderen beiden Verbindungen nur um etwa die Hälfte niedriger als auf der zweiten Walze. Die Phasenverteilung in den Zuläufen zu den einzelnen Walzen drehte sich für Clofibrinsäure komplett um: waren im Zulauf zur ersten Walze noch 99 % partikelgebunden, lagen im Zulauf zur letzten Walze 100 % gelöst vor. Die Verschiebung der Phasenverteilung der Clofibrinsäure in Richtung Wasserphase deutet auf einen starken Abbau des Esters Clofibrat (Hydrolyse zu Clofibrinsäure) hin. Bei den anderen beiden Verbindungen nahm der Anteil der gelöst vorliegenden Verbindung nur bis zum Zulauf zur zweiten Walze zu. Möglicherweise erklärt dies den schlechteren Abbau der Verbindungen im Scheibentauchkörper an sich.

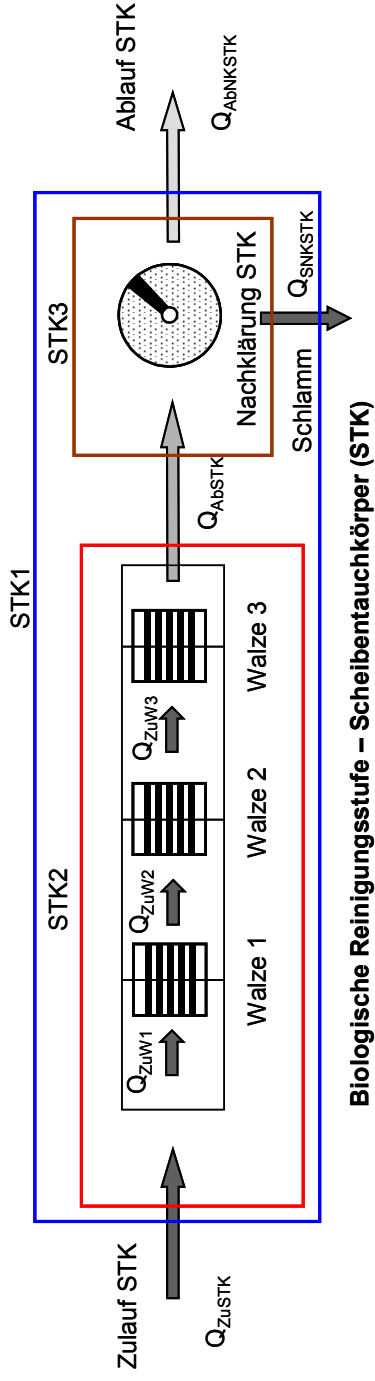


Abbildung 68: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers (STK1: Gesamtverfahren; STK2: Scheibentauchkörper; STK3: Nachklärung Scheibentauchkörper)

Tabelle 51: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibriensäure (CS)

		Bilanzierungsraum STK1					Bilanzierungsraum STK2					Bilanzierungsraum STK3				
	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}	Q	F _{BBS}	F _{IP}	F _{CS}
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[mg/d]
Eintrag	Q _{ZUSTK}	57,17	8,05	5,89	Q _{ZUSTK}	57,17	8,05	5,89	Q _{AbSTK}	33,91	1,22	0,09	168,5	33,91	1,22	0,09
	Σ	57,17	8,05	5,89	Σ	57,17	8,05	5,89	Σ	33,91	1,22	0,09	168,5	33,91	1,22	0,09
Austrag	Q _{AbNKSTK}	< BG	4,16	< BG	Q _{AbSTK}	33,91	1,22	0,09	Q _{AbNKSTK}	168,5	11,39 kg/d	1,94	168,5	< BG	4,16	< BG
	Q _{SNKSTK}	1,94	0,41	0,17	Q _{SNKSTK}	1,94	0,41	0,17	Q _{SNKSTK}	11,39 kg/d	1,94	0,41	11,39 kg/d	1,94	4,57	0,17
	Σ	1,94	4,57	0,17	Σ	33,91	1,22	0,09	Σ	168,5	11,39 kg/d	1,94	168,5	1,94	4,57	0,17
Elimination		97 %	43 %	97 %		41 %	85 %	98 %		41 %	85 %	98 %		94 %	-	-

Vergleicht man die Eliminationsleistungen der drei biologischen Stufen miteinander, zeigte sich, dass jedes System für eine der drei Verbindungen eine geringere Eliminationsleistung aufwies. Der Scheibentauchkörper wies für Ibuprofen die geringste Elimination auf, entfernte aber 4-*t*-Butylbenzoesäure und Clofibrinsäure effektiv. Im Belebungsverfahren war die Gesamtelimination des Stabilisators geringer als die der beiden Arzneimittelwirkstoffe. Der Oxidationsgraben dagegen wies Eliminationsraten ≥ 94 % für Ibuprofen und 4-*t*-Butylbenzoesäure auf.

Über den Rohschlamm gelangten 213 mg 4-*t*-Butylbenzoesäure, 56 mg Ibuprofen und 20 mg Clofibrinsäure pro Tag in den Faulturm. Im anaeroben Schlammstabilisierungsprozess wies Ibuprofen mit 13 % die geringste Eliminationsrate auf, gefolgt von 4-*t*-Butylbenzoesäure mit 36 % und Clofibrinsäure mit 61 %. Clofibrinsäure trat im Faulschlamm mit einer Konzentration von 2,5 $\mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) auf. Die Konzentrationen der anderen beiden Verbindungen waren mit ≥ 75 $\mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) deutlich höher.

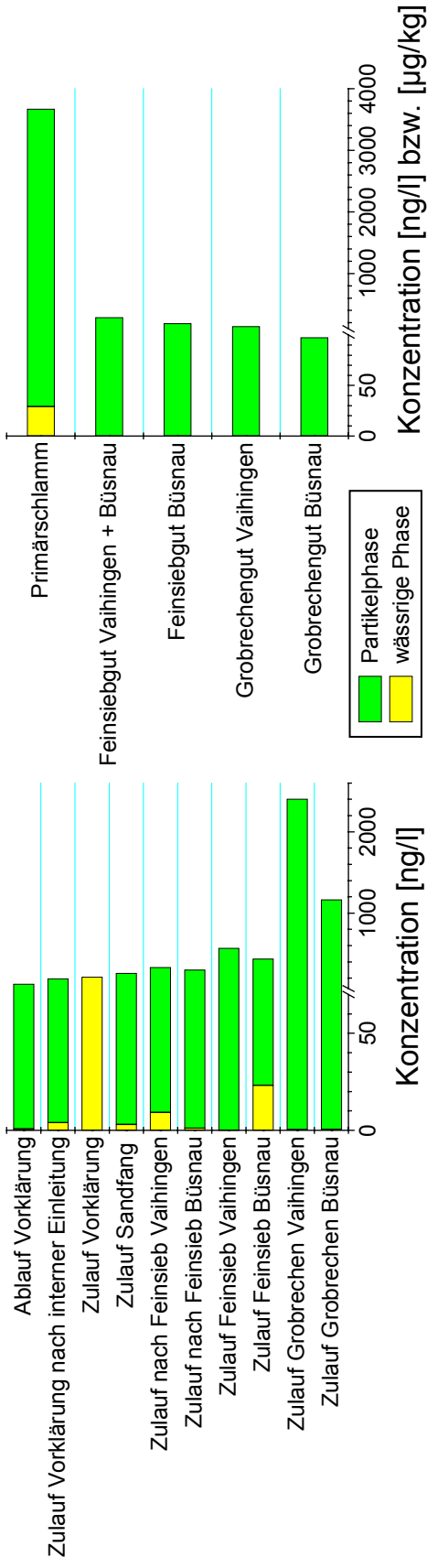
5.5.1.5 Verhalten der lipophilen Verbindungen BDE-47 und BDE-99

Aufgrund ihrer Eigenschaften (persistent, lipophil, sehr schlecht wasserlöslich) werden die polybromierten Diphenylether BDE-47 und BDE-99 hauptsächlich in partikelgebundener Form in die Kläranlage eingetragen. Über die im Abwasserteilstrom der Universität Stuttgart enthaltenen Schwebstoffe wurde eine zehnfach höhere Konzentration eingetragen als dies über die Partikel im häuslichen Abwasser geschah. Die Gesamtkonzentration des Tetrabromdiphenylethers BDE-47 betrug im Abwasser des „Vaihinger Zulaufs“ 2,4 $\mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) und im „Büsnauer Abwasser“ 1,2 $\mu\text{g/l}$ (c_{Ges}). Die Konzentrationen des Pentabromdiphenylethers waren mit 498 ng/l (c_{Ges}) bzw. 193 ng/l (c_{Ges}) geringer. Im Ablauf der Kläranlage konnten diese beiden Verbindungen nicht mehr nachgewiesen werden, so dass sich eine theoretische Elimination von über 99 % ergibt. Berücksichtigt man aber nicht nur den Kläranlagenablauf als Austragsweg der Verbindungen aus der Kläranlage, sondern auch Rechen- und Siebgut sowie den Faulschlamm (siehe Abbildung 44), ergab sich für BDE-47 eine Eliminationsrate von 96 %. Die von BDE-99 lag bei 93 %. Aufgrund der sehr geringen Wasserlöslichkeit der polybromierten Diphenylether kann von niedrigen Konzentrationen in Gewässern ausgegangen werden. In den untersuchten Fließgewässern wurden BDE-47 bzw. BDE-99 nicht bzw. nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/l (c_{WP}) nachgewiesen. Bei den Sedimentunter-

suchungen zeigte sich auch bei den polybromierten Diphenylethern das Kuriosum, dass im Bachsediment vor der Kläranlage die Konzentrationen von BDE-47 und BDE-99 (59 µg/kg bzw. 22 µg/kg; c_{PP}) höher lagen als im Sediment nach der Abwassereinleitung.

In Abbildung 69 sind die Konzentrationen und die Phasenverteilung der polybromierten Diphenylether BDE-47 und BDE-99 im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe dargestellt. Mit Ausnahme der Probe aus dem Zulauf zur Vorklärung lagen die beiden Verbindungen in allen Abwässern zu über 95 % partikelgebunden vor. Möglicherweise ist der Befund in der Zulaufprobe der Vorklärung auf den lösungsvermittelnden Effekt von Detergentien oder Fettsäuren im Zulauf zur Vorklärung zurückzuführen. Interessanterweise konnten höherbromierte Diphenylether, und zwar Hexabromdiphenylether, nur in der Probe aus dem Zulauf zur Vorklärung detektiert werden. In den Rechenanlagen wurde die Fracht der Flammschutzmittel um 74 % (BDE-47) bzw. 27 % (BDE-99) reduziert. Im Rechengut wurden die beiden Flammschutzmittel in vergleichbaren Konzentrationen nachgewiesen, diese lagen zwischen 97 µg/kg (c_{PP}) und 139 µg/kg (c_{PP}). Dagegen wurde im Feinsiebgut nur der Tetrabromdiphenylether BDE-47 nachgewiesen. Die Konzentration betrug im Feinsiebgut beider Anlagen 284 µg/kg (c_{PP}). In den Siebanlagen überwog die Elimination der Verbindungen im partikelreicheren häuslichen Abwasserstrom (vergleiche Bilanzierungsraum M2SiB und M2SiV, Tabelle 52). Insgesamt betrug die Elimination in den Rechen- und Siebanlagen 86 % für BDE-47 und 37 % für BDE-99. Im Sandfang (Bilanzierungsraum M3) wurden die Frachten zu einem geringen Prozentsatz reduziert, auch in der Vorklärung betrug die Elimination nur 20 %. Dies ist möglicherweise durch die oben erwähnte Phasenverteilung der Verbindungen bedingt. Im Primärschlamm wurden die Diphenylether mit einer Konzentration von 3,6 µg/l (c_{Ges}) nachgewiesen. Die Gesamtbilanzierung der mechanischen Reinigungsstufe führte für BDE-47 zu einer Eliminationsrate von 91 %, während BDE-99 nur zu 52 % vermindert wurde. 7 % der eingetragenen Fracht an BDE-99 wurde mit dem Primärschlamm dem System entzogen, über den Ablauf der Vorklärung verließen 38 % der Zulauffracht die mechanische Reinigungsstufe. Im Vergleich dazu wurden nur noch 6 % der Zulauffracht an BDE-47 in die biologischen Systeme Scheibentauchkörper und Belebungsverfahren eingetragen.

BDE-47



BDE-99

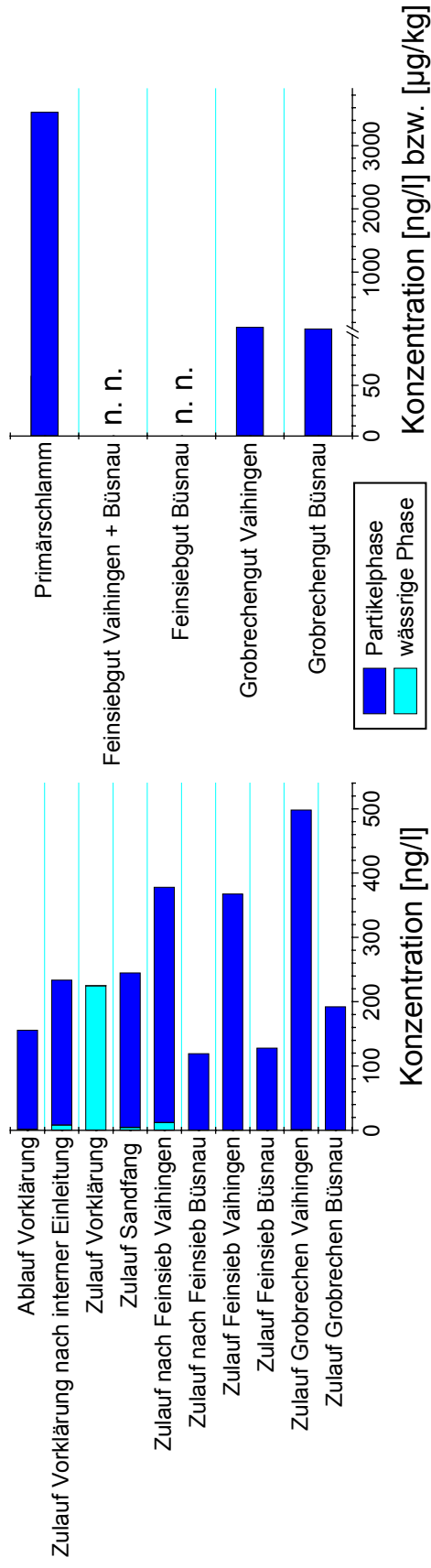


Abbildung 69: Konzentrationen und Phasenverteilung von BDE-47 und BDE-99 im Abwasser von Zu- und Abläufen der einzelnen Prozessschritte der mechanischen Reinigungsstufe sowie in Rechen-, Siebgut und Primärschlamm

Tabelle 52: Einzelbilanzen sowie Gesamtbilanz der mechanischen Reinigungsstufe für BDE-47 und BDE-99

	Bilanzierungsraum M2RB			Bilanzierungsraum M2RV			Bilanzierungsraum M2SIB			Bilanzierungsraum M2SIV				
	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [m g/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q _v [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]		
Eintrag	Q _B	648,0	754,40	Q _v	1209,6	2905,59	Q _{RB}	648,0	282,88	83,07	Q _{RV}	1209,6	685,69	444,89
	Σ	754,40	124,78	Σ	2905,59	602,72	Σ	282,88	83,07	Σ	685,69	444,89		
Austrag	Q _{RB}	648,0	282,88	Q _{RV}	1209,6	444,89	Q _{SIB}	648,0	193,89	77,35	Q _{SIV}	1209,6	398,79	457,29
	R _{GB}	3,3 kg/d	0,32	R _{Gv}	6,2 kg/d	0,86	F _{GB}	17,4 kg/d	3,26	n. n.	F _{GB+v}	50,0 kg/d	14,22	n. n.
	Σ	283,2	83,41	Σ	686,55	445,67	Σ	197,15	77,35	Σ	416,27	457,29		
Elimination		62 %	33 %		76 %	26 %		70 %	7 %		39 %	-		
Bilanzierungsraum M1														
	Bilanzierungsraum M2			Bilanzierungsraum M3			Bilanzierungsraum M4			Bilanzierungsraum M1				
	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]		
Eintrag	Q _B	648,0	754,40	Q _{ZuSa}	1857,6	483,74	Q _{ZuKIE}	1872,6	438,10	Q _B	648,0	754,40		
	Q _v	1209,6	2905,59	Q _{ZuSa}	1857,6	483,74	-Q _{ZuOXI}	74,9	17,52	Q _v	1209,6	2905,59		
	Σ	3659,99	727,50	Σ	483,74	454,96	Σ	347,16	420,58	Σ	3659,99	727,50		
Austrag	Q _{ZuSa}	1857,6	483,74	Q _{AuSa}	1857,6	394,74	Q _{ABVK}	1797,7	280,03	Q _{ABVK}	1797,7	226,99		
	R _{GB}	3,3 kg/d	0,32	R _{GB}	6,2 kg/d	0,86	Q _{PS}	15,0	53,86	Q _{PS}	15,0	55,05		
	R _{Gv}	6,2 kg/d	0,86	R _{Gv}	17,4 kg/d	3,26	R _{GB+v}	9,5 kg/d	1,18	R _{GB+v}	9,5 kg/d	1,18		
	- F _{GB}	17,4 kg/d	3,26	n. n.	n. n.	n. n.	F _{GB+v}	50,0 kg/d	14,22	F _{GB+v}	50,0 kg/d	14,22		
	F _{GB+v}	50,0 kg/d	14,22	n. n.	n. n.	n. n.	Q _{ZuOXI}	74,9	17,52	Q _{ZuOXI}	74,9	14,46		
	Σ	495,88	456,08	Σ	394,74	420,24	Σ	282,04	333,89	Σ	311,90	352,53		
Elimination		86 %	37 %		18 %	8 %		19 %	21 %		91 %	52 %		

Im Zulauf zum Oxidationsgraben lagen die Verbindungen zu $\geq 96\%$ partikelgebunden vor, über den Ablauf des Oxidationsgrabens wurden sie ausschließlich partikelgebunden ausgetragen. Nach der Nachklärung verschob sich das Verhältnis von partikelgebundener zu gelöst vorliegender Verbindung für BDE-47 geringfügig; 12 % der Substanz wurden mit der Wasserphase aus der Nachklärung transportiert. Im Überschussschlamm des Oxidationsgrabens lagen die Verbindungen in vergleichbaren Konzentrationen wie im Primärschlamm vor. Im eigentlichen Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi2, Tabelle 53) wurde die BDE-47-Fracht um 15 % vermindert, die von BDE-99 um das Doppelte. In der anschließenden Nachklärung ergab sich eine weitere Reduktion der zufließenden Frachten. Insgesamt ergaben sich für die beiden Verbindungen im Oxidationsgraben Eliminationsraten von 18 % für den Tetrabromdiphenylether bzw. 38 % für BDE-99. Über die Schlammentnahme in der Nachklärung des Oxidationsgrabens wurden 75 % der Zulauffracht an BDE-47 aus der biologischen Stufe ausgetragen, so dass die Ablauffracht 7 % der Zulauffracht betrug. Die über den Ablauf ausgetragene Fracht an BDE-99 entspricht 13 % der Zulauffracht, im Überschussschlamm fanden sich 49 % der Zulauffracht wieder. Im Gesamtablauf dieser biologischen Reinigungsstufe konnten im Gegensatz zum Ablauf des Oxidationsgrabens auch Tribromdiphenylether nachgewiesen werden. Die Konzentrationen im Überschussschlamm lagen um den Faktor 3 niedriger als die des Pentabromdiphenylethers BDE-99 bzw. des Tetrabromdiphenylethers BDE-47.

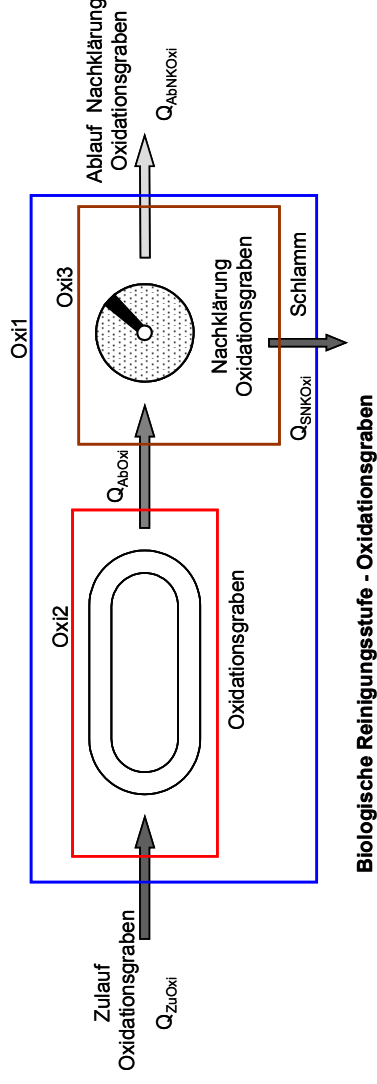


Abbildung 70: „Bilanzierungsräume“ des Oxidationsgrabens der Kläranlage Stuttgart-Büsnau (Oxi1: Gesamtverfahren; Oxi2: Oxidationsgraben; Oxi3: Nachklärung Oxidationsgraben)

Tabelle 53: Einzelbilanz des Oxidationsgrabens (Oxi2) und der anschließenden Nachklärung (Oxi3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (Oxi1) für BDE-47 und BDE-99

	Bilanzierungsraum Oxi1				Bilanzierungsraum Oxi2				Bilanzierungsraum Oxi3			
	Q	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]
Eintrag	Q _{ZuOxi}	14,46	17,52	Q _{ZuOxi}	14,46	17,52	Q _{AbOxi}	14,46	17,52	Q _{AbOxi}	12,23	11,50
	Σ	14,46	17,52	Σ	14,46	17,52	Σ	14,46	17,52	Σ	12,23	11,50
Austrag	Q _{AbNKOxi}	0,94	2,37	Q _{AbOxi}	12,23	11,50	Q _{AbNKOxi}	12,23	11,50	Q _{AbNKOxi}	0,94	2,37
	Q _{SnKOxi}	10,90	8,57				Q _{SnKOxi}			Q _{SnKOxi}	10,90	8,57
	Σ	11,84	10,94	Σ	12,23	11,50	Σ	12,23	11,50	Σ	11,84	10,94
Elimination		18 %	38 %		15 %	34 %		15 %	34 %		11 %	5 %

Die Eliminationsraten im Belebungsverfahren waren mit $\geq 98\%$ für die beiden polybromierten Flammschutzmittel sehr hoch. Der Grund dafür ist aber zum einen darin zu suchen, dass nur noch die Wasserphase des Ablaufes des Belebungsverfahrens untersucht wurde; wie die Phasenverteilungen der Verbindungen in allen untersuchten Proben zeigte, liegen diese Verbindungen aber größtenteils partikelgebunden vor. Im biologisch gereinigten Abwasser ist aber immer noch mit einem Suspensagehalt von $\geq 10\text{ mg/l}$ zu rechnen^[400]. Die routinemäßige Bestimmung des Abwasserparameters „abfiltrierbare Stoffe“ (AFS) auf dem Lehr- und Forschungskläranlage ergab am Vortag der Probennahme einen AFS-Wert von $5,6\text{ mg/l}$. Zum anderen wird ein Großteil der Fracht über den Rücklaufschlamm zurückgeführt, der bei der Bilanzierung des Gesamtverfahrens (Bilanzierungsraum BB1) nicht berücksichtigt wurde. Die Eliminationsraten sind somit als „formale Raten“ zu betrachten. Über den Ablauf des Denitrifikationsbeckens wurden über 50% der eingetragenen Fracht ausgetragen. Im Schlamm, der dem Denitrifikationsbecken entnommen wurde, konnte BDE-47 mit einer Konzentration von 569 ng/l (c_{Ges}) bzw. $152\text{ }\mu\text{g/kg}$ (c_{Ges}) nachgewiesen werden. Die Konzentration von BDE-99 lag im gleichen Größenbereich. Durch die Fällung, die im Teilstrom durchgeführt wird, verringerten sich die Frachten der polybromierten Diphenylether um etwa 10% . Im Zulauf zum Nitrifikationsbecken lagen die Konzentrationen der beiden Verbindungen bei ca. 50 ng/l (c_{Ges}). In den einzelnen Becken der Nitrifikationskaskade änderte sich die Konzentration von BDE-47 kaum, BDE-99 zeigte eine Konzentrationsspitze im zweiten Becken der Nitrifikationskaskade, die nicht erklärt werden konnte. Rund 73% der im Zulauf zur Nitrifikation vorhandenen Fracht lag im Ablauf der Kaskade vor. Durch die Rückführung des Kreislaufwassers verringerte sich die Fracht im Zulauf zum Nachklärbecken, so dass sich hier formal keine Elimination ergab.

Tabelle 54: Einzelbilanz der Denitrifikation (BB2), Nitrifikation (BB3) und der Nachklärung des Belebungsverfahrens (BB4) sowie Gesamtbilanz des Belebungsverfahrens für BDE-47 und BDE-99

		Bilanzierungsraum BB2			Bilanzierungsraum BB3		
	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q _{mFa}	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]
Eintrag	Q _{ZUBB}	1629,1	205,71	253,77	8823,4	302,44	284,73
	Q _K	4887,4	124,56	115,09			
	Q _{RS}	2306,9	246,08	219,49			
	Σ		576,35	588,35	Σ	302,44	284,73
Austrag	Q _{AbDN}	8823,4	336,64	319,77	Q _{AbN}	224,87	207,78
	Q _{SDN*}	290,0	164,94	132,90			
	Σ		501,58	452,67	Σ	224,87	207,78
Elimination			13 %	23 %		26 %	27 %
		Bilanzierungsraum BB4			Bilanzierungsraum BB1		
	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]	Q _{ZUBB}	Q [m ³ /d]	F _{BDE-47} [mg/d]	F _{BDE-99} [mg/d]
Eintrag	Q _{ZuNKBB}	3936,0	100,31	92,69	1629,1	205,71	253,77
	Σ	100,31	100,31	92,69	Σ	205,71	253,77
Austrag	Q _{Us}	22,5	2,40	2,14	Q _{AbBB}	n. n.	n. n.
	Q _{RS}	2306,9	246,08	219,49	Q _{Us}	2,40	2,14
	Q _{AbBB}	1629,1	n. n.	n. n.			
	Σ	248,48	248,48	221,63	Σ	2,40	2,14
Elimination			-	-		98 %	99 %

* im System verbleibend

Wie schon beim Belebungsverfahren sind die sich bei der Gesamtbilanzierung des Scheibentauchkörpers ergebenden Eliminationsraten von 92 % für BDE-47 bzw. 89 % für BDE-99 als „formale Werte“ anzusehen. Die Verbindungen konnten im Ablauf des Scheibentauchkörpers nicht mehr nachgewiesen werden. Aus dem Betriebstagebuch des LFKW ergab sich ein mittlerer AFS-Gehalt von 3,23 mg/l aus den Einzelmessungen am 10. und 13. Februar 2003. Der über diese Partikel ausgetragene Frachtanteil der polybromierten Diphenylether wurde aufgrund der ausschließlichen Untersuchung der Wasserphase nicht erfasst. Dies wirkte sich natürlich auch auf die Bilanzierung des Nachklärbeckens aus. Die über den Schlammabzug entnommene Fracht im Nachklärbecken entsprach 8 % bzw. 11 % (BDE-99) der Zulauffracht zum Scheibentauchkörper. Die Einzelbilanzierung des Scheibentauchkörpers ergab für BDE-47 eine Eliminationsrate von 52 %, die von BDE-99 lag mit 65 % knapp darüber. Da es sich hier um eine einfache Zulauf/Ablauf-Bilanzierung handelt, tragen alle drei theoretisch möglichen Eliminationsmechanismen, also mikrobieller Abbau, Sorption und Volatilisierung, zur Eliminationsrate bei. Untersuchungen des Scheibenbewuchses ergaben für BDE-47 eine mittlere Konzentration von 283 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (c_{PP}), dabei wies der Biofilm der zweiten Walze die geringste Konzentration auf, während auf der dritten Walze mit 372 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (c_{PP}) die höchste Konzentration gemessen wurde. Den gleichen Verlauf zeigen die Konzentrationen des Pentabromdiphenylethers. Die mittlere Konzentration betrug 266 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (c_{PP}), der Bewuchs der letzten Walze wies mit 341 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (c_{PP}) die höchste Konzentration auf. Ein Teil der in den Scheibentauchkörper eingetragenen Fracht wurde also im Biofilm sorbiert. Im Zulauf zur Nachklärung konnten auch wieder Tribromdiphenylether mit einer Konzentration von 154 ng/l (ΣBr3DE ; c_{Ges}) nachgewiesen werden.

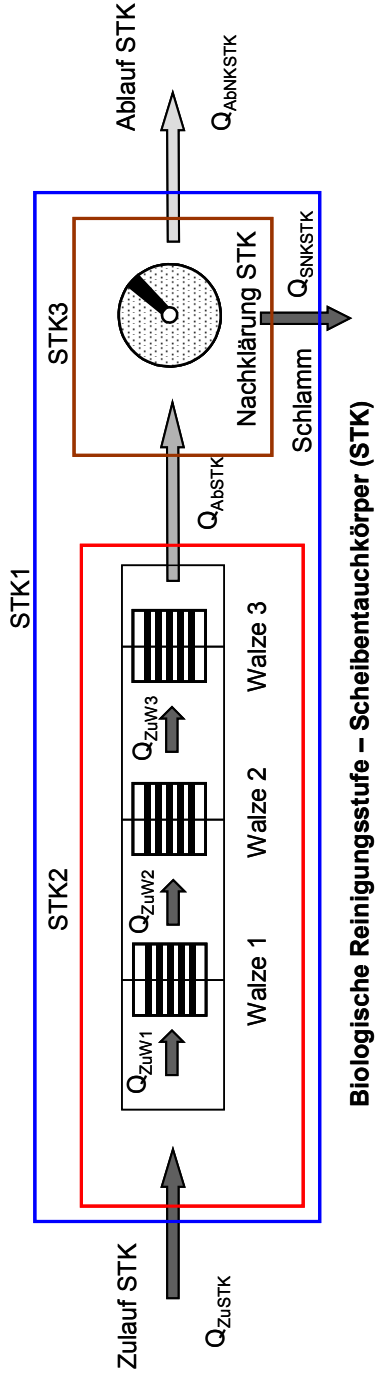


Abbildung 71: „Bilanzierungsräume“ des Scheibentauchkörpers (STK1: Gesamtverfahren; STK2: Scheibentauchkörper; STK3: Nachklärung Scheibentauchkörper)

Tabelle 55: Einzelbilanz des Scheibentauchkörpers (STK2) u. der anschließenden Nachklärung (STK3), sowie Gesamtbilanz des Verfahrens (STK1) für BDE-47 und BDE-99

Bilanzierungsraum STK1				Bilanzierungsraum STK2				Bilanzierungsraum STK3			
	Q	F _{BDE-47}	F _{BDE-99}	Q	F _{BDE-47}	F _{BDE-99}	Q	F _{BDE-47}	F _{BDE-99}		
	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]	[m ³ /d]	[mg/d]	[mg/d]		
Eintrag	Q _{ZuSTK}	223,70	58,78	Q _{ZuSTK}	223,70	58,78	Q _{AbSTK}	107,93	20,76		
	Σ	223,70	58,78	Σ	223,70	58,78	Σ	107,93	20,76		
Austrag	Q _{AbNKSTK}	n. n.	n. n.	Q _{AbSTK}	107,93	20,76	Q _{AbNKSTK}	n. n.	n. n.		
	Q _{SnKSTK}	18,84	6,59				Q _{SnKSTK}	18,84	6,59		
	Σ	18,84	6,59	Σ	107,93	20,76	Σ	18,84	6,59		
Elimination		92 %	89 %		52 %	65 %		83 %	68 %		

Ein Vergleich der biologischen Reinigungssysteme hinsichtlich ihrer Eliminations-effizienz für die polybromierten Flammschutzmittel ist aufgrund der angesprochenen Problematik, die sich aus der ausschließlichen Messung der Wasserphasen im Ablauf des Scheibentauchkörpers und der Belebungsanlage ergibt, nicht möglich. Die für den Oxidationsgraben ermittelten Eliminationsraten von 18 % für BDE-47 bzw. 38 % für BDE-99 sind als realistische Werte anzusehen. Die Untersuchungen zeigen zum einen, dass eine alleinige Betrachtung der Wasserphase im Ablauf einer Reinigungsstufe zu unrealistischen Eliminationsraten führt. Zum anderen wird deutlich, dass für eine Elimination von polybromierten Flammschutzmitteln einzig ein verbesserter Partikelrückhalt im Ablauf zielführend ist.

Die Zusammensetzung der einzelnen zum Rohschlamm beitragenden Schlämme schwankte, was die polybromierten Flammschutzmittel betrifft, geringfügig, dabei war der Anteil des Tetrabromdiphenylethers mit rund 50 % in allen Schlämmen nahezu konstant (siehe Abbildung 72). Auffällig ist, dass im Schlamm aus der Nachklärung des Scheibentauchkörpers keine Tribromdiphenylether nachgewiesen werden konnten, während im Überschussschlamm des Oxidationsgrabens deren Anteil mit 15 % relativ hoch war. Dies deutet möglicherweise auf eine bessere Elimination der höherbromierten Diphenylether in dieser biologischen Stufe hin.

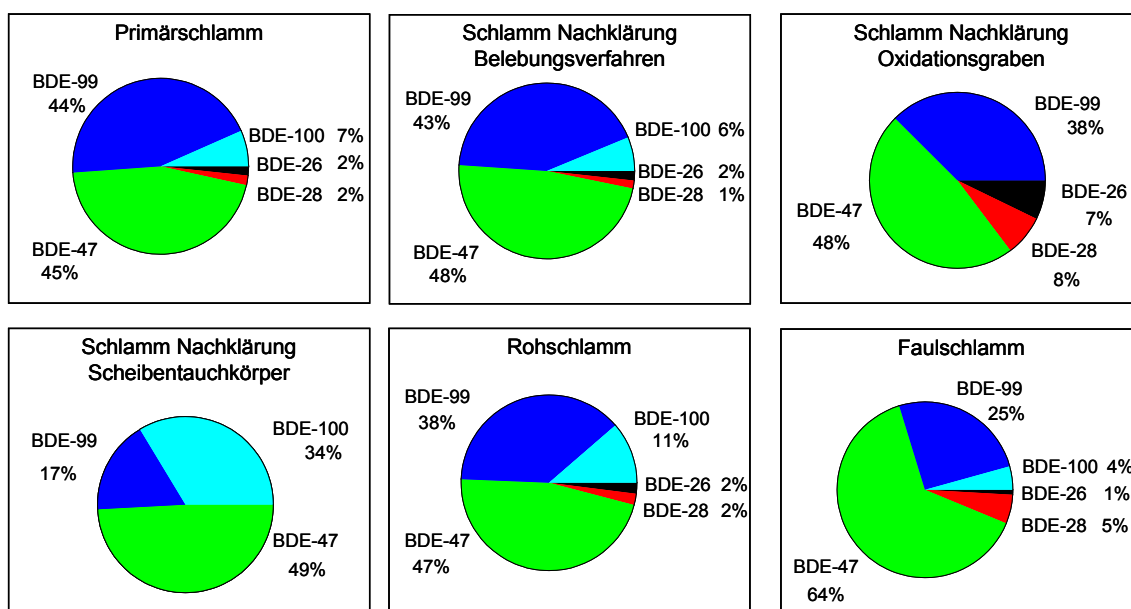


Abbildung 72: Prozentualer Frachtanteil der Flammschutzmittel im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm

Die PBDE-Fracht des Rohschlammes setzte sich zu 47 % aus BDE-47, zu 49 % aus Pentabromdiphenylethern und zu 4 % aus Tribromdiphenylethern zusammen. Die über den Faulschlamm ausgetragene Fracht setzte sich dagegen zu 64 % aus BDE-47, zu 29 % aus Pentabromdiphenylethern und zu 6 % aus Tribromdiphenylethern zusammen. Schon an der unterschiedlichen Zusammensetzung von Roh- und Faulschlamm kann man den unterschiedlichen Eliminationsgrad der Verbindungen im anaeroben Faulprozess erkennen. Die Pentabromdiphenylether wiesen eine Eliminationsrate von 56 % (BDE-99) bzw. 69 % auf, BDE-47 wurde zu 38 % und die Tribromdiphenylether zu 28 % eliminiert.

5.5.2 Wochenganglinien für synthetische organische Spurenstoffe in der Vorklärung und den biologischen Reinigungsstufen des Lehr- und Forschungsklärwerks der Universität Stuttgart

Um die aus den Ergebnissen der verweilzeitabhängigen Beprobung der einzelnen Prozessschritte des Lehr- und Forschungsklärwerks abgeleiteten Aussagen zu überprüfen, wurden sowohl die Vorklärung als auch die biologischen Reinigungsstufen des LFKW Stuttgart-Büsnau zweimal über den Zeitraum von einer Woche beprobt. Es wurden Wochenganglinien aufgenommen, um festzustellen, inwieweit die Eliminationsleistung der Kläranlage für organische Spurenstoffe konstant bleibt und durch welche Faktoren diese möglicherweise beeinträchtigt wird. Zusätzlich sollte geklärt werden, ob die Art des biologischen Prozesses den Abbau einer Verbindung beeinflusst. Zu den untersuchten biologischen Reinigungsstufen gehören zwei Festbettverfahren (Scheibentauchkörper, Tropfkörper) und zwei mit suspendierter Biomasse arbeitende Systeme (Belebungsanlage, Oxidationsgraben), die sich in ihrem Schlammalter unterscheiden. Vier parallel betriebene Anlagen erhielten eine dem Zulauf zum LFKW entsprechende Ganglinie. Der Oxidationsgraben erhielt verfahrensbedingt das Abwasser aus dem Zulauf vor der Vorklärung, während die anderen drei Systeme vorgeklärtes Abwasser erhielten. Die Beschickung der Anlagen mit dem selben Abwasser ermöglichte einen direkten Vergleich ihrer Eliminationsleistung. Unterschiede in der Eliminationseffizienz der einzelnen Anlagen können damit direkt auf die Prozesstechnik zurückgeführt werden, da Faktoren wie die Konzentration der abzubauenen Verbindung oder von Begleitsubstanzen in allen Anlagen gleich sein sollte.

5.5.2.1 Charakterisierung der untersuchten Anlagen

Die Untersuchungen wurden im Juni und September 2003 durchgeführt. Es wurden 24-h-Mischproben vom Zulauf zur Vorklärung und von den Zu- und Abläufen der vier biologischen Reinigungsstufen sowie von den Abläufen der jeweiligen Nachklärbecken der biologischen Stufe und des Gesamtablaufs des Klärwerks genommen. Ebenfalls untersucht wurden Primärschlamm, Faulschlamm, Überschussschlamm der Belebungsanlage sowie die Schlämme aus der Nachklärung des Scheibentauchkörpers und des Oxidationsgrabens. Die Probennahme der Schlämme erfolgte stichprobenartig. Die Lage der Probennahmepunkte ist in Abbildung 5 dargestellt.

Während der Untersuchungszeiträume schwankte die Zulaufmenge zwischen 1657 m³/d und 2470 m³/d. Der Oxidationsgraben erhielt im Mittel 80 m³/d. Die Zulaufmengen zur halbtechnischen Tropfkörperanlage lagen im Beobachtungszeitraum zwischen 12 m³/d und 32 m³/d. Die Scheibentauchkörperanlage wurde mit 9 % des Gesamtzulaufs beschickt, die Zulaufmengen schwankten zwischen 139 m³/d und 203 m³/d. Die Belebungsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation erhielt mit 86 % den größten Anteil des Gesamtzulaufs. Die mittlere Zulaufmenge zur Belebungsanlage lag bei 1744 m³/d, die höchste Zulaufmenge mit 2148 m³/d trat in der zweiten Beprobungsphase auf, während der Maximalwert der ersten Woche im Bereich des Mittelwertes lag (1750 m³/d). Als kurze Übersicht sind in Tabelle 56 ausgewählte abwassertechnische Parameter mit ihren minimalen, maximalen und Mittelwerten angegeben. Die Daten stammen aus dem Betriebstagebuch des Lehr- und Forschungskläwerks Stuttgart-Büsnau.

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass es sich beim Großteil der angegebenen Konzentrationen um Gesamtkonzentrationen, die sich aus der Konzentration einer Verbindung in der wässrigen Phase und in der Partikelphase zusammensetzt, handelt. Zur besseren Übersicht werden im Folgenden die Gesamtkonzentrationen mit c_{Ges} gekennzeichnet, Konzentrationen, die sich nur auf die Wasser- oder die Festphase beziehen, werden mit c_{WP} bzw. c_{PP} gekennzeichnet.

Tabelle 56: Abwassertechnische Parameter in Abwässern der einzelnen Probenahmestellen während des Untersuchungszeitraums

Probenahmestelle	BSS ₅ [mg/l]	CSB _{hom} [mg/l]	CSB _{mf} [mg/l]	TOC [mg/l]	DOC [mg/l]	TKN [mg/l]	NH ₄ ⁺ -N [mg/l]	NO ₂ ⁻ -N [mg/l]	NO ₃ ⁻ -N [mg/l]	P _{ges} [mg/l]	AFS [mg/l]	pH	Sk 4,3 [mmol/l]
Zulauf Vorklämung	Min:	138,30	273,70	78,10	22,10	23,30	15,40	k. A.	k. A.	3,50	172,00	7,13	3,42
	Max:	262,30	1354,00	891,00	166,40	46,40	30,60	k. A.	k. A.	7,10	326,70	7,82	5,75
	MW:	223,15	490,11	167,68	137,45	44,42	39,83	25,45	k. A.	6,03	229,52	7,62	5,46
Zulauf biologische Stufen	Min:	165,50	153,20	92,80	36,60	27,80	18,40	k. A.	k. A.	3,70	61,70	7,28	3,82
	Max:	320,30	362,60	159,10	58,60	44,20	44,20	30,50	k. A.	6,20	142,00	7,74	5,86
	MW:	206,70	297,21	126,07	44,65	38,43	27,08	27,08	k. A.	5,10	112,17	7,58	5,52
Ablauf Nachklärung Oxidationsgraben	Min:	k. A.	22,20	14,20	5,40	2,00	0,21	1,50	13,16	3,50	6,20	7,18	1,98
	Max:	k. A.	58,40	44,20	10,90	6,80	0,62	1,50	16,70	4,60	17,40	7,88	2,44
	MW:	k. A.	37,47	24,98	7,12	3,24	0,41	1,50	15,19	4,10	10,75	7,62	2,24
Ablauf Nachklärung Belebungsverfahren	Min:	k. A.	21,40	15,50	5,10	2,10	0,66	0,40	5,17	1,10	3,90	7,17	3,24
	Max:	k. A.	94,40	72,30	25,90	20,70	2,50	0,91	7,26	1,50	13,50	7,95	3,63
	MW:	k. A.	34,95	25,01	9,63	7,42	2,33	0,77	6,31	1,27	6,63	7,66	3,43
Ablauf Mikrosieb Tropfkörper	Min:	k. A.	39,90	29,90	8,70	2,60	0,35	0,39	10,72	3,40	6,00	2,67	1,87
	Max:	k. A.	100,60	74,30	15,70	5,50	5,50	3,05	17,10	12,00	29,30	7,82	2,93
	MW:	k. A.	57,43	40,28	17,56	11,10	4,05	1,44	13,83	5,80	13,81	7,22	2,50
Ablauf Nachklärung Scheibentauchkörper	Min:	k. A.	34,20	21,70	6,70	4,40	2,18	0,40	9,64	3,80	5,00	7,18	2,62
	Max:	k. A.	121,60	107,20	19,10	6,40	4,20	1,27	13,00	4,90	38,90	7,87	3,83
	MW:	k. A.	49,10	37,77	10,79	8,74	5,30	3,16	11,44	4,40	11,95	7,65	2,86
Gesamtablauf LFKW	Min:	k. A.	17,20	15,60	4,80	k. A.	0,21*	0,02*	6,69*	0,76*	1,30	7,51	3,19
	Max:	k. A.	779,50	376,30	69,00	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	5,20	8,00	8,00	3,51
	MW:	k. A.	92,31	54,50	12,36	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	2,96	7,79	7,79	3,42

* nur ein Analysenwert verfügbar

k. A.: keine Angaben verfügbar

5.5.2.2 Verhalten von Butylphenol, Octylphenol und den Nonylphenolen

Im Zulauf zur Vorklärung schwankten die Konzentrationen an Butylphenol zwischen 69 ng/l (c_{Ges}) und maximal 16380 ng/l (c_{Ges}), der Medianwert lag bei 766 ng/l (c_{Ges}). Bei den anderen beiden Alkylphenolen waren die Spannweiten zwischen minimaler und maximaler Konzentration geringer. Octylphenol war mit einem Medianwert von 408 ng/l (c_{Ges}) im Zulauf zur Vorklärung vertreten, die Nonylphenole traten mit einer Mediankonzentration von 1133 ng/l (c_{Ges}) auf. Im Kläranlagenablauf wurde Butylphenol mit einer Mediankonzentration von 66 ng/l (c_{WP}) detektiert, seine maximale Konzentration von 834 ng/l (c_{WP}), die an einem Regentag auftrat, lag um den Faktor 2 – 4 höher als die der anderen beiden Alkylphenole. Octylphenol und die Nonylphenole wurden im Kläranlagenablauf mit einer Mediankonzentration von 94 ng/l (c_{WP}) bzw. 114 ng/l (c_{WP}) bestimmt. Führt man eine reine Zulauf/Ablauf-Bilanzierung durch, so wurde Octylphenol mit 84 % (Median) am schlechtesten und Butylphenol mit 93 % (Median) am besten eliminiert. Bezieht man den Faulschlamm als Austragsmöglichkeit mit in die Bilanzierung mit ein, so ergab sich für Octylphenol ein Medianwert von 20 % für die Eliminationsrate und für Butylphenol ein Medianwert von 87 %. Für die Nonylphenole war der Austrag über Kläranlagenablauf und Faulschlamm bei der Hälfte der Messtage, an denen eine Bilanzierung vorgenommen werden konnte (13 Tage von insgesamt 16 Messtagen), größer als der Eintrag über den Kläranlagenzulauf.

Im Gegensatz zur verweilzeitabhängigen Probennahme konnte für die mechanische Reinigungsstufe hier nur eine Aussage über die Elimination der Alkylphenole in der Vorklärung (Bilanzierungsraum M4, siehe Abbildung 46) getroffen werden. An acht der 16 Messtage wurde über 18 % der Zulauffracht an Butylphenol über den Primärschlamm eliminiert, nur an zwei Tagen fand eine zusätzliche Elimination statt. Auch für Octylphenol und die Nonylphenole ergab sich im Mittel keine Reduktion der Fracht, der über den Primärschlamm entzogene Anteil der Zulauffracht lag für Octylphenol bei 38 % und für die Nonylphenole bei 60 % (Medianwerte). Im Gegensatz dazu wurde bei der verweilzeitabhängigen Beprobung der Vorklärung eine Eliminationsrate von 39 % für Butylphenol und von 34 % für die Nonylphenole erhalten, während bei Octylphenol die ausgetragene Fracht größer war als der Eintrag. Vergleicht man die Phasenverteilung der Alkylphenole im Zulauf zur Vorklärung, die sich aus den Ergebnissen der Wochenganglinien ergibt, mit der aus den Ergebnissen

der verweilzeitabhängigen Probennahme (siehe Abbildung 73), so zeigt sich auch hier wieder das Phänomen zunehmender Adsorption an Partikel mit abnehmendem Schwebstoffgehalt. Im Primärschlamm fällt insbesondere bei Octyl- und Butylphenol die im Vergleich zur verweilzeitabhängigen Probennahme umgekehrte Phasenverteilung während den Wochenganglinien auf. Dies ist möglicherweise auf den unterschiedlichen pH-Wert zurückzuführen, der die Eigenschaften der Partikel verändert. Ein weiterer Grund könnte die bei den Wochenganglinien erheblich höhere Konzentration der Verbindungen im Primärschlamm sein, die zur erhöhten Sorption führt. Ein Einfluss der Temperatur, die bei den Wochenganglinien um den Faktor 2 – 3 höher war, ist ebenfalls nicht auszuschließen.

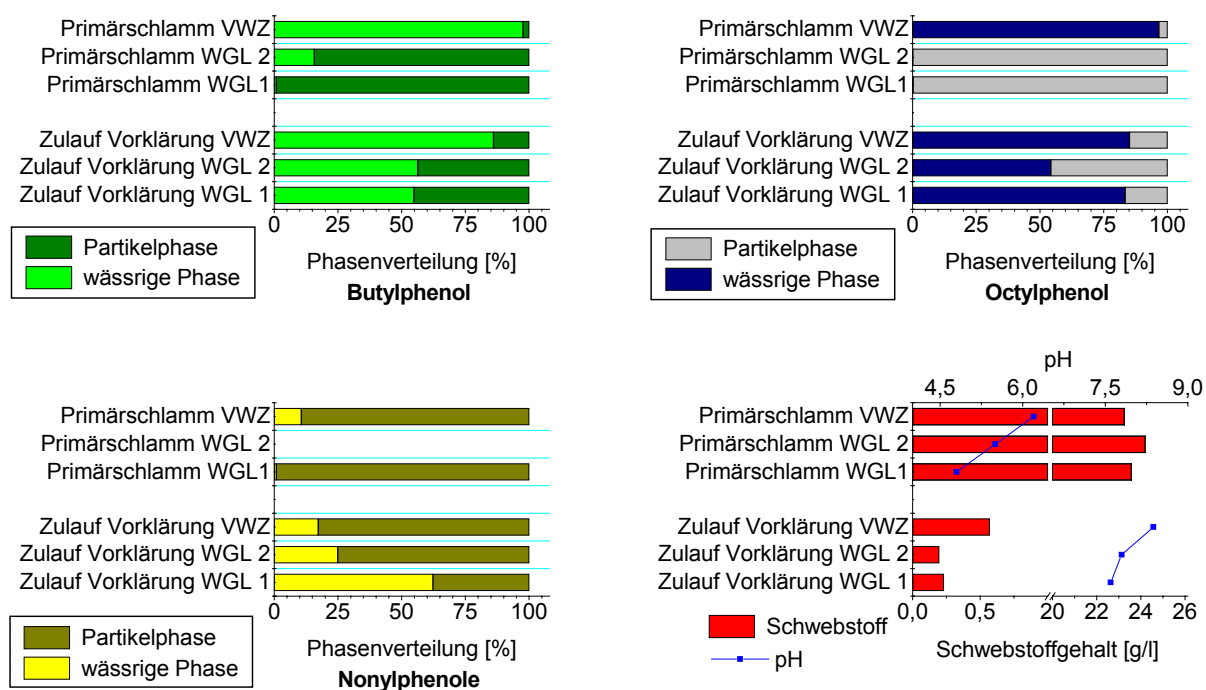


Abbildung 73: Phasenverteilung der Alkylphenole im Abwasser von „Zulauf Vorklärung“ und im Primärschlamm sowie Schwebstoffgehalt und pH-Wert zu den verschiedenen Messphasen (VWZ: Verweilzeitabhängige Probennahme; WGL1 bzw. WGL2: Wochenganglinien)

Im Mittel bestand die über den Primärschlamm ausgetragene Fracht an den untersuchten Alkylphenolen aus 60 % Nonylphenolen, 22 % Octylphenol und 18 % Butylphenol. Dieses Resultat stimmt gut mit der Verteilung aus der verweilzeitabhängigen Stichprobennahme überein. Am Regentag verschob sich das Verhältnis der drei Verbindungen im Primärschlamm, die Butylphenol-Fracht gewann an Bedeutung.

Vergleicht man die Eliminationseffizienz des gesamten Oxidationsgrabens (Bilanzierungsraum Oxi1, siehe Abbildung 48) für die Alkylphenole, die sich in der ersten und zweiten Wochenganglinie ergab, so unterlag diese für alle drei Verbindungen in der zweiten Beprobungswoche geringeren Schwankungen als in der ersten Beprobungsphase. Die Eliminationsraten für abwasserrelevante Parameter wie CSB oder TKN zeigten ebenfalls in der zweiten Wochenganglinie geringere Standardabweichungen. Die über Medianwerte berechneten Eliminationsraten der Alkylphenole lagen in der ersten Woche zwischen 79 % (Butylphenol) und 82 % (Octylphenol). In der zweiten Beprobungswoche wies Butylphenol mit 94 % die höchste Eliminationsrate der Alkylphenole auf, gefolgt von den Nonylphenolen mit 91 %. Octylphenol wurde zu 93 % eliminiert. Beim Vergleich der Eliminationsraten im Gesamtsystem (Bilanzierungsraum Oxi1), die sich aus den Messwerten der Wochenganglinien und der verweilzeitabhängigen Probennahme ergaben, zeigte sich eine Abhängigkeit der Eliminationseffizienz von den Zulauffrachten. Mit steigender Zulauffracht erhöhten sich die Eliminationsraten der drei Alkylphenole im Gesamtsystem. In Tabelle 57 sind die Eliminationsraten der Alkylphenole in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens für die Wochenganglinien und bei der Einzelbeprobung angegeben.

Tabelle 57: Eliminationsraten [%] der Alkylphenole Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und der Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum Oxi1			Bilanzierungsraum Oxi2			Bilanzierungsraum Oxi3		
		BP	OP	NP	BP	OP	NP	BP	OP	NP
WGL1	Mittelwert	56	84	73	8	21	5	74	85	89
(n = 8)	Median	79	82	81	k. E.	9	k. E.	87	85	92
WGL2 (n = 7)	Mittelwert	93	91	91	33	51	29	62	57	70
(Oxi 3: n = 8)	Median	94	93	91	26	42	k. E.	94	76	96
VWZ (n = 1)	Einzelwert	99	54	74	91	7	44	86	50	53

k. E.: keine Elimination, Ablauftracht größer als Zulauffracht

Während bei der verweilzeitabhängigen Probennahme der Hauptanteil der Elimination von Butylphenol im Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi2) stattfand, fand bei den Wochenganglinien in diesem Prozessschritt bei Berücksichtigung aller Messwerte keine Elimination (Median) statt. Die eigentliche Elimination für die gesamte biologische Reinigungsstufe fand in der Nachklärung statt. Dies gilt auch für die Nonylphenole. Ursache hierfür könnte die unterschiedliche Phasenverteilung der Verbindungen im Abwasser von Zu- und Ablauf des Oxidationsgraben sein. Zudem haben natürlich die Konzentrationen bzw. die Frachten im Zulauf Einfluss auf den mikrobiellen Abbau. Im Ablauf des Oxidationsgrabens war der Anteil der gelöst vorliegenden Alkylphenole während der Wochenbeprobungen kleiner als 10 %, dies begünstigt die Abscheidung mit dem sich absetzenden Schlamm in der Nachklärung.

Im konventionellen Belebungsverfahren verschlechterten sich die Eliminationsraten von Octyl- und Butylphenol im Vergleich zur verweilzeitabhängigen Probennahme. Butylphenol wurde im Median zu 90 % eliminiert, Octylphenol zu 71 % und die Nonylphenole zu 64 %. Eine direkte Korrelation zwischen Zulauffracht und Eliminationsraten, wie sie beim Oxidationsgraben festgestellt wurde, konnte nicht abgeleitet werden. In der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe war nur für die Nonylphenole eine Steigerung der Eliminationsrate im Vergleich zu den Resultaten der stichprobenartigen Beprobung zu beobachten. Dies ist möglicherweise auf die um den Faktor 4 erhöhte Zulauffracht an Nonylphenolen während der zweiten Wochenganglinie zurückzuführen. Octylphenol wies während der Wochenganglinie die geringste Elimination mit 54 % auf (siehe Tabelle 58, Bilanzierungsraum BB2). Im Vergleich zum Ergebnis der Einzelbeprobung, bei der sich eine Frachtreduktion um 99 % ergab, war die Zulauffracht an Octylphenol um den Faktor 6 geringer. Auch in der Nitrifikationsstufe wurden die Frachten der Alkylphenole kaum verringert. Bei mehr als der Hälfte der Messtage wurde eine Frachterhöhung für alle drei Alkylphenole im Ablauf des Nitrifikationsbeckens beobachtet. Eine Neubildung aus Ethoxylaten oder, im Falle des Weichmachers Butylphenol, eine Freisetzung aus Polymeren kann als Erklärung herangezogen werden. Ein Ausbluten der Alkylphenole aus den für die Abwasserpumpen verwendeten Schläuchen kann ebenfalls als Belastungsquelle nicht ausgeschlossen werden. Dadurch fand möglicherweise ein Fremdeintrag statt. Für die Nachklärung kann formal im Median für keine der drei Verbindungen eine Eliminationsrate angegeben werden. Dies resultiert aus der hohen Frachtentnahme

über den Rücklauf- und Überschussschlamm. Insbesondere bei Butylphenol und Octylphenol ist der Frachtanteil des Rücklaufschlammes gemessen an der Gesamtzulaufkraft zum System im Vergleich zum Ergebnis der Stichprobenuntersuchung um den Faktor 10 bzw. 100 höher. Im Median wurden 8 % bis 18 % der Zulaufkraft an Alkylphenolen über den Ablauf aus dem Belebungsverfahren ausgetragen. Der über den Überschussschlamm entfernte Frachtanteil belief sich auf 2 – 9 % der Zulaufkraft (Median). Butylphenol wies im Überschussschlamm die geringste Mediankonzentration von 1233 ng/l (c_{Ges}) auf, die Konzentration des Octylphenols lag mit 1478 ng/l (c_{Ges}) nur geringfügig höher. Die Nonylphenole wurden im Schlamm mit einer Mediankonzentration von 5087 ng/l (c_{Ges}) detektiert. Mit ≥ 93 % lagen die Verbindungen partikelgebunden im Überschussschlamm des Belebungsbeckens vor. Im Ablauf der biologischen Reinigungsstufe war mit der geringsten Mediankonzentration die Tensidkomponente Octylphenol vorzufinden (41 ng/l; c_w), gefolgt von Butylphenol mit 56 ng/l (c_w). Die Mediankonzentration der Nonylphenole im Ablauf betrug ungefähr das doppelte der Octylphenolkonzentration.

Tabelle 58: Eliminationsraten [%] der Alkylphenole Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Behebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB1			Bilanzierungsraum BB2		
	BP	OP	NP	BP	OP	NP
WGL1	Mittelwert	72	54			
(n = 7)	Median	79	70			
WGL2	Mittelwert	80	62	56	46	78
(n = 8)	Median	92	57	67	54	85
VWZ (n = 1)	Einzelwert	99	61	87	99	k. E.
Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB3			Bilanzierungsraum BB4		
	BP	OP	NP	BP	OP	NP
WGL1	Mittelwert			17	2	k. E.
(n = 8)	Median			k. E.	k. E.	k. E.
WGL2	Mittelwert	32	10	30	28	40
(n = 8)	Median	24	4	k. E.	k. E.	26
VWZ (n = 1)	Einzelwert	k. E.	49	95	99	k. E.

k. E.: keine Elimination, Ablauftracht größer als Zulauftracht

Das Ergebnis der verweilzeitabhängigen Beprobung des Scheibentauchkörpers zeigte, dass dieser sehr effektiv für die Elimination der Alkylphenole war. Während den Wochenganglinien waren die Eliminationsraten der Alkylphenole deutlich geringer (siehe Tabelle 59, Bilanzierungsraum STK1), jedoch blieb die Reihenfolge gleich: Octylphenol wurde im Median zu 66 % eliminiert, gefolgt von Butylphenol, das eine nur wenig geringere Eliminationsrate von 56 % aufwies. Die Nonylphenole wurden im Median nur noch zu 28 % eliminiert. An sechs von dreizehn Tagen war der Frachtaustrag an Nonylphenolen über Ablauf Nachklärung und den im Nachklärbecken abgezogenen Schlamm größer als der Eintrag über den Zulauf zum Scheibentauchkörper. Dies und die im Ablauf des Scheibentauchkörpers beobachtete Frachterhöhung deutet auf die Neubildung der Nonylphenole aus Nonylphenol-ethoxylaten hin. Die Ergebnisse aus der ersten Wochenganglinie zeigten, dass wie schon bei der Einzelbeprobung die Hauptelimination der Verbindungen im Scheibentauchkörper (Bilanzierungsraum STK2) stattfand, während in der zweiten Wochenganglinie dies von der Nachklärung übernommen wurde. In der ersten Wochenbeprobung wurden die während der verweilzeitabhängigen Untersuchung ermittelten Eliminationsraten für Butylphenol und Octylphenol noch erreicht, in der zweiten waren sie bis zu Faktor 3 niedriger. Die im Vergleich zu den anderen Alkylphenolen geringere Eliminationsrate der Nonylphenole lässt sich auf die oben erwähnte Frachterhöhung im Ablauf des Scheibentauchkörpers erklären. Zwar traten auch bei Octyl- und Butylphenol an drei von fünfzehn Tagen eine Frachterhöhung auf, bei den Nonylphenolen war dies aber an sieben Tagen zu beobachten. Die unterschiedliche Elimination der Verbindungen bei Bilanzierung der Nachklärung kann mit Hilfe ihrer Phasenverteilung im Ablauf des Scheibentauchkörpers und der Schlammbelastung erklärt werden. Mit zunehmendem partikelgebundenem Anteil bzw. höherer Schlammbelastung erhöhte sich die Eliminationsrate der Verbindung. Über den Schlamm aus der Nachklärung des Scheibentauchkörpers wurden im Median 34 % der Zulauffracht an Nonylphenolen dem System entzogen. Im Ablauf, dessen Fracht etwa 38 % der Zulauffracht an Nonylphenolen entsprach, wurden diese mit einer Mediankonzentration von 191 ng/l (C_{WP}) nachgewiesen. Butylphenol, dessen Mediankonzentration im Ablauf 149 ng/l (C_{WP}) betrug, wurde zu einem geringen Anteil über die Schlammentnahme aus dem System ausgetragen. Im Median befanden sich 22 % der Zulauffracht an Butylphenol im Ablauf. Bei Octylphenol wurden 11 % über den Ablauf aus der biologischen Stufe ausgetragen. Die Mediankonzentration von

Octylphenol im Ablauf des Scheibentauchkörpers lag bei 42 ng/l (c_{WP}). Im Überschussschlamm des Scheibentauchkörpers lagen die Alkylphenole zu über 92 % partikelgebunden vor. Butylphenol wies die geringsten Konzentrationsschwankungen im Überschussschlamm auf. Es wurde im Schlamm mit einer Mediankonzentration von 310 ng/l (c_{Ges}) nachgewiesen, die maximale Konzentration überschritt den Medianwert um den Faktor 10. Der Medianwert der Konzentration von Octylphenol lag in der Nähe der Butylphenolkonzentration, die maximale Konzentration betrug fast 6 μ g/l (c_{Ges}). Die Nonylphenole wiesen eine Mediankonzentration von 2861 ng/l (c_{Ges}) im Überschussschlamm auf, diese wurde um ein Vielfaches überschritten.

Tabelle 59: Eliminationsraten [%] von Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und der Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Scheibentauchkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum STK1			Bilanzierungsraum STK2			Bilanzierungsraum STK3		
		BP	OP	NP	BP	OP	NP	BP	OP	NP
WGL1 (n = 7)	Mittelwert	41	51	15	65	65	37	13	32	7
(STK1: n = 6)	Median	40	63	k. E.	64	78	21	k. E.	34	k. E.
WGL2 (n = 7)	Mittelwert	52	68	43	33	39	33	50	55	55
(STK3: n = 6)	Median	74	75	40	36	27	k. E.	58	68	80
VWZ (n = 1)	Einzelwert	91	98	95	62	79	74	76	91	82

k. E.: keine Elimination, Ablauffracht größer als Zulauf

Abbildung 74 zeigt die Bilanzierungsräume des Tropfkörperverfahrens. Es wurde eine Einzelbilanzierung des Tropfkörpers ohne Nachklärung (Bilanzierungsraum TK2), des Mikrosiebs (Bilanzierungsraum TK3) sowie eine Gesamtbilanzierung des Festbettverfahrens (Bilanzierungsraum TK1) vorgenommen. Der Zulauf zum Tropfkörper entsprach ca. 1 % des Gesamtzulaufs zum Lehr- und Forschungskläwerk. Wie Belebungsverfahren und Scheibentauchkörper erhielt der Tropfkörper vorgeklärtes Abwasser als Zulauf. Die Eliminationsraten abwassertechnischer Parameter wie CSB, TKN usw. wiesen in der ersten Wochenganglinie größere Standardabweichungen auf als bei der zweiten Beprobungsserie im September. Der AFS-Gehalt im „Ablauf Nachklärung“ des Tropfkörpers lag im Median in der ersten

Wochenganglinie bei 11,8 mg/l, in der zweiten Woche ergab sich ein Medianwert von 16,4 mg/l. Da in keinem der für die Bilanzierung maßgeblichen Volumenströme die Partikelphase auf den Gehalt organischer Spurenstoffe untersucht wurde, gelten die angegebenen Eliminationsraten nur für die Wasserphase. Dies ist beim Vergleich mit den anderen biologischen Reinigungsstufen unbedingt zu berücksichtigen.

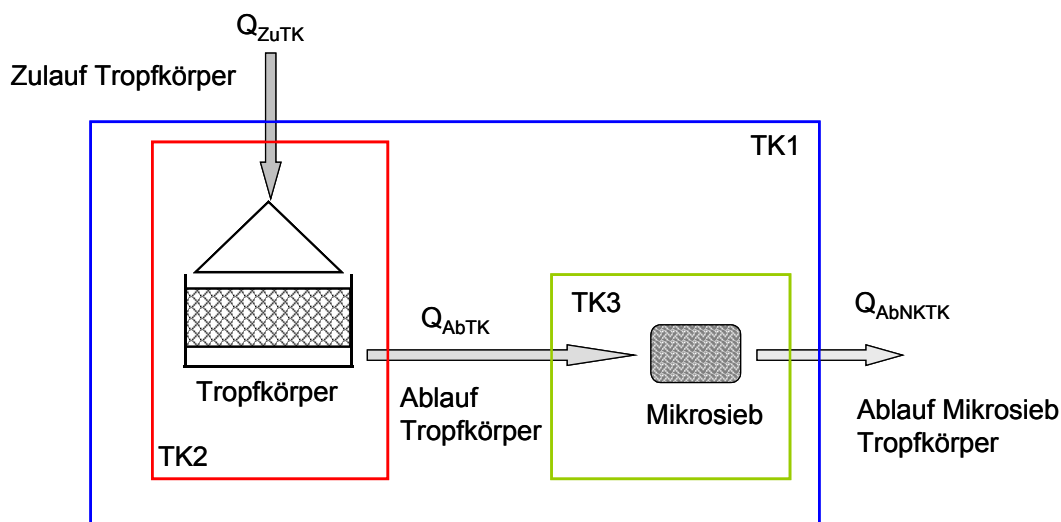


Abbildung 74: Bilanzierungsräume des Tropfkörperverfahrens (TK1: Gesamtverfahren; TK2: Tropfkörper; TK3: Mikrosieb)

Von den drei Alkylphenolen wurden die Nonylphenole mit der geringsten Effizienz aus dem Abwasser entfernt (siehe Tabelle 60, Bilanzierungsraum TK1). Als Medianwert über die Messwerte beider Wochenganglinien ergab sich eine Elimination von 54 % für die Nonylphenole. Die Tensidkomponente Octylphenol wurde am effektivsten aus dem Abwasser entfernt. Anhand der Ergebnisse der Bilanzierungsräume TK2 und TK3 ist ersichtlich, dass die wesentliche Entfernung der Alkylphenol-Fracht im eigentlichen Tropfkörper stattfand. Die Nachklärung führte im Median zu keiner weiteren Frachtminimierung. Teilweise kam es sogar zu einer Frachterhöhung nach dem Mikrosieb. Die Fracht an Butylphenol im Ablauf des Tropfkörpers (Q_{AbTK}) entsprach im Median 14 % der Zulauffracht, während der Ablauf des Mikrosiebs (Q_{AbNKTk}) im Median 27 % der Zulauffracht an Butylphenol gleichkam. Octylphenol wurde zu 83 % (Median) im Tropfkörper (Bilanzierungsraum TK2) eliminiert. Nach dem Tropfkörper befanden sich noch 46 % (Median) der Zulauffracht an Nonylphenolen im Zulauf zur Nachklärung. 33 % der Zulauffracht an Nonylphenolen zum Tropfkörper fanden sich im Ablauf des Mikrosiebs wieder. Die Mediankonzentrationen der Alkylphenole im Gesamtablauf des Tropfkörpers waren im

Vergleich zu den anderen untersuchten biologischen Reinigungsstufen recht hoch. Für Butylphenol ergab sich über beide Probennahmeserien eine Mediankonzentration von 215 ng/l (C_{WP}), die Konzentration der Nonylphenole lag bei 259 ng/l (C_{WP}). Die Mediankonzentration des Octylphenols war um den Faktor 4 geringer und lag bei 58 ng/l (C_{WP}).

Tabelle 60: Eliminationsraten [%] von Butylphenol (BP), Octylphenol (OP) und der Nonylphenole (NP) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum TK1			Bilanzierungsraum TK2			Bilanzierungsraum TK3		
		BP	OP	NP	BP	OP	NP	BP	OP	NP
WGL1 (n = 7)	Mittelwert	55	70	38	71	81	52	27	7	4
(TK3: n = 8)	Median	85	85	44	86	88	67	4	k. E.	k. E.
WGL2	Mittelwert	51	66	59	72	74	64	11	4	4
(n = 8)	Median	63	77	67	86	82	71	k. E.	k. E.	k. E.

k. E.: keine Elimination, Abflurracht größer als Zulaufrecht

Den größten Frachtanteil in allen den Rohschlamm bildenden Schlämmen hatten die Nonylphenole. Ihr Anteil schwankte in den einzelnen Schlämmen zwischen 63 % und 82 % (Abbildung 75). Octylphenol und Butylphenol wurden nahezu zu gleichen Teilen über die einzelnen Schlämme in die anaerobe Schlammstabilisierung eingetragen, mit Ausnahme des Überschussschlammes aus dem Oxidationsgraben. Dort betrug der Frachtanteil des Butylphenols etwas mehr als das doppelte der Fracht von Octylphenol, bedingt durch den stärker partikelgebundenen Eintrag von Butylphenol in die Nachklärung des Oxidationsgrabens und die damit verbundene leichtere Abscheidung über den Schlamm. Die Alkylphenole lagen im Primärschlamm und den aus der Nachklärung der biologischen Stufen stammenden Schlämmen mit über 90 % partikelgebunden vor. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem Partikelgehalt der partikelgebundene Anteil der Verbindungen ansteigt. Die über den Rohschlamm eingetragene Fracht an Alkylphenolen bestand zu 70 % aus Nonylphenolen, zu 16 % aus Octylphenol und zu 14 % aus Butylphenol.

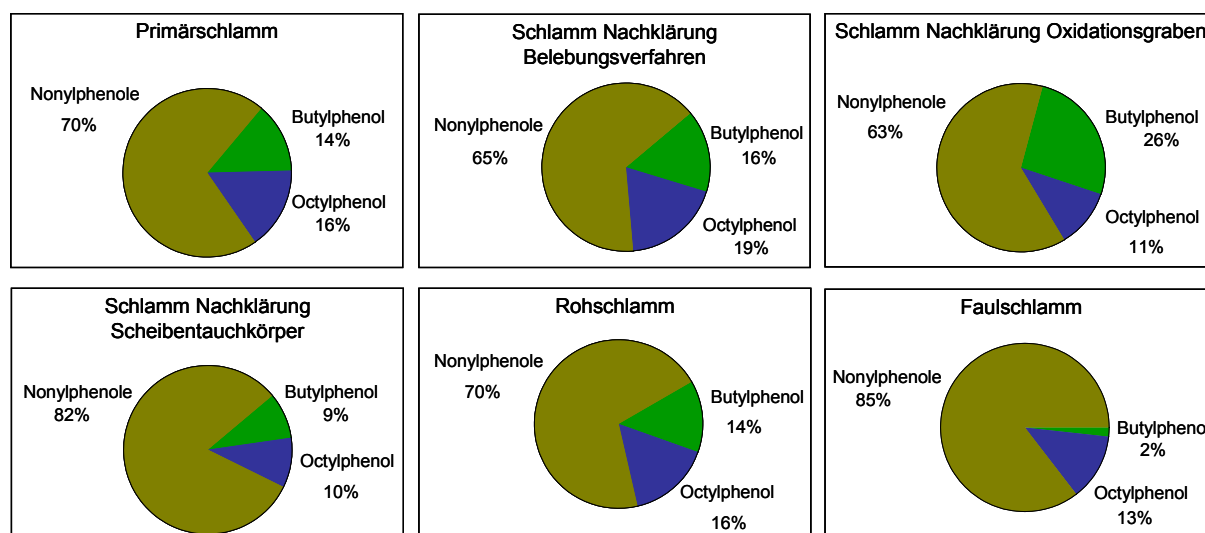


Abbildung 75: Prozentualer Frachtanteil der Alkylphenole im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm

Die über den Faulschlamm aus der anaeroben Schlammstabilisierung ausgetragene Fracht an Alkylphenolen setzte sich zu 85 % aus Nonylphenolen, zu 13 % aus Octylphenol und nur zu 2 % aus Butylphenol zusammen. Die Gegenüberstellung der prozentualen Frachtanteile der Alkylphenole in Roh- und Faulschlamm verdeutlicht schon die unterschiedlichen Eliminationsraten der einzelnen Verbindungen während des Faulprozesses. Setzt man Faul- und Rohschlammfracht direkt ins Verhältnis, erhält man für Octylphenol und die Nonylphenole Werte > 1 , was auf eine Bildung der Substanzen während der anaeroben Stabilisierung schließen lässt. Berechnet man die Eliminationsraten der Alkylphenole nach der in Abbildung 53 dargestellten Formel, erhält man für Octylphenol einen Medianwert von 27 %. Butylphenol wird von den drei Verbindungen am besten eliminiert (Median: 70), während die Nonylphenole nur zu 19 % eliminiert werden. Der Vergleich der Daten aus den Wochenganglinien und der verweilzeitabhängigen Probennahme weist auf eine Frachtabhängigkeit der Eliminationsleistung hin. Je höher die Fracht einer Verbindung im Rohschlamm, desto besser wird sie eliminiert.

Vergleicht man die biologischen Reinigungsstufen hinsichtlich ihrer Eliminations-effizienz für die Alkylphenole, so eliminiert der Oxidationsgraben alle drei Verbindungen sehr gut mit Eliminationsraten um die 89 %. Die bei der verweilzeitabhängigen Probennahme festgestellte gute Eliminationsleistung des Scheibentauchkörpers für die Alkylphenole konnte ebenso wenig bestätigt werden wie die des

Belebungsverfahren. Wie schon bei der Einzelbeprobung wies die Scheibentauchkörperanlage die geringste Eliminationsrate für Butylphenol auf. Auch für die anderen beiden Substanzen erwies sich der Scheibentauchkörper während den Wochenganglinien als die uneffektivste biologische Stufe. Hierbei sollte wie auch bei den anderen biologischen Verfahren, mit Ausnahme des Oxidationsgrabens, berücksichtigt werden, dass nicht die komplette Fracht der Verbindungen im Zulauf zur Biologie erfasst wurde. Butylphenol und die Nonylphenole wurden etwas besser in den Systemen mit suspendierter Biomasse eliminiert. Für Octylphenol kann diese Aussage nicht getroffen werden.

5.5.2.3 Verhalten der phenolischen Verbindungen Bisphenol A und Triclosan

Im Zulauf zur Vorklärung wurde das Desinfektionsmittel Triclosan mit einer Mediankonzentration von 363 ng/l (c_{Ges}) detektiert. Die Mediankonzentration in der zweiten Wochenganglinie war um den Faktor 3 höher als in der ersten (320 ng/l; c_{Ges}). Dies trifft auch für die phenolische Verbindung Bisphenol A zu: die Mediankonzentration in der ersten Wochenganglinie lag bei 832 ng/l (c_{Ges}), die der zweiten bei 2428 ng/l (c_{Ges}). Insgesamt ergab sich für die Polymerkomponente Bisphenol A eine Mediankonzentration von 1502 ng/l (c_{Ges}) im Zulauf zur Vorklärung. Bei einfacher Zulauf/Ab-lauf-Bilanzierung ergab sich für das Klärwerk eine Gesamteliminationsrate von 88 % für Bisphenol A und von 97 % für Triclosan. Berücksichtigt man den Austrag über den Faulschlamm, so wird Triclosan zu 73 % eliminiert und die Polymerkomponente zu 82 %. Im Kläranlagenablauf wurde Triclosan mit einer Mediankonzentration von 20 ng/l (c_{WP}) detektiert. Die Mediankonzentration von Bisphenol A im Kläranlagenablauf betrug 116 ng/l (c_{WP}).

In der Vorklärung wurde Bisphenol A im Median zu 48 % eliminiert, über den Primärschlamm wurden im Median 21 % der Zulauffracht an Bisphenol A entnommen. Im Primärschlamm konnte die Polymerkomponente mit einer Mediankonzentration von 28 µg/l (c_{Ges}) detektiert werden. Über den Ablauf der Vorklärung gelangten 32 % (Median) der Zulauffracht an Bisphenol A in die biologischen Stufen. Beim Desinfektionsmittel Triclosan gelangten 50 % der Zulauffracht zur Vorklärung über den Ablauf in die nachgeschalteten biologischen Systeme. Die Elimination dieser Verbindung in der Vorklärung lag im Median nur bei 15 %. Im Primärschlamm wurde die Substanz mit einer Mediankonzentration von 14 µg/l (c_{Ges}) detektiert. Die über

den Primärschlamm abgezogene Fracht an Triclosan entsprach im Median 24 % der Zulauffracht. Im Primärschlamm lagen beide Verbindungen in partikelgebundener Form vor.

Bilanziert man das Gesamtsystem Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi1), so erhält man für Triclosan eine Eliminationsrate von 92 % als Medianwert aller Messwerte aus den beiden Wochenganglinien. Auch für Bisphenol A erhält man im Gegensatz zur verweilzeitabhängigen Probenahme eine Eliminationsrate von 80 %. Bei der stichprobenartigen Untersuchung im Februar 2003 war die Frachtentnahme über den Überschussschlamm des Oxidationsgrabens höher als die Zulauffracht. Berücksichtigt man diesen Frachtaustrag nicht, ergibt sich für beide Verbindungen bei der verweilzeitabhängigen Probenahme eine Eliminationsrate von 93 %. Die Fracht der beiden Substanzen im Zulauf zum Oxidationsgraben war im Median etwa doppelt so hoch wie bei der ersten stichprobenartigen Untersuchung des Oxidationsgrabens. Dies ist möglicherweise in Verbindung mit den höheren Temperaturen zum Zeitpunkt der Wochenganglinien eine Erklärung für die bessere Elimination der Substanzen. Über den Überschussschlamm wurden im Median 4 % bzw. 8 % der Zulauffracht an Triclosan bzw. Bisphenol A entnommen. Die Ablauffracht entsprach 3 % der Zulauffracht an Triclosan und 11 % der Bisphenol A-Fracht. Die Mediankonzentration der Polymerkomponente Bisphenol A lag im Ablauf der Nachklärung des Oxidationsgrabens um den Faktor 9 höher als die des Desinfektionsmittels Triclosan (18 ng/l; c_{WP}).

Betrachtet man nun den Oxidationsgraben ohne die zugehörige Nachklärung (Bilanzierungsraum Oxi2), so kann für diesen Anlagenteil bei Berücksichtigung aller Messwerte keine Elimination angegeben werden. Wie schon bei der Untersuchung im Februar für Bisphenol A kam es zu einer Frachterhöhung im Ablauf des Oxidationsgrabens, die mit einer Erhöhung der Schwebstofffracht einherging. Beide Substanzen lagen im Ablauf des Oxidationsgrabens (Q_{AbOxi} , siehe Abbildung 48) zu über 80 % partikelgebunden vor, während bei der verweilzeitabhängigen Probenahme Triclosan nur zu 51 % über die Partikelfracht ausgetragen wurde. Die unterschiedliche Phasenverteilung sowie die Frachterhöhung im Ablauf des Oxidationsgrabens könnten für die geringere Elimination von Triclosan im Bilanzierungsraum Oxi2 mitverantwortlich sein. Der überwiegende Eintrag des Desinfektionsmittels Triclosan über die Partikelphase in die Nachklärung erhöhte dessen Elimination im

Nachklärbecken. Als Medianwerte für die Elimination der beiden phenolischen Verbindungen in der Nachklärung des Oxidationsgrabens ergab sich für Triclosan eine Elimination von 92 % und für Bisphenol A von 80 %.

Tabelle 61: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeit-abhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum Oxi1		Bilanzierungsraum Oxi2		Bilanzierungsraum Oxi3	
		Triclosan	BPA	Triclosan	BPA	Triclosan	BPA
		WGL1 (n = 8)	Mittelwert	88	72	29	4
	Median	92	75	10	k. E.	88	91
WGL2 (n = 7)	Mittelwert	84	81	20	26	68	76
(Oxi 3: n = 8)	Median	92	85	k. E.	k. E.	90	81
VWZ (n = 1)	Einzelwert	75	k. E.	69	k. E.	21	93

k. E.: keine Elimination, Ablaufracht größer als Zulaufracht

Aus Abbildung 76 ist ersichtlich, dass Schlammbelastung und Elimination der Verbindungen in der Nachklärung des Oxidationsgrabens über den Beprobungszeitraum den gleichen Verlauf zeigen. Eine direkte Abhängigkeit ist damit gegeben. Bei Bisphenol A korreliert im Gegensatz zu Triclosan der Kurvenverlauf des partikelgebundenen Anteils der Verbindung im Zulauf zum Oxidationsgraben nicht mit der Schlammbelastung bzw. Elimination. Dies wurde auch bei anderen, hier nicht diskutierten Substanzen, die eine geringere Affinität als Triclosan zu Partikeln aufweisen, beobachtet.

Die Phasenverteilung der beiden phenolischen Verbindungen im Überschussschlamm des Oxidationsgrabens belegt, dass diese im Schlamm-Wasser-Gemisch sorbiert vorliegen. Das Desinfektionsmittel Triclosan konnte mit einer Mediankonzentration von 484 ng/l (c_{Ges}) im Überschussschlamm detektiert werden. Die Mediankonzentration der Polymerkomponente Bisphenol A im Überschussschlamm lag bei 1728 ng/l (c_{Ges}).

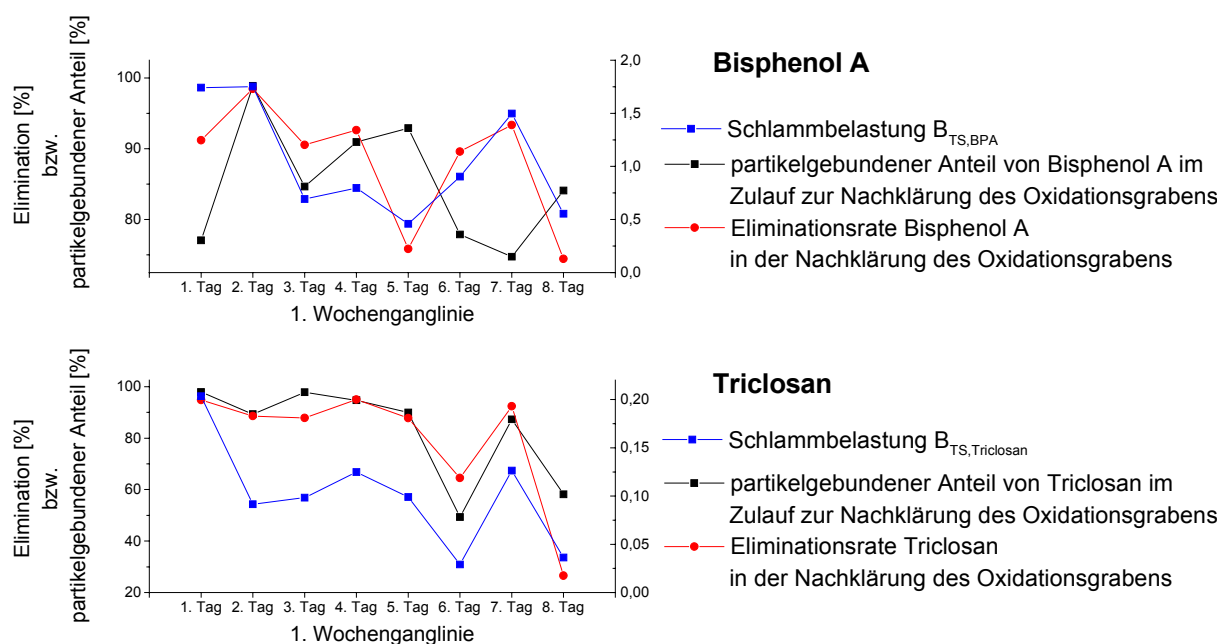


Abbildung 76: Zusammenhang zwischen partikelgebundenen Anteil im Zulauf zur Nachklärung des Oxidationsgrabens, Schlammbelastung und Elimination von Bisphenol A und Triclosan in der Nachklärung des Oxidationsgrabens

Die Gesamtelimination von Triclosan und Bisphenol A in der Belebungsanlage mit vorgeschalteter Denitrifikation betrug im Median 80 % bzw. 49 %. In der Denitrifikationsstufe wurden 18 % der eingetragenen Triclosan-Fracht und 31 % der Bisphenol A-Fracht entfernt. In der nachfolgenden Nitrifikationskaskade wurde die Triclosan-Fracht weiter verringert, die Eliminationsrate für Triclosan lag bei 16 %. Durch die interne Kreislaufwasserführung verringerte sich die Triclosan-Fracht im Zulauf zum Nachklärbecken, diese entspricht im Median 26 % der Gesamtzulauf-fracht ($Q_{ZUBB} + Q_K + Q_{RS}$) an Triclosan. Aufgrund der hohen Frachtrückführung von Triclosan über den Rücklaufschlamm (Medianwert 53 %) ergab sich für die Nachklärung des Belebungsverfahrens (Bilanzierungsraum BB4) formal keine Elimination. Die Ablauffracht betrug im Median aber nur noch 6 % der Fracht im Zulauf zum Belebungsverfahren (Q_{ZUBB}). Die Mediankonzentration im Ablauf der Nachklärung betrug für Triclosan 24 ng/l (c_{WP}). Im Überschussschlamm, über den im Median 5 % der Zulauffracht entnommen wurden, konnte das Desinfektionsmittel mit einer Mediankonzentration von 1628 ng/l (c_{Ges}) detektiert werden. Für Bisphenol A wurde im Ablauf der Nitrifikationskaskade eine Frachterhöhung beobachtet, die auf eine mögliche Freisetzung der Polymerkomponente aus Polycarbonaten oder Epoxid-

harzen in den Nitrifikationsbecken hindeutet. Die Zulauffracht an Bisphenol A zur Nachklärung entsprach im Median 48 % der Gesamtzulauffracht. In der Nachklärung (Bilanzierungsraum BB4) wurde Bisphenol A zu 41 % eliminiert. Im Ablauf des Belebungsverfahrens wurde Bisphenol A mit einer Mediankonzentration von 216 ng/l (c_{WP}) detektiert. Im Überschussschlamm betrug die Mediankonzentration der Polymerkomponente 3006 ng/l (c_{Ges}). Bisphenol A lag im Überschussschlamm zu 14 % in der Wasserphase vor, Triclosan nur zu 4 %.

**Tabelle 62: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungs-
verfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ)
ermittelt wurden**

Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB1		Bilanzierungsraum BB2	
	Triclosan	BPA	Triclosan	BPA
WGL1	Mittelwert	63	63	48
(n = 7)	Median	65	65	66
WGL2	Mittelwert	80	31	39
(n = 8)	Median	85	18	31
VWZ (n = 1)	Einzelwert	90	66	k. E.
Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB3		Bilanzierungsraum BB4	
	Triclosan	BPA	Triclosan	BPA
WGL1	Mittelwert		11	18
(n = 8)	Median		k. E.	5
WGL2	Mittelwert	32	34	46
(n = 8)	Median	16	1	41
VWZ (n = 1)	Einzelwert	49	k. E.	k. E.

k. E.: keine Elimination, Ablauftracht größer als Zulauftracht

Bei der Gesamtbilanzierung des Scheibentauchkörpers wurde für Triclosan eine Eliminationsrate von 49 % (Median aller Messwerte) erhalten. Bisphenol A wurde im Festbettverfahren zu 23 % eliminiert. Dabei entsprach die Fracht an Bisphenol A im Ablauf nach der Nachklärung des Scheibentauchkörpers im Median 28 % der Zulauffracht, im Schlamm fanden sich 33 % der Zulauffracht. Entsprechend der höheren Eliminationsrate entsprach die Ablauffracht an Triclosan im Median 14 % der Zulauffracht zum System. Die bei Triclosan im Median größere Frachtentnahme über den Schlamm (42 % der Zulauffracht) ist auf die unterschiedliche Phasenverteilung der Verbindungen im Zulauf zur Nachklärung zurückzuführen. Triclosan wurde zu 89 % partikelgebunden eingetragen, Bisphenol A dagegen nur zu 68 %. Im Bilanzierungsraum STK2, der nur den Scheibentauchkörper ohne Nachklärung berücksichtigt, ergab sich für Triclosan eine Elimination von 63 %. Bisphenol A hingegen wurde sowohl in der zweiten als auch in der ersten Wochenganglinie nicht oder nur sehr geringfügig eliminiert (siehe Tabelle 63). Dies und der an sieben von fünfzehn Tagen beobachtete Frachtanstieg der Verbindung im Ablauf des Scheibentauchkörpers deutet auf eine Freisetzung der Substanz aus Polymeren hin. In der Nachklärung reduzierten sich die Substanzfrachten bei Berücksichtigung aller Messwerte im Median formal nicht. Dies ist auf die Frachtentnahme über den Schlamm zurückzuführen. Im Ablauf des Gesamtverfahrens wurde Triclosan mit einer Mediankonzentration von 21 ng/l (C_{WP}) nachgewiesen, die Bisphenol A-Konzentration lag mit 131 ng/l (C_{WP}) deutlich höher. Im Schlamm lagen die Mediankonzentrationen der Verbindungen über 1 µg/l (C_{Ges}). Triclosan lag mit über 95 % nahezu ausschließlich partikelgebunden im Schlamm-Wasser-Gemisch vor. Bisphenol A zeigte eine etwas geringere Affinität zur Partikelbindung, lag aber mit ≥ 80 % ebenfalls hauptsächlich partikelgebunden im Schlamm aus der Nachklärung vor.

Tabelle 63: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Scheibentauchkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeit-abhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum STK1		Bilanzierungsraum STK2		Bilanzierungsraum STK3	
		Triclosan	BPA	Triclosan	BPA	Triclosan	BPA
WGL1 (n = 7)	Mittelwert	31	33	60	33	15	40
(STK1: n = 6)	Median	17	39	71	4	k. E.	58
WGL2 (n = 7)	Mittelwert	53	36	56	22	34	20
(STK3: n = 6)	Median	62	k. E.	56	k. E.	25	k. E.
VWZ (n = 1)	Einzelwert	75	93	k. E.	91	82	15

k. E.: keine Elimination, Abflussfracht größer als Zulauffracht

Die wesentliche Elimination der phenolischen Verbindungen fand beim Tropfkörperverfahren im biologischen System (Bilanzierungsraum TK2) statt. Im Tropfkörper ohne Nachklärung wurde die Triclosan-Fracht bereits um 89 % (siehe Bilanzierungsraum TK2, Tabelle 64) verringert. Für Bisphenol A ergab sich eine Eliminationsrate von 64 % (Median aller Messwerte). Im Mikrosieb des Tropfkörpers fand nur noch eine geringe Frachtreduzierung für beide Verbindungen statt. Für das Gesamtsystem Tropfkörper (Bilanzierungsraum TK1) ergaben sich als Mediane aller Untersuchungstage eine Eliminationsrate von 88 % für das Desinfektionsmittel und von 64 % für Bisphenol A. Im Gegensatz zu den Eliminationsraten von abwassertechnischen Leitparametern wie TOC, CSB oder NH₄-N wiesen die Eliminationsraten der phenolischen Verbindungen, die sich aus den Messwerten der zweiten Wochenganglinie ergaben, größere Standardabweichungen auf.

Tabelle 64: Eliminationsraten [%] von Triclosan und Bisphenol A (BPA) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum TK1		Bilanzierungsraum TK2		Bilanzierungsraum TK3	
		Triclosan	BPA	Triclosan	BPA	Triclosan	BPA
		WGL1 (n = 7)	Mittelwert	82	54	84	64
(STK3: n = 8)	Median	88	64	89	75	1	k. E.
WGL2	Mittelwert	83	41	88	52	18	18
(n = 8)	Median	91	41	89	55	10	17

k. E.: keine Elimination, Abflurracht größer als Zulaufrecht

In den anaeroben Schlammstabilisierungsprozess wurden im Median 304 mg Triclosan und 572 mg Bisphenol A pro Tag eingetragen. Die errechneten medianen Eliminationsraten betragen für Triclosan 64 % und für Bisphenol A 71 %. Dies stimmt gut mit den über den Einzelwert der verweilzeitabhängigen Probennahme ermittelten Eliminationsraten überein. Auch hier wies Triclosan mit 66 % eine höhere Elimination im Faulprozess auf als Bisphenol A (60 %).

Wie schon bei den Alkylphenolen kann die gute Eliminationseffizienz des Scheibentauchkörpers aus der verweilzeitabhängigen Untersuchung durch die Wochenganglinien nicht bestätigt werden. In allen biologischen Stufen wurde Triclosan besser eliminiert als Bisphenol A. Der Oxidationsgraben wies für beide Verbindungen die höchsten Eliminationsraten mit den geringsten Standardabweichungen auf. Hier war möglicherweise das höhere Schlammalter im Oxidationsgraben vorteilhaft für die Elimination der Verbindungen. Auch in der Tropfkörperanlage war im Vergleich zum Belebungsverfahren eine geringfügig bessere Elimination der Verbindungen zu beobachten.

5.5.2.4 Verhalten der aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure sowie des Esters Methylparaben

Die Mediankonzentrationen der aromatischen Carbonsäuren im Zulauf zur Vorklärung waren in der zweiten Wochenganglinie um ein vielfaches höher als in der ersten Wochenbeprobung. Terephthalsäure wies in beiden Beprobungsserien die geringste Konzentration der drei aromatischen Carbonsäuren auf, gefolgt von Salicylsäure mit einer Mediankonzentration von 1912 ng/l (c_{Ges}). In der ersten Wochenganglinie betrug die Mediankonzentration von Methylparaben 2029 ng/l (c_{Ges}), in der zweiten Serie lag diese bei knapp 17 µg/l (c_{Ges}). Bei Phthalsäure unterschieden sich die Konzentrationen um den Faktor 3, die Mediankonzentration aller Messwerte lag bei 8444 ng/l (c_{Ges}). Im Kläranlagenablauf unterschieden sich die Mediankonzentrationen der Phthalsäure nur um den Faktor 1,3, mit allen Messwerten ergab sich eine Konzentration von 257 ng/l (c_{WP}) im Kläranlagenablauf. Die Mediankonzentrationen der Salicylsäure und von Methylparaben waren in der zweiten Wochenganglinie um den Faktor 4 bzw. 6 höher, insgesamt ergab sich eine Konzentration von 40 ng/l (c_{WP}) bzw. 80 ng/l (c_{WP}). Für Terephthalsäure lagen die Mediankonzentrationen im Ablauf der Kläranlage unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l (c_{WP}). Bei einfacher Zulauf/Ablauf-Bilanzierung lagen die Eliminationsraten für Terephthalsäure und Phthalsäure bei $\geq 99\%$, die der anderen beiden Verbindungen bei 98 %. Bezieht man den Austrag über den Faulschlamm in die Bilanzierung mit ein, so ergab sich für die Terephthalsäure im Median die geringste Eliminationsrate (63 %), die der anderen drei Substanzen lagen zwischen 85 % (Methylparaben) und 89 % (Phthalsäure).

Die vier aromatischen Substanzen wurden hauptsächlich in partikelgebundener Form in die Vorklärung eingetragen. Phthalsäure, die im Median nur zu 6 % über die Wasserphase eingetragen wurde, wies in der Vorklärung eine Eliminationsrate von 65 % auf. Terephthalsäure wurde dagegen nur zu 18 % eliminiert. Für Salicylsäure und Methylparaben lag der Medianwert der Eliminationsraten bei 0 %, beide werden also nicht eliminiert. Dies steht im Widerspruch zum Ergebnis der verweilzeit-abhängigen Probennahme, hier verringerte sich die Fracht der beiden Substanzen in der Vorklärung um mehr als 90 %. Während den Wochenganglinien ist für diese beiden Verbindungen der Austrag über Ablauf Vorklärung und Primärschlamm,

bedingt durch die hohen Konzentrationen im Primärschlamm, an sieben von elf Probennahmetagen größer als der Eintrag in die Vorklärung. Im Primärschlamm wurden die vier Substanzen bis in den oberen $\mu\text{g/l}$ -Bereich detektiert. Die Mediankonzentration der Salicylsäure im Primärschlamm betrug $48 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}), die höchste Konzentration lag bei $280 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}). Methylparaben wurde mit einer maximalen Konzentration von $2235 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) im Primärschlamm nachgewiesen, die Mediankonzentration lag mit $166 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) im mittleren $\mu\text{g/l}$ -Bereich. Auch die Mediankonzentration der Phthalsäure lag im mittleren $\mu\text{g/l}$ -Bereich, die der Terephthalsäure dagegen im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich. Aus der Vorklärung gelangten etwa 6 % der Phthalsäure-Fracht über den Ablauf in die biologischen Stufen. Im Mittel wurden 24 % der Phthalsäure-Fracht über den Ablauf ausgetragen. Bei den anderen drei Substanzen lag der mittlere Austrag aus der Vorklärung über den Ablauf doch deutlich über dem Medianwert. So gelangten im Mittel 70 % der Zulauffracht an Terephthalsäure in die nachgeschalteten biologischen Reinigungsstufen, der Medianwert lag bei 8 %. Über den Ablauf der Vorklärung wurden 64 % (Median) der Salicylsäure-Fracht ausgetragen, für Methylparaben ergab sich ein Wert von 34 %.

In der zweiten Wochenganglinie wurden die Verbindungen im Oxidationsgraben (Bilanzierungsraum Oxi1) deutlich besser eliminiert als in der ersten Messphase, während die Eliminationseffizienz für abwassertechnische Parameter konstant blieb. Für die zweite Wochenganglinie lagen die Medianwerte der Eliminationsraten für Phthalsäure, Salicylsäure und Methylparaben bei über 82 %, Terephthalsäure wies einen geringeren Medianwert von 65 % auf (siehe Tabelle 65). Die unterschiedliche Eliminationseffizienz des Oxidationsgrabens zwischen erster und zweiter Wochenganglinie lässt sich möglicherweise durch die höhere Zulauffracht in der zweiten Beprobungsserie erklären. Die Medianwerte der Zulauffrachten waren in der zweiten Wochenganglinie um den Faktor 4 – 26 höher als in der ersten Wochenganglinie, aber immer noch geringer (Faktor 3 – 6) als die während der verweilzeitabhängigen Probennahme auftretenden Frachten im Zulauf zum Oxidationsgraben. Betrachtet man die für die Belastung des Fließgewässers entscheidenden Frachten im Ablauf des Oxidationsgrabens, so erfolgte für alle Verbindungen außer der Phthalsäure der geringste Frachtaustrag in der ersten Wochenganglinie.

Im Ablauf des Oxidationsgrabens war eine Erhöhung der Frachten aller vier aromatischen Substanzen in beiden Wochenganglinien zu beobachten. Dieser

Frachtanstieg war auf die Neubildung der Substanzen im Oxidationsgraben zurückzuführen. Aus diesem Grund ergaben sich für den Bilanzierungsraum Oxi2 keine positiven Eliminationsraten. Sieht man von der Salicylsäure ab, waren die in der Nachklärung erzielten medianen Eliminationsraten mit denen der verweilzeitabhängigen Probennahme vergleichbar.

Tabelle 65: Eliminationsraten [%] der aromatischen Verbindungen Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Salicylsäure (SaS) und Methylparaben (MPara) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum Oxi1				Bilanzierungsraum Oxi2				Bilanzierungsraum Oxi3			
		PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara
WGL1 (n = 8)	Mittelwert	52	6	72	37	4	k. E.	7	k. E.	81	87	87	87
	Median	49	k. E.	76	27	k. E.	k. E.	k. E.	k. E.	82	88	85	86
WGL2: (n = 7) (Oxi 3: n = 8)	Mittelwert	78	44	79	81	16	24	17	16	78	69	70	79
	Median	87	65	89	85	k. E.	k. E.	k. E.	k. E.	95	95	95	95
VWZ (n = 1)	Einzelwert	90	95	> 99	99	65	k. E.	99	96	73	96	58	86

k. E.: keine Elimination, Abflurracht größer als Zulaufrecht

In Tabelle 66 sind die Mittel- und Medianwerte der Eliminationsraten der vier Verbindungen in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens aufgeführt. Da während der ersten Wochenganglinie der Ablauf des Denitrifikationsbeckens nicht beprobt wurde, kann für die Denitrifikation (Bilanzierungsraum BB2) und die Nitrifikationskaskade (Bilanzierungsraum BB3) keine Einzelbilanzierung vorgenommen werden. Betrachtet man zunächst den Bilanzierungsraum der Denitrifikation (Bilanzierungsraum BB2), so konnte bei der verweilzeitabhängigen Beprobung nur für Terephthalsäure eine Frachtreduzierung beobachtet werden, während bei der zweiten Wochenganglinie für alle vier Substanzen ein Eliminationspotential bestand. Allerdings lagen nur an drei von fünf Tagen positive Eliminationsraten vor. In der Nitrifikationskaskade wurde für die Phthalsäure eine Eliminationsrate von 61 % bestimmt, die Medianwerte der Salicylsäure und von Methylparaben lagen mit 44 % bzw. 53 % darunter. Die Terephthalsäure wies eine geringe Eliminationsrate von 11 % auf. Im Bilanzierungsraum der Nachklärung waren

aufgrund der hohen Frachtrückführung über den Rücklaufschlamm die Eliminationsraten sehr gering. Jedoch betrug die Fracht im Ablauf des Nachklärbeckens nur noch weniger als 1 % der ins Nachklärbecken gelangenden Fracht. Fasst man die Messwerte beider Wochenganglinien zusammen, erhält man für Salicylsäure eine mediane Eliminationsrate von 77 % und für Methylparaben eine Frachtverringerung um 40 %. Phthalsäure und Terephthalsäure werden „formal“ nicht eliminiert. Diese Ergebnisse stimmen für Terephthalsäure, Salicylsäure und Methylparaben gut mit denen aus der Einzelbeprobung überein. Die Differenz für die Phthalsäure lässt sich durch den geringeren Beitrag des Zulaufs zum Belebungsverfahren zum Gesamtzulauf, der sich aus Kreislaufwasser, Rücklaufschlamm und Zulauf Belebungsverfahren zusammensetzt, erklären. Während bei der verweilzeitabhängigen Beprobung dieser Anteil bei ca. 2 % lag, trug der „Zulauf Belebungs“ bei den Wochenganglinien nur noch 0,2 % zur Gesamtfracht der Phthalsäure bei. Für die anderen drei Verbindungen blieb der Anteil nahezu konstant. Im Überschusschlamm konnten die Substanzen im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich nachgewiesen werden. Die höchste Konzentration wies Methylparaben mit $56 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}) auf, gefolgt von Phthalsäure mit $39 \mu\text{g/l}$ (c_{Ges}). Terephthalsäure wurde mit einer Mediankonzentration von 9232 ng/l (c_{Ges}) nachgewiesen, die der Salicylsäure lag bei 6416 ng/l (c_{Ges}).

Tabelle 66: Eliminationsraten [%] der aromatischen Verbindungen Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Salicylsäure (SaS) und Methylparaben (MPara) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB1					Bilanzierungsraum BB2						
	PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara
WGL1	Mittelwert	9	1	68	30							
(n = 7)	Median	k. E.	k. E.	77	k. E.							
WGL2	Mittelwert	25	20	91	49	28	24	52	43			
(n = 5)	Median	k. E.	k. E.	92	78	6	8	77	40			
VWZ (n = 1)	Einzelwert	36	k. E.	76	59	k. E.	48	k. E.	k. E.			
Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB3					Bilanzierungsraum BB4						
	PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara
WGL1	Mittelwert				14	12	8	6				
(n = 8)	Median				1	k. E.	k. E.	k. E.				
WGL2	Mittelwert	53	32	46	45	42	30	35				
(BB3: n = 8; BB4: n = 7)	Median	61	11	44	53	28	8	k. E.				
VWZ (n = 1)	Einzelwert	49	k. E.	21	94	k. E.	k. E.	k. E.				

k. E.: keine Elimination, Ablauftracht größer als Zulauftracht

Der Frachteintrag der Verbindungen in den Scheibentauchkörper war um ein Vielfaches geringer als im Falle der verweilzeitabhängigen Probennahme. Dies erklärt möglicherweise die geringen Eliminationsraten, die sich für das Gesamtsystem ergaben (Bilanzierungsraum STK1). Fasst man die Ergebnisse der Wochenganglinien zusammen, ergibt sich nur für die Salicylsäure eine Eliminationsrate, die mit 52 % deutlich unter der während der Einzelbeprobung ermittelten Eliminationsrate lag. Der Vergleich zwischen den Wochenganglinien lieferte höhere Eliminationsraten in der zweiten Wochenganglinie, die im Vergleich zur ersten durch einen höheren Frachteintrag gekennzeichnet ist. Dies bestätigt, dass mit abnehmendem Frachteintrag die Eliminationsraten der Verbindungen abnehmen. Im Ablauf des Scheibentauchkörpers erhöhte sich die Fracht der Verbindungen. Dies deutet auf eine teilweise Neubildung der Substanzen als Metabolite beim Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe bzw. Polymerabbau hin. Berechnet man die mediane Fracht im Ablauf des Scheibentauchkörpers, so liegt diese für alle Substanzen mit Ausnahme von Salicylsäure über der Zulauffracht. Somit kann nur für Salicylsäure eine auf dem Median beruhende Frachtverringerung von 44 % im eigentlichen Scheibentauchkörper (Bilanzierungsraum STK2) angegeben werden. Außer für Phthalsäure waren die Frachten im Zulauf zur Nachklärung aber immer noch geringer als bei der Stichprobenuntersuchung, so dass sich auch hier geringere mittlere Eliminationsraten ergaben als in der Einzelbeprobung. Für die Phthalsäure war die über alle Messwerte der Wochenganglinie errechnete Eliminationsrate von 64 % in der Nachklärung mit der bei der Stichprobenuntersuchung vergleichbar. Der im Nachklärbecken abgezogene Schlamm wies sehr hohe Konzentrationen an Phthalsäure und Methylparaben auf, die Mediankonzentration der beiden Verbindungen lag bei 21 µg/l (c_{Ges}) bzw. 23 µg/l (c_{Ges}). Terephthalsäure wurde mit einer dreifach geringeren Mediankonzentration nachgewiesen, die Salicylsäurekonzentration betrug 3 µg/l (c_{Ges}).

Die in Tabelle 67 angegebenen Eliminationsraten der vier aromatischen Verbindungen in der halbtechnischen Tropfkörperanlage beziehen sich nur auf die Wasserphase. Die Gesamtbilanzierung des Tropfkörpers (Bilanzierungsraum TK1) wies für Terephthalsäure, Salicylsäure und Methylparaben sehr hohe Eliminationsraten mit ≥ 84 % (Medianwerte) auf. Phthalsäure wurde mit 60 % (Medianwert aller Messwerte) etwas schlechter eliminiert. Die Unterschiede der Ergebnisse von erster

und zweiter Wochenganglinie sind gering. Da der Tropfkörper in einer Versuchshalle untergebracht war, haben die Temperaturunterschiede zwischen den beiden Wochenganglinien einen geringeren Einfluss auf die Reinigungsleistung als dies bei den anderen biologischen Systeme der Fall ist. Die Elimination der Verbindungen fand dabei hauptsächlich in der eigentlichen biologischen Reinigungsstufe statt, das zur Schlammabtrennung eingesetzte Mikrosieb (Bilanzierungsraum TK3) trug im Median nur einen geringen Anteil zur Gesamtelimination bei. Im Median wurden bereits 52 % der Zulauf Fracht an Phthalsäure im Tropfkörper eliminiert, die Terephthalsäure-Fracht wurde um 83 % verringert. Für Salicylsäure und Methylparaben lag die mediane Eliminationsrate im Tropfkörper bei 95 %.

Tabelle 67: Eliminationsraten [%] der aromatischen Verbindungen Phthalsäure (PhS), Terephthalsäure (TerS), Salicylsäure (SaS) und Methylparaben (MPara) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörperverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum TK1				Bilanzierungsraum TK2				Bilanzierungsraum TK3			
		PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara	PhS	TerS	SaS	MPara
WGL1 (n = 7)	Mittelwert	55	72	85	82	57	64	89	75	8	37	16	20
	Median	66	84	98	96	75	67	95	96	k. E.	27	9	10
WGL2: (n = 5) (TK 3: n = 8)	Mittelwert	52	76	96	92	34	73	95	90	31	16	22	16
	Median	52	95	97	94	40	90	95	94	15	4	23	7

k. E.: keine Elimination, Abauffracht größer als Zulauffracht

Die über den Primärschlamm in den Faulturm eingetragene Fracht der vier aromatischen Verbindungen setzte sich zu 42 % aus Phthalsäure und zu 41 % aus Methylparaben zusammen. Im Gegensatz zur verweilzeitabhängigen Probennahme spielte die Polymerkomponente Terephthalsäure im Primärschlamm bei den Wochenganglinien eine untergeordnete Rolle. Der Frachteintrag dieser Verbindung in den Rohschlamm über die Schlämme aus der Nachklärung der biologischen Reinigungsstufen war im Vergleich zur Stichprobenuntersuchung rückläufig, während sich der Frachteintrag der Phthalsäure über die einzelnen Schlämme erhöhte. Der in Abbildung 77 dargestellte prozentuale Frachtanteil der vier Substanzen in den einzelnen Schlämmen beruht auf den Medianwerten der Frachten beider

Wochenganglinien zusammen. Im Schlamm aus der Nachklärung des Oxidationsgrabens schwankten die Frachtanteile der Phthalsäure zwischen 25 % (WGL2) und 53 % (WGL1), die der Terephthalsäure zwischen 8 % (WGL1) und 17 %. Die über den Überschussschlamm des Belebungsverfahrens eingetragene Fracht bestand zu 50 % aus Methylparaben und zu 39 % aus Phthalsäure. Auch über die anderen Schlämme wurden hauptsächlich diese beiden Verbindungen in den anaeroben Stabilisierungsprozess eingetragen.

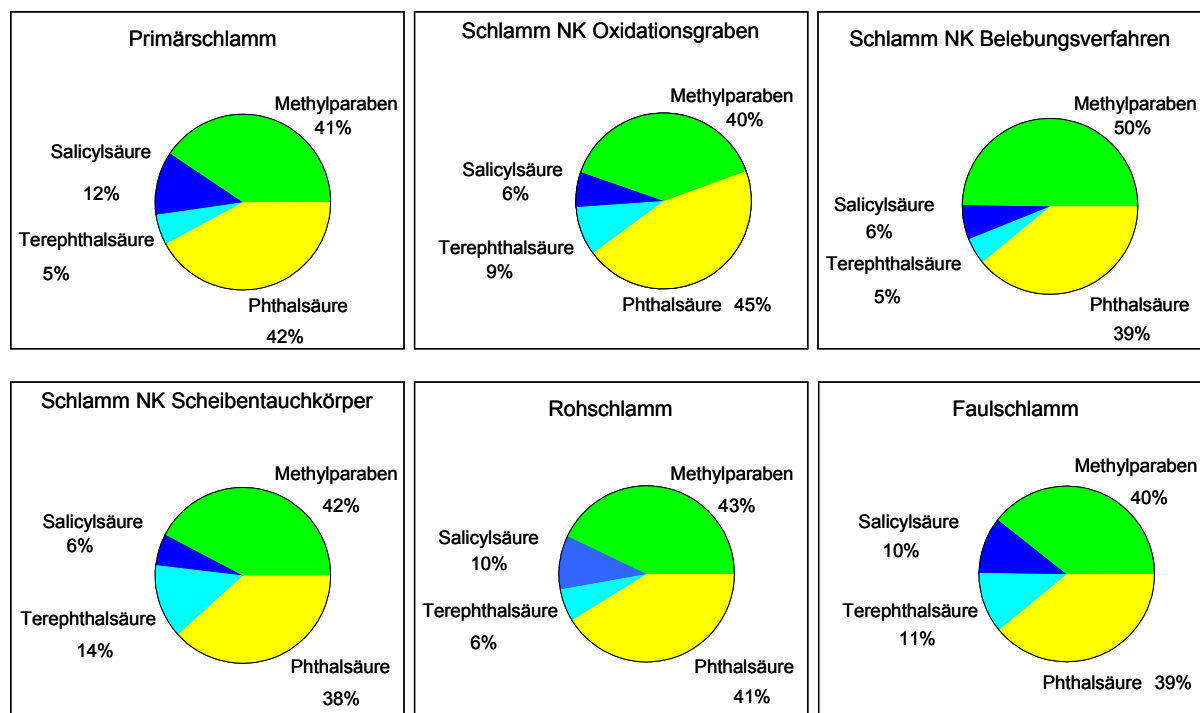


Abbildung 77: Prozentualer Frachtanteil der vier Verbindungen im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen sowie im Roh- und Faulschlamm

Im Rohschlamm schwankten die Frachtanteile der Terephthalsäure zwischen 6 % (WGL1) und 13 % (WGL2), im Rohschlamm der verweilzeitabhängigen Probenahme lag ihr Frachtanteil dagegen bei 52 % (siehe Abbildung 64). Der Frachtanteil der Salicylsäure im Rohschlamm der beiden Wochenganglinien unterschied sich nicht. Fasst man die Ergebnisse der Wochenganglinien zusammen, ergibt sich für die Salicylsäure ein Frachtanteil von 10 % im Rohschlamm, während dieser bei der Stichprobenuntersuchung nur bei 2 % lag. Die Gegenüberstellung der Frachtanteile der vier aromatischen Carbonsäuren im Roh- und Faulschlamm in Abbildung 77 veranschaulicht die unterschiedliche Elimination der Verbindungen während der anaeroben Schlammstabilisierung. Die geringste Eliminationsrate wies die Polymer-

komponente Terephthalsäure mit 69 % auf, während bei der verweilzeitabhängigen Probennahme eine Eliminationsrate von 90 % berechnet wurde. Möglicherweise ist dies durch den geringeren Frachteintrag der Verbindung während der Wochenganglinien zu erklären, der nur ein siebzehntel des Frachteintrags während der stichprobenartigen Untersuchung ausmachte. Dieser Einfluss ließ sich auch an den Ergebnissen aus den Wochenganglinien feststellen. Die bessere Eliminationsrate der Salicylsäure (Wochenganglinien: 80 % ↔ verweilzeitabhängige Probennahme: 66 %) lässt sich ebenfalls durch einen höheren Frachteintrag zum Zeitpunkt der Wochenganglinien erklären. Phthalsäure und Methylparaben wurden im Faulprozess mit einer Rate von 81 % bzw. 82 % eliminiert.

Vergleicht man die Eliminationsleistungen der vier verschiedenen biologischen Reinigungsstufen für die vier aromatischen Carbonsäuren, so wies der Tropfkörper für alle Verbindungen hohe Eliminationsraten auf. Zu berücksichtigen ist dabei aber unbedingt, dass sich diese Eliminationsangaben nur auf die Wasserphase beziehen, der Austrag über den Überschussschlamm ging hier im Gegensatz zu den anderen drei Verfahren nicht mit ein. Im Vergleich zur verweilzeitabhängigen Beprobung schneidet der Scheibentauchkörper schlecht ab. Dies liegt zum einen an der geringen Fracht im Zulauf zum Verfahren, aber auch an dem hohen Austrag der Verbindungen über den Schlammabzug im Nachklärbecken des Scheibentauchkörpers. Bei den Anlagen mit suspendierter Biomasse wies der Oxidationsgraben wie schon bei der verweilzeitabhängigen Beprobung höhere Eliminationsraten auf als die Belebung. Dies ist möglicherweise durch die längere Aufenthaltszeit im Oxidationsgraben bedingt. Terephthalsäure wurde nur im Tropfkörper eliminiert, während Phthalsäure auch im Oxidationsgraben entfernt wurde. Salicylsäure wurde in allen vier biologischen Reinigungsstufen eliminiert, wobei der Scheibentauchkörper die geringste Eliminationsrate aufwies.

5.5.2.5 Verhalten der aromatischen Carbonsäuren 4-*t*-Butylbenzoesäure, Ibuprofen und Clofibrinsäure

Die als Stabilisator eingesetzte 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde im Zulauf zur Vorklärung mit einer Mediankonzentration von 1038 ng/l (C_{Ges}) nachgewiesen. Die Mediankonzentration des Antirheumatikums Ibuprofen lag mit 2232 ng/l (C_{Ges}) im gleichen Größenbereich wie bei der verweilzeitabhängigen Probennahme. Der Lipidsenker

Clofibrinsäure wies mit 31 ng/l (c_{Ges}) wieder eine sehr geringe Konzentration auf. Prinzipiell lagen die Konzentrationen im Zulauf zur Vorklärung in der zweiten Wochenganglinie um den Faktor 2 – 5 höher als in der ersten. Auch im Kläranlagenablauf konnten die Verbindungen mit einer 4 – 5fach höheren Konzentration in der zweiten Messphase nachgewiesen werden. Die Mediankonzentrationen der drei Substanzen im Kläranlagenablauf lagen im unteren ng/l-Bereich. Dabei wies 4-*t*-Butylbenzoesäure die höchste Konzentration mit 77 ng/l (c_{WP}) auf. Die Mediankonzentration des Lipidsenkers Clofibrinsäure lag mit 10 ng/l (c_{WP}) unterhalb der geringsten (29 ng/l; c_{WP}) in den Abläufen der fünf baden-württembergischen Kläranlagen (siehe Kapitel 5.2) detektierten Konzentration. Das Antirheumatikum Ibuprofen wurde mit einer Mediankonzentration von 62 ng/l (c_{WP}) nachgewiesen. Diese ist doppelt so hoch als die sich aus den Messwerten der 25 Kläranlagenablaufproben ergebende Mediankonzentration. Die Gesamteliminationsrate im Lehr- und Forschungsklärwerk betrug für den Stabilisator 92 % und stimmt mit der bei der verweilzeitabhängigen Probennahme ermittelten überein. Ibuprofen und Clofibrinsäure wiesen im Vergleich zur letztgenannten Beprobung höhere Eliminationsraten in den Wochenganglinien auf. Ibuprofen wurde zu 97 % eliminiert, Clofibrinsäure wies mit 82 % eine für diese Verbindung als sehr hoch einzuschätzende Eliminationsrate auf.

Ibuprofen und Clofibrinsäure wurden nahezu ausschließlich über die Wasserphase in das Vorklärbecken eingetragen, während 4-*t*-Butylbenzoesäure zu ca. 30 % auch in sorbierter Form im Zulauf der Vorklärung vorlag. Die Eliminationsraten in der Vorklärung waren starken Schwankungen unterworfen. Zum Teil wurden die Verbindungen nicht eliminiert, es wurden aber auch Maximalwerte von 95 % erreicht. Der Hauptaustag der Substanzen aus der Vorklärung erfolgte über den Ablauf und nicht über den Primärschlamm. Im Median wurden 77 % der Zulauffracht an 4-*t*-Butylbenzoesäure über den Ablauf in die biologischen Stufen eingetragen, für Clofibrinsäure ergab sich ein Wert von 84 %. Die Zulauffracht an Ibuprofen wurde in diesem Prozessschritt kaum verringert und gelangte nahezu komplett in die nachgeschalteten Reinigungsstufen. Im Primärschlamm lagen 4-*t*-Butylbenzoesäure und Clofibrinsäure überwiegend in partikelgebundener Form vor, ihre Mediankonzentrationen betrugen 8400 ng/l (c_{Ges}) bzw. 164 ng/l (c_{Ges}). Im Gegensatz dazu lag das Schmerzmittel Ibuprofen quasisorbiert im Schlamm-Wasser-Gemisch vor, es

konnte mit einer Mediankonzentration von 1221 ng/l (c_{Ges}) im Primärschlamm nachgewiesen werden.

Die Gesamtbilanz für den Oxidationsgraben (siehe Tabelle 68, Bilanzierungsraum Oxi1) ergab für Clofibrinsäure eine Elimination von 60 % (Median beider Wochenganglinien) über mikrobiellen Abbau. Dieser Wert stimmt gut mit der bei der verweilzeitabhängigen Probennahme ermittelten Eliminationsrate von 65 % überein. Auch für die anderen beiden Substanzen tritt diese Übereinstimmung auf. Als Medianwerte über alle Messwerte aus den Wochenganglinien ergab sich für 4-*t*-Butylbenzoesäure eine Eliminationsrate von 85 % und für Ibuprofen von 96 %. Bereits im eigentlichen Oxidationsgraben verringerte sich die Zulauffracht an Ibuprofen um 88 %, auch für Clofibrinsäure war eine Frachtreduzierung von 35 % zu verzeichnen. Aufgrund der Frachterhöhung im Ablauf des Oxidationsgrabens konnte für den Stabilisator keine Eliminationsrate angegeben werden. Ibuprofen lag im Ablauf des Oxidationsgrabens zu 49 % in der Wasserphase vor. Clofibrinsäure wurde nur zu 20 % in partikelgebundener Form in die Nachklärung eingetragen, 4-*t*-Butylbenzoesäure dagegen zu 89 %. In der Nachklärung wurden 6 % der Gesamtzulauffracht an 4-*t*-Butylbenzoesäure zum Oxidationsgraben über den Schlamm abgezogen und nur 2 % bzw. 1 % der Clofibrinsäure- bzw. Ibuprofen-Fracht. Die Ablaufracht entsprach im Median 6 % der Zulauffracht an 4-*t*-Butylbenzoesäure, 24 % der Clofibrinsäure-Fracht verließen den Oxidationsgraben über den Ablauf Nachklärung und nur 2 % der Ibuprofen-Fracht im Zulauf war im Ablauf vorzufinden. Die Konzentrationen im Gesamtablauf des Oxidationsgrabens lagen im Median bei 52 ng/l (c_{WP}) für Ibuprofen und 4-*t*-Butylbenzoesäure, die Mediankonzentration des Lipidsenkens betrug 11 ng/l (c_{WP}).

*Tabelle 68: Eliminationsraten [%] von 4-*t*-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden*

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum Oxi1			Bilanzierungsraum Oxi2			Bilanzierungsraum Oxi3		
		BBS	IP	CS	BBS	IP	CS	BBS	IP	CS
		WGL1 (n = 8)	Mittelwert	82	97	69	9	86	39	84
	Median	84	98	71	k. E.	92	35	86	65	64
WGL2: (n = 7) (Oxi 3: n = 8)	Mittelwert	85	85	47	43	81	39	81	24	29
	Median	92	85	60	58	86	35	90	16	22
VWZ (n = 1)	Einzelwert	94	96	65	79	97	k. E.	70	k. E.	85

k. E.: keine Elimination, Ablauffracht größer als Zulauffracht

Die Phasenverteilung der Verbindungen im Überschussschlamm des Oxidationsgrabens zeigte, dass 4-*t*-Butylbenzoesäure an die Schlammpartikel sorbiert vorlag, während Ibuprofen zu gleichen Teilen über die Wasserphase und die sich absetzenden Partikel in das Schlamm-Wasser-Gemisch eingetragen wurde und somit quasisorbiert vorlag. Clofibrinsäure lag im Überschussschlamm hauptsächlich in der Wasserphase vor. Mit der höchsten Mediankonzentration der drei Verbindungen wurde 4-*t*-Butylbenzoesäure (1718 ng/l; c_{Ges}) detektiert, gefolgt von Ibuprofen mit 554 ng/l (c_{Ges}) und Clofibrinsäure mit nur 16 ng/l (c_{Ges}).

Im konventionellen Belebungsverfahren wurde das Arzneimittel Ibuprofen mit einer Eliminationsrate von 95 % gut eliminiert, dagegen ergab sich für Clofibrinsäure im Mittel nur eine Eliminationsrate von 30 %, bei der Hälfte der Messtage konnte jedoch keine Eliminationsrate angegeben werden (siehe Tabelle 69, Bilanzierungsraum BB1). Zu beachten ist, dass bei der verweilzeitabhängigen Probennahme die Konzentration des Lipidsenkers im Überschussschlamm und im Ablauf des Belebungsverfahrens unterhalb der Bestimmungsgrenze lag und sich somit formal eine Eliminationsrate von > 99 % ergab. Der Stabilisator 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde mit einer Eliminationsrate von 88 % (Medianwert aller Messwerte) gut eliminiert. Die über den Überschussschlamm abgezogene Fracht an 4-*t*-Butylbenzoesäure

entsprach im Mittel 9 % der Zulauffracht, beim Lipidsenker Clofibrinsäure ergab sich ein Wert von 17 %. Im Ablauf des gesamten Belebungsverfahrens lagen die Mediankonzentrationen der Verbindungen zwischen 17 ng/l (Clofibrinsäure; c_{WP}) und 121 ng/l (Ibuprofen; c_{WP}). Die Gesamtfracht der Substanzen im Zulauf zum Denitrifikationsbecken setzte sich aus den über die Teilströme Kreislaufwasser (Q_K), Rücklaufschlamm (Q_{RS}) und „Zulauf Biologie“ (Q_{ZuBB}) eingetragenen Substanzfrachten zusammen (siehe Abbildung 49). Mit 69 % erfolgte für Ibuprofen der größte Frachteintrag in die Denitrifikation über den tatsächlichen Zulauf zur biologischen Stufe (Q_{ZuBB}), während bei der Clofibrinsäure sich die Gesamtfracht hauptsächlich aus den Teilströmen Kreislaufwasser und Rücklaufschlamm zusammensetzte. Der Frachteintrag des Stabilisators in das Denitrifikationsbecken erfolgte mit 53 % hauptsächlich über das Kreislaufwasser. In der vorgeschalteten Denitrifikation (Bilanzierungsraum BB2) wurde die Ibuprofen-Fracht um 20 % reduziert, bei den anderen beiden Substanzen ergab sich eine Frachtminimierung > 50 %. In der Nitrifikationskaskade konnte über den gesamten Beprobungszeitraum nur für Ibuprofen eine Eliminationsrate von 58 % angegeben werden, die anderen beiden Substanzen wurden nicht eliminiert. In der Nachklärung des Belebungsverfahrens ergab sich formal für die drei Verbindungen (mit Ausnahme des Stabilisators in der zweiten Wochenganglinie) keine Elimination, dies wurde durch den hohen Frachtaustrag über Rücklauf- und Überschussschlamm verursacht. Ohne Berücksichtigung des Schlammaustrags, also bei einfacher Zulauf/Ablauf-Bilanzierung ergab sich für den Stabilisator in der Nachklärung eine Eliminationsrate von 99 % und für das Arzneimittel Clofibrinsäure eine Frachtreduzierung um 93 %. Beim Antirheumatikum Ibuprofen fanden sich noch 25 % der Zulauffracht zur Nachklärung im Ablauf des Nachklärbeckens.

Tabelle 69: Eliminationsraten [%] der aromatischen Carbonsäuren 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Belebungsverfahrens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB1			Bilanzierungsraum BB2		
	BBS	IP	CS	BBS	IP	CS
WGL1	Mittelwert	96	25			
(n = 7)	Median	97	k. E.			
WGL2	Mittelwert	91	34	51	29	69
(n = 8)	Median	94	23	53	19	80
VWZ (n = 1)	Einzelwert	99	> 99	k. E.	47	13
Untersuchungszeitraum (Probenanzahl n)	Bilanzierungsraum BB3			Bilanzierungsraum BB4		
	BBS	IP	CS	BBS	IP	CS
WGL1	Mittelwert			8	8	31
(n = 8)	Median			k. E.	k. E.	k. E.
WGL2	Mittelwert	12	8	63	7	22
(n = 8)	Median	k. E.	k. E.	70	k. E.	k. E.
VWZ (n = 1)	Einzelwert	97	13	k. E.	68	99

k. E.: keine Elimination, Ablauftracht größer als Zulauftracht

Wie bereits erwähnt, sind die sich bei der Gesamtbilanzierung des Scheibentauchkörpers bzw. des Belebungsverfahrens ergebenden Eliminationsraten während der Wochenganglinien nicht ohne weiteres mit der verweilzeitabhängigen Probenahme zu vergleichen, da bei den Wochenganglinien nur die Wasserphase des Zulaufs zu den biologischen Systemen untersucht wurde. Dies hat insbesondere bei Substanzen mit ausgeprägter Neigung zur Partikelsorption einen erheblichen Einfluss, da es zur Unterschätzung der eingetragenen Fracht kommt. Bei den hier betrachteten Substanzen ist dies insbesondere beim Lipidsenker Clofibrinsäure und beim Stabilisator 4-*t*-Butylbenzoesäure zu beachten. Im Scheibentauchkörper ergaben sich somit folgende Eliminationsraten: Clofibrinsäure und 4-*t*-Butylbenzoesäure wurden zu 40 % bzw. 50 % (Mediane aller Messwerte) eliminiert, dies liegt deutlich unterhalb der während der Stichprobenuntersuchung ermittelten Elimination von 97 % für beide Verbindungen. Ibuprofen hingegen wurde mit 86 % deutlich besser eliminiert, möglicherweise bedingt durch die höhere Fracht im Zulauf zum Scheibentauchkörper während der Wochenganglinien. Über die Schlammmentnahme im Nachklärbecken wurden 2 % der Ibuprofen-Fracht im Zulauf zum Scheibentauchkörper entnommen, die Ablaufracht entsprach 10 % der Zulauffracht. Die über den Überschussschlamm abgezogene Fracht an 4-*t*-Butylbenzoesäure entsprach 7 % der Zulauffracht, über den Gesamtablauf des Scheibentauchkörpers wurden 16 % der Zulauffracht aus dem System ausgetragen. Dagegen fanden sich noch 59 % der im Zulauf gemessenen Fracht an Clofibrinsäure im Ablauf des Scheibentauchkörpers. Bei allen drei Verbindungen fand die Hauptelimination im eigentlichen Scheibentauchkörper statt (Bilanzierungsraum STK2), hier verringerte sich die eingetragene Substanzfracht bereits um 60 % bis 90 %. Im Ablauf des Scheibentauchkörpers waren die Arzneimittel hauptsächlich in der Wasserphase vorzufinden, der Stabilisator wurde zu 80 % partikelgebunden in die Nachklärung eingetragen. An der Hälfte der Messtage konnte keine weitere Minimierung der Substanzfrachten in der Nachklärung beobachtet werden. Die höchste Mediankonzentration im Schlamm aus der Nachklärung des Scheibentauchkörpers wurde mit 1151 ng/l (c_{Ges}) für 4-*t*-Butylbenzoesäure bestimmt. Ibuprofen konnte mit einer Mediankonzentration von 450 ng/l (c_{Ges}) und der Lipidsenker Clofibrinsäure mit 38 ng/l (c_{Ges}) nachgewiesen werden. Die Phasenverteilung der Verbindungen im Schlamm zeigte, dass der Stabilisator mit 87 % partikelgebunden vorlag, Ibuprofen wies nahezu eine Gleichverteilung zwischen Wasser- und Partikelphase auf,

während Clofibrinsäure mit 74 % gelöst vorlag. Die Konzentrationen im Ablauf des Scheibentauchkörpers lagen zwischen 7 ng/l (C_{WP}) für Clofibrinsäure und 319 ng/l (C_{WP}) für Ibuprofen.

Tabelle 70: Eliminationsraten [%] von 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Scheibentauchkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum STK1			Bilanzierungsraum STK2			Bilanzierungsraum STK3		
		BBS	IP	CS	BBS	IP	CS	BBS	IP	CS
WGL1 (n = 7)	Mittelwert	51	93	38	67	95	61	14	15	22
(STK1: n = 6)	Median	58	92	37	73	96	70	k. E.	k. E.	10
WGL2 (n = 7)	Mittelwert	52	52	37	42	66	31	39	7	19
(STK3: n = 6)	Median	50	53	40	53	75	10	41	k. E.	k. E.
VWZ (n = 1)	Einzelwert	97	43	97	41	85	98	94	k. E.	k. E.

k. E.: keine Elimination, Ablaufracht größer als Zulaufracht

In Tabelle 71 sind die Eliminationsraten der drei aromatischen Carbonsäuren in den einzelnen Bilanzierungsräumen der halbtechnischen Tropfkörperanlage zusammengefasst. Hier sei nochmals erwähnt, dass sich die angegebenen Eliminationsraten nur auf die Wasserphase beziehen, über die Partikelphase erfolgende Ein- und Austräge der Substanzen ins System wurden nicht berücksichtigt. In der Tropfkörperanlage wurden die strukturähnlichen Verbindungen 4-*t*-Butylbenzoesäure und Ibuprofen mit Eliminationsraten von 91 % bzw. 84 % (Medianwerte aus allen Messwerten) gut eliminiert. Clofibrinsäure wies eine geringere Eliminationsrate von 63 % auf. Dabei fand die eigentliche Elimination im Tropfkörper (Bilanzierungsraum TK2) statt. Die Nachklärung leistete keinen Beitrag zur Frachtminimierung. Über den Ablauf des Tropfkörpers wurden 9 % der Zulaufracht an 4-*t*-Butylbenzoesäure ausgetragen. Bei den Arzneimitteln entsprach die Ablaufracht 16 % (Ibuprofen) bzw. 37 % (Clofibrinsäure) der Zulaufracht zum Tropfkörper. Die im Ablauf Tropfkörper detektierten Konzentrationen waren im Vergleich zu den in den Abläufen der anderen drei biologischen Systemen gemessenen Mediankonzentrationen relativ hoch.

Clofibrinsäure wurde im Ablauf der Tropfkörperanlage mit einer Mediankonzentration von 20 ng/l (c_{WP}) detektiert, dies liegt im Bereich der Mediankonzentrationen der anderen Anlagen. 4-*t*-Butylbenzoesäure hingegen wurde mit einer 2 – 3fach so hohen Mediankonzentration im Ablauf der halbtechnischen Anlage detektiert. Die Mediankonzentration des Antirheumatikums Ibuprofen betrug 678 ng/l (c_{WP}) und ist somit doppelt so hoch wie die im Ablauf des Scheibentauchkörpers.

Tabelle 71: Eliminationsraten [%] von 4-t-Butylbenzoesäure (BBS), Ibuprofen (IP) und Clofibrinsäure (CS) in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Tropfkörpers, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum TK1			Bilanzierungsraum TK2			Bilanzierungsraum TK3		
		BBS	IP	CS	BBS	IP	CS	BBS	IP	CS
WGL1 (n = 7)	Mittelwert	87	75	36	92	80	37	18	14	18
(TK3: n = 8)	Median	93	86	k. E.	93	89	k. E.	20	4	k. E.
WGL2 (n = 8)	Mittelwert	81	69	53	82	80	49	18	18	25
	Median	88	83	65	83	87	65	k. E.	k. E.	k. E.

k. E.: keine Elimination, Abflussfracht größer als Zulauf fracht

Über den Primärschlamm und die im Nachklärbecken der biologischen Reinigungsstufen abgezogenen Schlamm mengen wurden pro Tag 221 mg 4-*t*-Butylbenzoesäure, 34 mg Ibuprofen und 14 mg Clofibrinsäure in den Faulturm eingetragen. Berechnet man die Elimination der Verbindungen während der anaeroben Schlammstabilisierung, so ergab sich für Ibuprofen eine Elimination von 60 %, der Stabilisator 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde zu 74 % eliminiert und Clofibrinsäure zu 88 %. Setzt man die über den Faul- bzw. Rohschlamm aus- und eingetragenen Frachten direkt in Bezug zueinander, ändert sich die Reihenfolge der Eliminationsraten nicht. Auch dann wies Ibuprofen die geringste Eliminationsrate auf, gefolgt von 4-*t*-Butylbenzoesäure und Clofibrinsäure. Diese Reihenfolge aufsteigender Eliminationsraten wurde auch bei der verweilzeitabhängigen Probennahme festgestellt.

Ibuprofen zeigte in den biologischen Stufen mit suspendierter Biomasse etwas höhere Eliminationsraten mit geringeren Schwankungen als in den Festbettverfahren. Clofibrinsäure wies generell geringe Eliminationsraten $\leq 63\%$ auf. Der Stabilisator 4-*t*-Butylbenzoesäure wurde in allen biologischen Stufen außer dem Scheibentauchkörper gleich gut entfernt mit Eliminationsraten $\geq 85\%$. Vergleicht man nun die Verfahren, so wurden alle drei Verbindungen zusammen gut in Oxidationsgraben und Tropfkörperanlage entfernt. Der Scheibentauchkörper wies dagegen nur für Ibuprofen eine Eliminationsrate von 86 % auf, wobei hier nochmals auf die Problematik der Frachtunterschätzung im Zulauf zum Scheibentauchkörper hingewiesen sei, die insbesondere bei Substanzen mit erhöhtem partikelgebundenem Eintrag für die Bilanzierung relevant ist. Das Belebungsverfahren wies im Median keine Elimination des Lipidsenkers Clofibrinsäure auf.

5.5.2.6 Verhalten der lipophilen Verbindungen BDE-47 und BDE-99

Im Zulauf zur Vorklärung waren die Median-Konzentrationen der polybromierten Diphenylether BDE-47 und BDE-99 in der zweiten Beprobungswoche deutlich höher als in der ersten Woche. Über den gesamten Untersuchungszeitraum ergab sich für BDE-47 eine Mediankonzentration von 116 ng/l (c_{Ges}), die in der gleichen Größenordnung lag wie die bei der Einzelbeprobung festgestellte Konzentration. Im Gegensatz dazu lag die Konzentration von BDE-99 (27 ng/l; c_{Ges}) um den Faktor 10 niedriger als im Februar. Während BDE-99 im Kläranlagenablauf nicht mehr nachweisbar war, lag die Mediankonzentration des Tetrabromdiphenylethers in der Nähe der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l (c_{WP}). Auffällig waren auch hier die im Vergleich zur ersten Beprobungswoche höheren Restkonzentrationen der Verbindung im Kläranlagenablauf. Berücksichtigt man die über den Faulschlamm ausgetragene Fracht, ergab sich eine Eliminationsrate von 78 % bzw. 76 % (BDE-99).

Die beiden Substanzen wurden hauptsächlich in partikelgebundener Form in die Vorklärung eingetragen. In der Vorklärung wurde die BDE-47-Fracht um die Hälfte reduziert, während für BDE-99 nur an fünf von 11 Tagen ein positiver Eliminationswert (> 0) vorlag. Berücksichtigt man alle Tage, ergab sich für BDE-99 eine mittlere Elimination von 37 %. Die Elimination der Flammschutzmittel beruhte dabei nahezu vollständig auf der Sorption an den sich absetzenden Primärschlamm, etwa 42 % der Zulauffracht an BDE-47 wurden über den abgezogenen Schlamm entnommen.

BDE-99 konnte mit Konzentrationen bis maximal 4 µg/l (c_{Ges}) im Schlamm aus der Vorklärung detektiert werden.

Während der verweilzeitabhängigen Beprobung des Oxidationsgrabens ergaben sich für BDE-47 und BDE-99 Eliminationsraten von 18 % bzw. 38 % (siehe Tabelle 72). Zum Zeitpunkt der Wochenganglinien beruhte die Elimination der Verbindungen allein auf dem Verfahrensschritt der Nachklärung. Dabei wurden rund 40 % der Zulaufkraft über den Überschussschlamm des Oxidationsgrabens abgezogen. Im Zulauf zur Nachklärung kam es zur Frachterhöhung, dies führt dazu, dass im Bilanzierungsraum Oxi2 keine Eliminationsraten angegeben werden können.

Tabelle 72: Eliminationsraten [%] von BDE-47 und BDE-99 in den einzelnen Bilanzierungsräumen des Oxidationsgrabens, die aus den Messwerten der Wochenganglinien (WGL) und der verweilzeitabhängigen Beprobung (VWZ) ermittelt wurden

Untersuchungs- zeitraum (Probenanzahl n)		Bilanzierungsraum Oxi1		Bilanzierungsraum Oxi2		Bilanzierungsraum Oxi3	
		BDE-47	BDE-99	BDE-47	BDE-99	BDE-47	BDE-99
		WGL1 (n = 8)	Mittelwert	37	27	k. E.	k. E.
	Median	41	19	k. E.	k. E.	92	92
WGL2: (n = 7) (Oxi 3: n = 8)	Mittelwert	74	57	6	k. E.	95	96
	Median	89	66	k. E.	k. E.	95	96
VWZ (n = 1)	Einzelwert	18	38	15	34	11	5

k. E.: keine Elimination, Ablaufracht größer als Zulaufkraft

Im Ablauf des Nachklärbeckens konnten nur sehr geringe Konzentrationen an Tribromdiphenylethern nachgewiesen werden, im Schlamm waren die Medianwerte um den Faktor 5 – 6 niedriger als die entsprechenden Konzentrationen des Tetra- bzw. Pentabromdiphenylethers. Die während der verweilzeitabhängigen Beprobung des Oxidationsgrabens ermittelten Eliminationsraten für das Gesamtsystem (Bilanzierungsraum Oxi1) sowie für die Nachklärung (Bilanzierungsraum Oxi3) sind nicht unmittelbar mit den aus den Messwerten der Wochenganglinien berechneten Eliminationsraten zu vergleichen, da bei den Wochenganglinien nur die Wasserphase des Ablaufs Nachklärung untersucht wurde. Dies hat bei den hauptsächlich partikelgebunden vorliegenden Flammenschutzmitteln sicherlich einen sehr großen

Einfluss auf die Bilanzierung. Der Medianwert der abfiltrierbaren Stoffe im Ablauf der Nachklärung des Oxidationsgrabens lag für die Wochenbeprobungen bei 10 mg/l. Der über die Schwebstofffracht ausgetragene Gehalt an Flammschutzmitteln wurde hier im Gegensatz zur ersten Beprobung nicht erfasst und führte deshalb zu höheren Eliminationsraten in den Bilanzierungsräumen Oxi1 und Oxi3.

Im Belebungsverfahren wurden die Substanzen nicht eliminiert, auch im Nitrifikationsbecken war eine Reduzierung der Substanzfrachten im Mittel nicht zu beobachten. Die Eliminationsleistung der Denitrifikationsstufe kann nur für die zweite Wochenganglinie beurteilt werden, hier ergaben sich mittlere Eliminationsraten von 18 % für BDE-99 und 30 % für BDE-47. Auch im Nachklärbecken wurde die Substanzfracht nur geringfügig vermindert. Im Überschussschlamm des Belebungsverfahrens wurden diese beiden Verbindungen mit Medianwerten von 2 µg/l (c_{Ges}) detektiert. Die über den Ablauf Nachklärbecken ausgetragene Fracht an BDE-47 betrug 32 % (Median) bzw. im Mittel 65 %. BDE-99 konnte dagegen nicht mehr detektiert werden. Prinzipiell stellt sich bei den Flammschutzmitteln das Problem eines zu geringen ermittelten Frachteintrags in die biologischen Stufen aufgrund der alleinigen Untersuchung der Wasserphase im Zulauf. Dies wirkte sich besonders stark bei diesen zur Sorption neigenden Substanzen aus. Dies und der nahezu vollständige Frachteintrag der Verbindungen über Kreislaufwasser und Rücklaufschlamm erklärt die negativen Befunde bei der Gesamtbilanzierung des Belebungsverfahrens. Gleichzeitig wird die große Bedeutung von Teilströmen bei der Beurteilung eines Verfahrens hinsichtlich der Eliminationseffizienz für organische Spurenstoffe deutlich und die bei den Flammschutzmitteln besonders stark ausgeprägte Bedeutung der partikelgebundenen Fracht, die unbedingt für die Beurteilung eines abwassertechnischen Verfahrens miterfasst werden sollte.

Deshalb wird auf die Ergebnisse aus der Untersuchung der beiden Festbettverfahren nur kurz eingegangen. Im Falle des Scheibentauchkörpers kann nur die Effizienz der Nachklärung beurteilt werden. Die geringen Zulauffrachten und die hohen über den Schlamm abgezogenen Frachten führten dazu, dass für das Gesamtverfahren (Bilanzierungsraum STK1) keine Eliminationsraten angegeben werden können. Der Beurteilung des eigentlichen Scheibentauchkörpers (Bilanzierungsraum STK2) steht die im Vergleich zum Zulauf höhere Fracht im Ablauf des Scheibentauchkörpers

entgegen. Die Konzentrationen der Flammschutzmittel im Schlamm aus dem Nachklärbecken lagen im Median bei 3 µg/l (c_{Ges}), die Mittelwerte bei 5 µg/l (c_{Ges}). Im Nachklärbecken wurde die Fracht an BDE-47 um 17 % reduziert, im Median wurden 94 % der ins Nachklärbecken eingetragenen Fracht über den Schlamm entzogen. Für BDE-99 ergab sich eine Eliminationsrate von 11 %, auch hier lag der Frachtaustrag über den Schlamm mit 82 % sehr hoch.

Die Gesamtbilanzierung des Tropfkörpers ergab für BDE-47 eine Eliminationsrate von 40 %, dabei fand die Elimination hauptsächlich im Tropfkörper selbst statt, das Mikrosieb leistete nur einen geringen Beitrag zur Gesamtelimination. Als Medianwert ergab sich bei der Einzelbilanzierung des Tropfkörpers eine Eliminationsrate von 50 % für BDE-47. Diese Aussagen sind nur für die Wasserphase gültig, eine Untersuchung der Partikelphase fand nicht statt. BDE-99 konnte nur in 3 von 16 Proben mit einer über der Bestimmungsgrenze von 0,5 ng/l liegenden Konzentration detektiert werden, eine Ermittlung der Eliminationsraten im Tropfkörperverfahren war somit nicht möglich.

Über den Primärschlamm und die Schlämme aus der Nachklärung der biologischen Stufen wurden hauptsächlich BDE-47 und BDE-99 in den Prozess der anaeroben Schlammstabilisierung eingetragen. Wie aus Abbildung 78 ersichtlich, schwankten die Frachtanteile von BDE-100 zwischen 5 % und 7 %, der Anteil der Hexabromdiphenylether lag zwischen 3 % und 7 %. Auffällig war der hohe Frachtanteil des Tribromdiphenylethers BDE-28 im Primärschlamm mit 21 %, auch der Frachteintrag über den Schlamm des Scheibentauchkörpers bestand zu 10 % aus BDE-28. Die über den Faulschlamm ausgetragene Fracht an polybromierten Flammschutzmitteln setzte sich zum Hauptteil aus BDE-47 und BDE-99 zusammen. Hexa- und Tribromdiphenylether waren von untergeordneter Bedeutung. Die über die Medianwerte berechneten Eliminationsraten ergaben für die Flammschutzmittel folgende Reihenfolge: BDE-26 wies die geringste Eliminationsrate auf, gefolgt von BDE-47 mit einer Eliminationsrate von 54 %. Die Pentabromdiphenylether wiesen Eliminationswerte um die 60 % auf, dabei wurde im Gegensatz zur verweilzeitabhängigen Beprobung BDE-99 besser eliminiert.

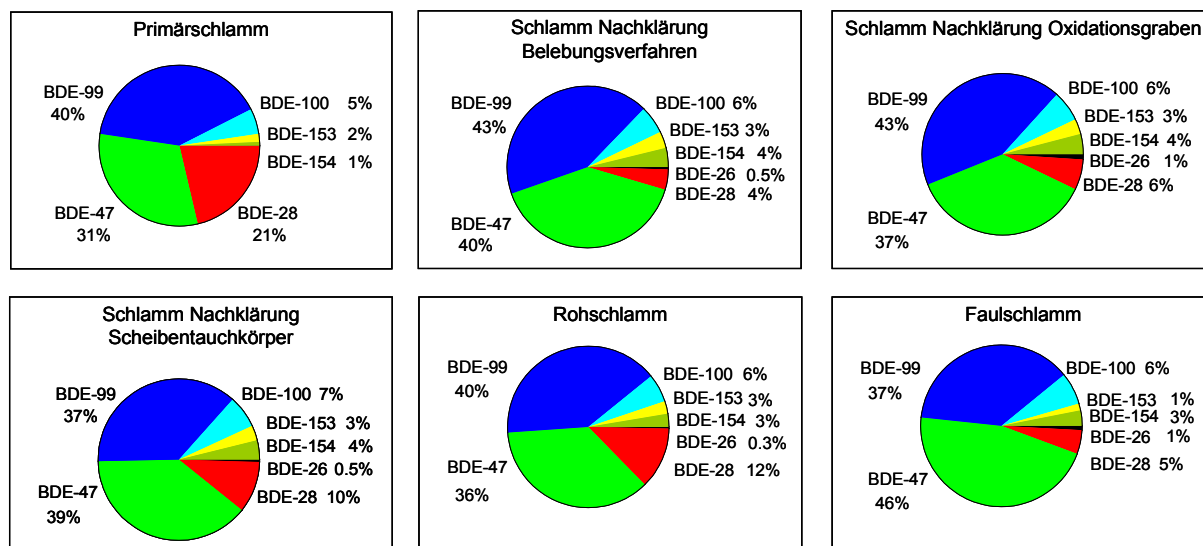


Abbildung 78: Prozentualer Frachtanteil der untersuchten Flammenschutzmittel im Primärschlamm, in den Schlämmen aus der Nachklärung der biologischen Stufen, im Roh- und Faulschlamm

Die polybromierten Diphenylether BDE-47 und BDE-99 wurden außer im Falle des Oxidationsgrabens in den biologischen Reinigungsstufen im Median nicht eliminiert. Diese Substanzen wurden nur zu einem sehr geringen Prozentsatz in der Wasserphase transportiert. Die alleinige Messung der Wasserphase im Zulauf zu den biologischen Stufen und im Ablauf der Gesamtsysteme wirkte sich somit bei diesen Verbindungen sehr stark auf die Bilanzierung aus. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der verweilzeitabhängigen Probennahme kann somit nicht vorgenommen werden.

5.5.3 Faktoren, die das Verhalten synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess beeinflussen

Für das Verhalten synthetischer organischer Spurenstoffe spielt die Verteilung der Substanzen auf wässrige Phase und Partikelphase eine wichtige Rolle. Sie bestimmt die Art des Ein- und Austrags in die Kläranlage ebenso wie die Elimination. Deshalb wird im folgenden diskutiert, welche Faktoren einen Einfluss auf diese Verteilung haben und wie sich dies auf die Elimination einer Verbindung auswirkt.

Die Auswahl der in den vorangegangenen Kapiteln diskutierten synthetischen organischen Spurenstoffe und ihre Zusammenfassung in Gruppen erfolgte innerhalb einer Gruppe nach dem Kriterium struktureller Ähnlichkeit. Zwischen den Gruppen bestehen neben den Strukturunterschieden unter anderem auch Unterschiede in der Adsorptionstendenz.

Zunächst wurde untersucht, ob die Phasenverteilung der Verbindungen im Abwasser mit ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften korreliert werden kann.

Die erste hierzu untersuchte Gruppe umfasst Alkylphenole. Mit zunehmender Länge der lipophilen Seitenkette am Phenolring sollte die Adsorptionstendenz steigen. Betrachtet man die Phasenverteilung der Alkylphenole im Zulauf zur Vorklärung und in den Abläufen der biologischen Reinigungsstufen Oxidationsgraben, Belebungsverfahren und Scheibentauchkörper, so wird diese Erwartung mit einer Ausnahme erfüllt (siehe Abbildung 79). Im Zulauf zur Vorklärung ist der partikelgebundene Anteil von Butylphenol höher als bei den anderen beiden Alkylphenolen. Vergleicht man Butylphenol mit 4-*t*-Butylbenzoesäure, die sich nur durch die funktionelle Gruppe am aromatischen System unterscheiden, so sollte die Säure 4-*t*-Butylbenzoesäure eher in der Wasserphase vorzufinden sein als das Phenol 4-*t*-Butylphenol. Dies trifft, wie aus Abbildung 79 ersichtlich, nur auf die Phasenverteilung der Verbindungen im Zulauf zur Vorklärung zu. In den anderen Abwässern müssen weitere Faktoren wie z.B. Abwasserinhaltsstoffe, Konzentration der Substanzen usw. einen größeren Einfluss auf die Phasenverteilung haben. Zur zweiten Gruppe gehören biaromatische Phenole. Die beobachtete Phasenverteilung der Verbindungen in den verschiedenen Abwässern zeigt, dass diese eine höhere Adsorption an Partikeln aufweisen als die Alkylphenole. Das in Abbildung 79 nicht enthaltene strukturverwandte Tetrabrombisphenol A verhält sich analog zu diesen beiden Verbindungen, weist also eine höhere Adsorptionstendenz auf als die Alkylphenole. Aufgrund seines höheren Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten sollte Triclosan eine höhere Bindungstendenz an Partikel aufweisen als Bisphenol A. Aus Abbildung 79 ist ersichtlich, dass dies nicht zutrifft. Eine mögliche Erklärung könnte der stärkere Einfluss des pH-Wertes auf die Phasenverteilung des Desinfektionsmittels sein, da es sich bei diesem im Vergleich zu Bisphenol A um eine stärkere Säure handelt. In Gruppe 3 sind die aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure, Salicylsäure sowie die als Methylparaben erfasste 4-Hydroxybenzoesäure zusammengefasst. Wie in Kapitel 5.5.1.3 erwähnt, stellen diese Verbindungen Summenparameter dar. Mit diesen Summenparametern werden auch Ester erfasst, die sehr stark an Partikeln binden. Somit ist hier eine hohe Sorptionstendenz an Partikeln zu erwarten, die auch durch die gefundene Phasenverteilung der Verbindungen in den Abwässern bestätigt wird. Der Stabilisator 4-*t*-Butylbenzoesäure und die Arzneimittel Ibuprofen und Clofibrinsäure bilden die vierte Gruppe. Es handelt sich um aromatische Carbonsäuren mit unterschiedlicher Säurestärke. Da diese in der Reihe 4-*t*-Butylbenzoesäure < Ibuprofen < Clofibrinsäure zunimmt, ist

auch in der gleichen Reihenfolge mit abnehmender Sorptionstendenz zu rechnen. Betrachtet man die Phasenverteilung dieser drei Verbindungen in den unterschiedlichen Abwässern (Abbildung 79), so nimmt der partikelgebundene Anteil in der Reihe 4-*t*-Butylbenzoesäure > Ibuprofen > Clofibrinsäure ab. Auch die erwartete schwächere Adsorptionstendenz dieser Substanzen (Säuren) im Vergleich zu den Alkylphenolen wird durch die Untersuchungen bestätigt. Bei den lipophilen polybromierten Diphenylethern (Gruppe 5) ist, wie zu erwarten, eine nahezu vollständige Bindung an Partikeln in den einzelnen Abwässern zu beobachten.

Innerhalb einer Gruppe und zwischen den Gruppen können die Substanz-eigenschaften die beobachtete Phasenverteilung größten Teils erklären. Auffällig ist insbesondere die gute Übereinstimmung zwischen Phasenverteilung und Substanz-eigenschaften im Ablauf des Oxidationsgrabens. Eine mögliche Ursache könnte die lange Aufenthaltszeit im Oxidationsgraben sein, die zu einer besseren Gleichgewichtseinstellung führt. Zudem ist das Verhältnis von Zufluss und Beckenvolumen sehr gering, so dass die Phasenverteilung im Zulauf zum Oxidationsgraben die des Gesamtsystems Oxidationsgraben nur geringfügig beeinflusst.

Aus Abbildung 79 ist nicht nur ersichtlich, dass die Phasenverteilung von der jeweiligen Substanz abhängt, sondern auch von der Abwasserart (Zulauf, Ablauf der biologischen Stufe) bzw. dessen Eigenschaften. Insbesondere der Partikelgehalt, die Eigenschaften der Partikel, pH-Wert und die Abwasserzusammensetzung (also die Inhaltsstoffe) sind dabei von Bedeutung. Die unterschiedliche Phasenverteilung der synthetischen organischen Spurenstoffe im Abwasser aus dem Universitätsbereich, das eher industriellen Charakter hat, und dem häuslichen Abwasser aus der Gemeinde Bünsau bestätigt diesen Einfluss. Mit Ausnahme von den Nonylphenolen und Ibuprofen sowie den prinzipiell zu starker Partikelbindung neigenden polybromierten Diphenylethern war der partikelgebundene Anteil der Verbindungen im Abwasser aus dem Universitätsgelände bedeutend höher als im häuslichen Abwasser. Der Einfluss von Partikelgröße und Partikelstruktur lässt sich an der Änderung der Phasenverteilung einer Verbindung bei der Passage durch die mechanische Reinigungsstufe ersehen. So nahm beispielsweise im Bünsauer Abwasserstrom der partikelgebundene Anteil von Bisphenol A und Triclosan vom „Zulauf Grobrechen“ bis zum „Ablauf Feinsieb“ zu. Die im Vergleich zum Rechengut höheren Substanzkonzentrationen im Feinsiebgut ließen ebenfalls erkennen, dass mit feinerer Partikelstruktur die Sorption zunimmt.

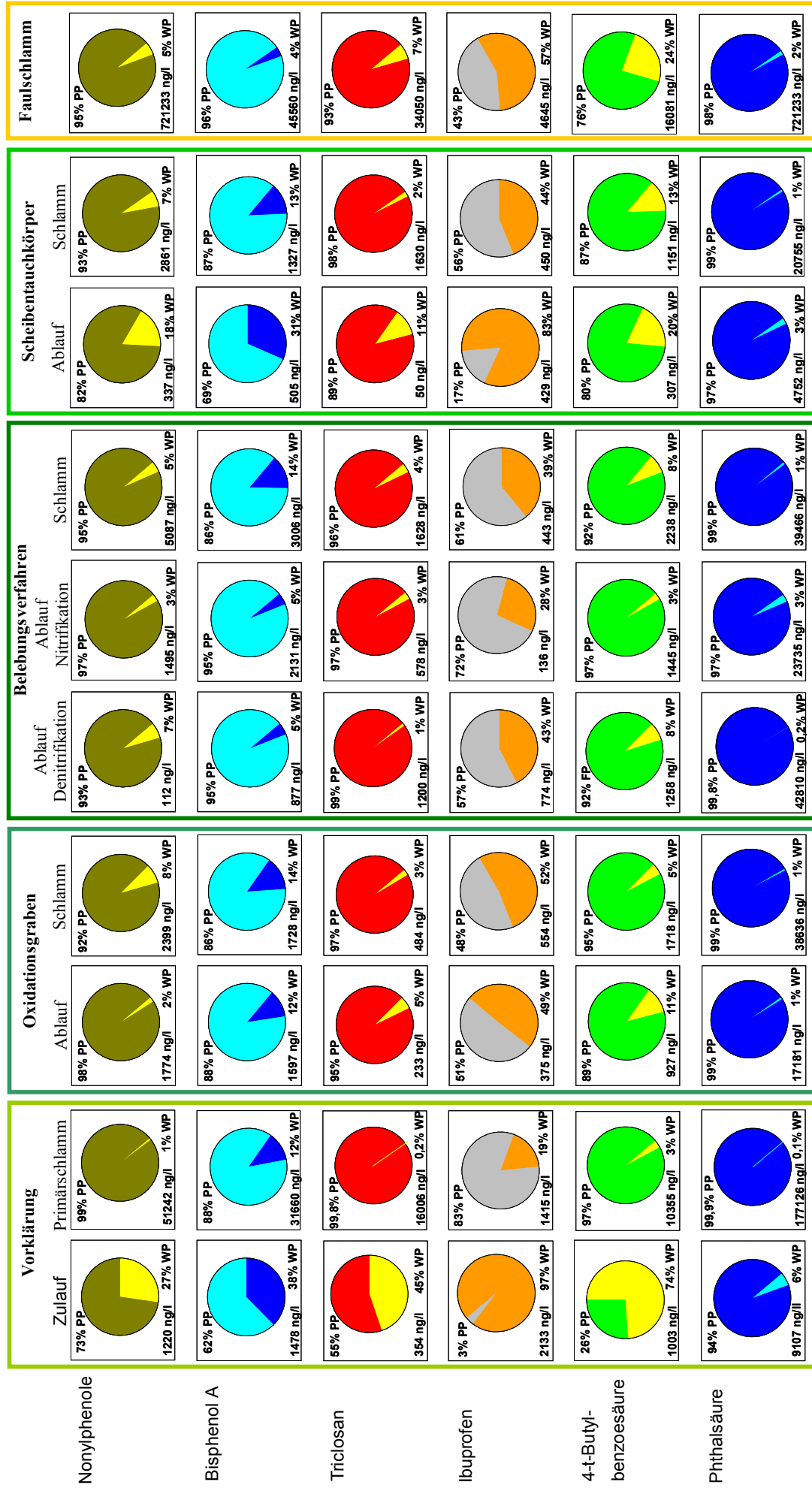


Abbildung 79: Phasenverteilung ausgewählter synthetischer organischer Spurenstoffe im Zulauf Vorklärung und in den Abläufen der biologischen Reinigungsstufen Oxidationsgraben, Belebungsverfahren und Scheibentauchkörper

Der Vergleich der Phasenverteilung im Zu- und Ablauf des Sandfangs verdeutlicht den Einfluss der Partikelart. So bindet z.B. Bisphenol A, aber auch Ibuprofen, Clofibrinsäure und 4-*t*-Butylbenzoesäure vermehrt an die durch die Belüftung in Schweb gehaltenen organischen Schmutzstoffe. Die unterschiedliche Phasenverteilung der Substanzen in Abwasser und Schlamm ist zum einen auf den unterschiedlichen Schweb- bzw. Feststoffgehalt, aber auch auf die Art der Partikel zurückzuführen. In Abbildung 80 ist die substanzspezifische Abhängigkeit der Phasenverteilung vom Partikelgehalt am Beispiel des Faulschlamm dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmendem Feststoffgehalt der partikelgebundene Anteil zunimmt (typisches Adsorptionsphänomen). Die Carbonsäure Ibuprofen bevorzugt eindeutig die wässrige Phase, die lipophileren Verbindungen wie Nonylphenole, Triclosan usw. reichern sich in der Partikelphase an. Dieselbe Abhängigkeit wurde auch in anderen Prozessschlammern beobachtet, somit hängt die Elimination der Substanzen aus der Wasserphase von der Schlammkonzentration, z.B. im Nachklärbecken, ab.

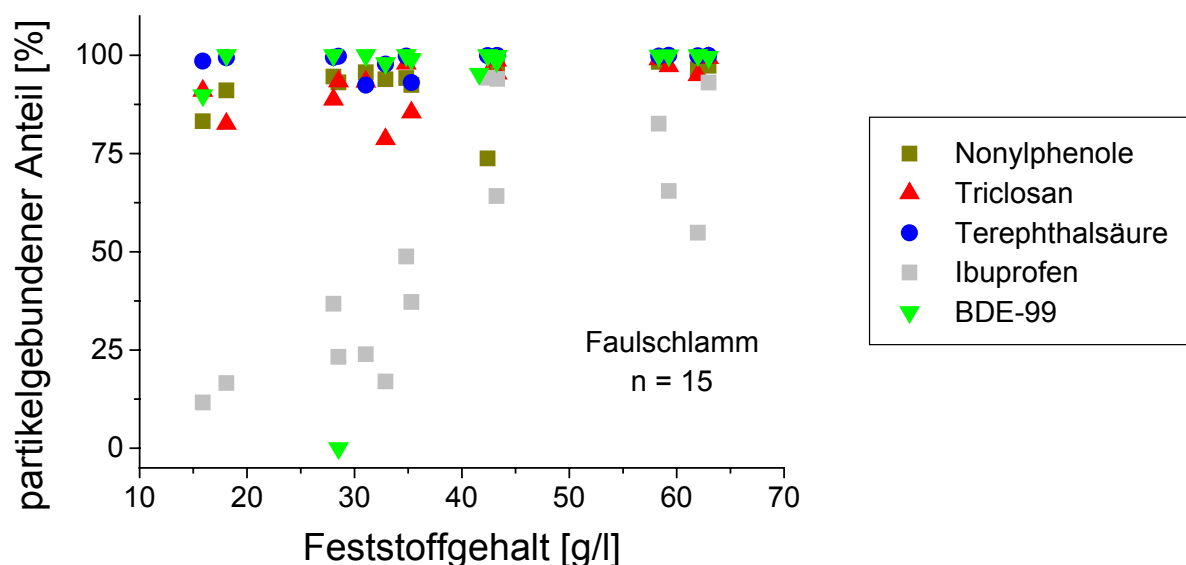


Abbildung 80: Substanzspezifische Abhängigkeit der Phasenverteilung organischer Spurenstoffe im Faulschlamm vom Feststoffgehalt

Wie Abbildung 81 zeigt, kann der pH-Wert ebenfalls die Phasenverteilung beeinflussen. Dies hängt natürlich stark von den Substanzeigenschaften ab. Der pH-Wert beeinflusst den Dissoziationsgrad einer Verbindung, aber auch die

Oberflächeneigenschaften der Schlammflocken, wodurch sich die Adsorptionseigenschaften des Adsorbens ändern.

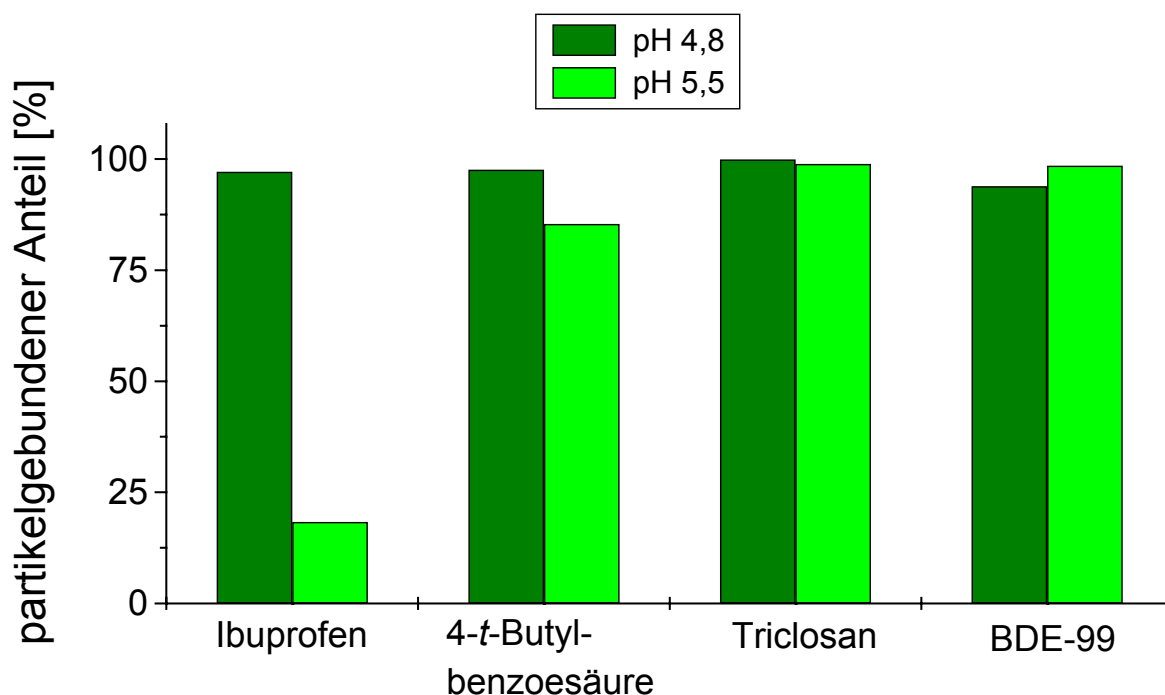


Abbildung 81: Substanzspezifische Abhängigkeit der Phasenverteilung im Primärschlamm vom pH-Wert für verschiedene organische Spurenstoffe

Mit steigendem pH-Wert nimmt die Wasserlöslichkeit von phenolischen Verbindungen und von Carbonsäuren zu. Dies ist deutlich an der Phasenverteilung des Arzneimittels Ibuprofen und 4-*t*-Butylbenzoic acid zu sehen; dabei wirkt sich die pH-Änderung gemäß der unterschiedlichen Säurestärke der Verbindungen bei 4-*t*-Butylbenzoic acid geringer aus. Bei der phenolischen Verbindung Triclosan wirkt sich die pH-Änderung nur geringfügig aus, bei höheren pH-Werten (> 7) ist eine stärkere Verschiebung der Verteilung in Richtung Wasserphase zu erwarten. Die Veränderung des partikelgebundenen Anteils des Pentabromdiphenylethers BDE-99 legt die Vermutung nahe, dass sich auch die Adsorptionseigenschaften der Schlammflocken geändert haben.

Dass auch andere Faktoren als Schwebstoffgehalt und pH-Wert die Verteilung einer Verbindung zwischen wässriger und Partikelphase beeinflussen können, zeigen die Ergebnisse aus der verweilzeitabhängigen Probenahme. Obwohl die Zuleitung von internem Abwasser aus den Institutsgebäuden keinen Effekt auf den Schwebstoffgehalt und den pH-Wert des Abwassers hatte, wurde trotzdem unter anderem bei den Alkylphenolen eine Verschiebung des Verhältnisses von partikelgebundenem

zu gelösten Substanzeintrag hin zur wässrigen Phase beobachtet. Die Wochenganglinien zeigten, dass auch Regenereignisse zur Verschiebung der Phasenverteilung in Richtung Wasserphase führen.

Im Folgenden wird kurz auf den Einfluss der Phasenverteilung auf die Elimination einer Verbindung eingegangen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen zum einen, dass ein erhöhter partikelgebundener Eintrag der Verbindung, z.B. in die Nachklärung, die Elimination über sorptive Prozesse und damit über die Schlammmentnahme erhöht. So wurde beispielsweise Bisphenol A zu 91 % in die Nachklärung des Scheibentauchkörpers eingetragen, während der partikelgebundene Anteil für Triclosan bei 75 % lag. Somit ist eine höhere Elimination von Bisphenol A in der Nachklärung zu erwarten. Dies wird durch die hohe Frachtentnahme über den Schlamm (64 % der Zulauffracht zum Nachklärbecken) bestätigt.

Neben der höheren Entfernung über den Schlamm scheint ein hoher partikelgebundener Eintrag in die Nachklärung aber auch den biologischen Abbau zu fördern. Die während der verweilzeitabhängigen Probennahme ermittelten Eliminationsraten für die Alkylphenole in der Nachklärung des Scheibentauchkörpers, stiegen mit zunehmendem partikelgebundenen Eintrag der Alkylphenole in die Nachklärung an (siehe Tabelle 38). Da hier die Schlammmentnahme als Austrag in die Bilanzierung mit eingeht und da Volatisierung zu vernachlässigen ist, basieren die angegebenen Werte für die Eliminationen weitgehend auf mikrobiellem Abbau. Die Sorption an den sich absetzenden Schlamm ermöglicht erst den mikrobiellen Abbau. Die Eliminationseffizienz erhöht sich mit zunehmendem partikelgebundenen Anteil bzw. höherer Schlammbelastung.

Die Wochenganglinien zeigten zudem, dass die Elimination von der Zulauffracht abhängt. So erhöhten sich die Eliminationsraten der Alkylphenole im „Gesamtsystem Oxidationsgraben“ (Bilanzierungsraum Oxi1) mit steigender Zulauffracht. Eine negative Beeinträchtigung der Eliminationsleistung der biologischen Reinigungsstufen durch Regenereignisse, wie sie schon bei der Untersuchung der fünf baden-württembergischen Kläranlagen auftrat (siehe Kapitel 5.2), konnte ebenfalls beobachtet werden.

5.5.3.1 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse aus der verweilzeitabhängigen Beprobung aller Kläranlagenteilschritte und der Wochenganglinien zeigen, dass

- Verteilungskoeffizienten, wie der Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, das Verhalten der Verbindungen im Klärprozess nicht ausreichend beschreiben bzw. erklären können.
- sich die Phasenverteilung der Substanzen während der Passage durch die Kläranlage von der Wasserphase in Richtung Partikelphase verschiebt.
- die Phasenverteilung der Verbindungen in den Abwässern der einzelnen Prozessschritte einen Einfluss auf die Elimination der Verbindungen hat.
- die Abwassereigenschaften (z.B. pH-Wert, Inhaltsstoffe) einen Einfluss auf die Elimination der Spurenstoffe haben.
- die Messung von Wasser- und Partikelphase bei der Beurteilung der Eliminationseffizienz unbedingt erforderlich ist.
- die Berücksichtigung von Teilströmen bei der Beurteilung der Eliminationseffizienz wesentlich das Ergebnis beeinflusst.
- einige Verbindungen bereits in der mechanischen Reinigungsstufe entfernt werden.
- zwischen den Eliminationsleistungen der vier untersuchten biologischen Systeme für eine bestimmte Verbindung Unterschiede bestehen können.
- eine lange Aufenthaltszeit, wie sie beim Oxidationsgraben verwirklicht ist, die Elimination steigern kann.
- eine Optimierung, die nur die biologischen Verfahren berücksichtigt, die Gesamtelimination nur begrenzt verbessert und deshalb unzureichend ist.
- sich die breite Palette an organischen Spurenstoffen aus dem Abwasser nicht durch ein einziges Abwasserreinigungsverfahren gleichermaßen effektiv entfernen lässt.
- nur ein an die Abwasserzusammensetzung angepasstes „Multi-Barrieren-Konzept“ (Kombination mehrerer Verfahren), welches die spezifischen Stoffeigenschaften der einzelnen Spurenstoffe berücksichtigt, den gewünschten Rückhalt bringen kann.

6 Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Eintrag, dem Vorkommen und dem Verhalten pharmazeutischer Wirkstoffe in der aquatischen Umwelt.

Zur Abschätzung der Gewässerbelastung durch Arzneimittel wurden Fließgewässer untersucht. Es zeigte sich, dass in allen Gewässern mit einer solchen Belastung zu rechnen ist, auch in nicht abwasserbeeinflussten Flüssen. Das vorgefundene Substanzspektrum und die Konzentrationen der Arzneistoffe zeigen dabei eine eindeutige Abhängigkeit von der allgemeinen Belastungssituation der Gewässer. Im naturnahen Bach sowie im Fließgewässer vor der Einleitung von kommunalem Abwasser treten andere Verbindungen in Erscheinung als danach, zudem sind die Konzentrationen geringer. Mit den höchsten Medianwerten (37 ng/l bis 780 ng/l) waren in den abwasserbelasteten Flüssen Körsch und Schussen vor allem Diclofenac, Carbamazepin, Bezafibrat und Diethyltoluolamid vertreten, während vor der Abwassereinleitung durch Kläranlagen in die Körsch und im Krähenbach Bezafibrat, Piroxicam, Iopromid und Carbamazepin in relativ hohen Mediankonzentrationen (17 ng/l bis 74 ng/l) vorzufinden waren. Die Beeinflussung des Oberflächenwassers durch die Einleitung von gereinigtem kommunalen Abwasser zeigte sich nicht nur in der Konzentrationserhöhung nach der Abwassereinleitung, sondern auch in den charakteristischen Unterschieden zwischen den Analytenmustern vor und nach der Abwassereinleitung. Das Analytenmuster unterhalb der Einleitestelle glich dem des Kläranlagenablaufs. Bei Fließgewässern, die nicht oder nur wenig mit kommunalem Abwasser belastet sind, dominierten Bezafibrat und Ibuprofen über Diclofenac (zusammengefasst im sogenannten BDI-Index⁵), während sich abwasserbelastete Gewässer durch ein bis zur Gleichverteilung der Pharmaka Bezafibrat und Diclofenac reichendes Verhältnis auszeichnen.

Starke Schwankungen in den Konzentrationen und in den Analytenmustern traten bei Regenereignissen auf, erst nach einigen Tagen war der Ausgangszustand wieder erreicht. Nach Regenereignissen trat insbesondere Piroxicam im Analytenmuster I, das Wirkstoffe mit Säurefunktion berücksichtigt, in Erscheinung, während das vor dem Regenereignis relativ stark vertretene Pentoxifyllin im Vergleich zu den restlichen Verbindungen in den Hintergrund tritt. Regen hatte zwei unterschiedliche Effekte auf die Konzentrationen. Normalerweise ist bei einer Erhöhung der Wasser-

⁵ BDI-Index (I_{BDI}): Konzentrationsverhältnis von **B**ezafibrat, **D**iclofenac und **I**buprofen; siehe Kapitel 4

menge durch Niederschlag mit einem Verdünnungseffekt, also mit sinkenden Konzentrationen, zu rechnen: Dieser Effekt wurde unterhalb der Kläranlage Möhringen beobachtet. Die Konzentrationen oberhalb der Kläranlage waren nach dem Regenereignis deutlich erhöht, mit ausgeprägten Unterschieden zwischen den einzelnen Verbindungen. Möglicherweise kam es aufgrund des aufgetretenen Hochwassers und der stark erhöhten Fließgeschwindigkeit zur Remobilisierung der Substanzen aus Ablagerungen und Sedimenten. Auch eine Stoßbelastung durch den Regenüberlauf in der Nähe befindlicher Regenüberlaufbecken kann als Begründung für die höheren Konzentrationen in Betracht gezogen werden.

Mit zunehmender Entfernung von der Abwassereinleitestelle war ein Absinken der Konzentrationen in den Fließgewässern zu beobachten. Dies zeigte sich z.B. beim Vergleich der mittleren Arzneimittelkonzentrationen in Schussen und Körsch, die im Bodenseezufluss, um den Faktor 2 – 25 geringer waren. Bei der Schussen lag die Probennahmestelle etwa 10 km unterhalb der Abwassereinleitestelle, während bei der Körsch die Proben etwa 500 m unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen genommen wurden. Auch der Vergleich der Arzneimittelkonzentrationen in der Körsch an zwei, 20 km voneinander entfernt liegenden Probennahmestellen, zeigen den Einfluss der Wasserführung bzw. des Verdünnungsfaktors auf die Konzentrationen der pharmazeutischen Wirkstoffe im Fließgewässer. Je weiter die Probennahmestelle von der Einleitungsstelle entfernt war, desto geringer war der Diclofenacanteil am I_{BDI} ; dieser näherte sich also den Verhältnissen, wie sie in gering belasteten Fließgewässern gefunden werden, an. Der PCD-Index⁶ wurde mit zunehmender Entfernung immer mehr durch das persistente Antiepileptikum Carbamazepin dominiert. Neben dem Verdünnungseffekt können auch Sedimentationsvorgänge, die zu einer Verlagerung partikelgebundener Arzneistoffe aus der Suspension ins Sediment führen, und mikrobielle und photolytische Abbauvorgänge für die beobachteten abnehmenden Konzentrationen verantwortlich sein.

Außer dem Insektenrepellent Diethyltoluolamid wurden keine weiteren pharmazeutischen Wirkstoffe in den Sedimentproben des Fließgewässers Körsch nachgewiesen. Dies kann hauptsächlich auf die körnige und kalkige Sedimentstruktur zurückgeführt werden, da die Adsorption der lipophilen Pharmaka an

⁶ PCD-Index (I_{PCD}): Konzentrationsverhältnis von Propyphenazon, Carbamazepin und Diethyltoluolamid; siehe Kapitel 4

mineralischen Partikeln begrenzt ist. Sedimente kleiner Fließgewässer spiegeln anscheinend nicht die Gewässerbelastung wider wie dies bei großen Fließgewässern der Fall ist.

Die photochemischen Untersuchungen zeigten, dass Arzneiwirkstoffe mit direkt photolytisch spaltbaren labilen Bindungen (z.B. C-Halogen- oder N-N-Bindungen) leicht abbaubar sind. Hier erfolgt der photolytische Abbau durch direkte Radikalbildung am Edukt (direkte Photolyse). So wurden die iodierten Röntgenkontrastmittel und die Verbindungen Clofibrinsäure, Diclofenac und Dimethylaminophenazon schon innerhalb der ersten fünf Minuten deutlich abgebaut, was sich in einem steilen Konzentrationsabfall bemerkbar machte. Als etwas stabiler erwiesen sich die Substanzen Propyphenazon und Bezafibrat. Dabei wurde in den meisten Fällen die Bildung photostabilerer Abbauprodukte beobachtet, eine vollständige Mineralisation trat nicht ein. Als unter den experimentellen Bedingungen photostabil erwiesen sich Carbamazepin, Ibuprofen, die Betablocker Propranolol und Metoprolol sowie das Insektenrepellent Diethyltoluolamid. Für deren UV-Abbau sind wahrscheinlich drastischere Bedingungen, die zur Bildung freier Radikale (z.B. Hydroxylradikale) führen, notwendig. Unter den Bedingungen der natürlichen Sonneneinstrahlung, aber auch bei der bisweilen eingesetzten UV-Desinfektion von Abwasser muss mit einem unvollständigen Abbau der Pharmaka und der Bildung von Folgeprodukten mit unbekanntem biologischen Wirkungen gerechnet werden.

Die durchgeführten Adsorptionsversuche sollten Anhaltspunkte über das Verhalten von Arzneimitteln beim Einsatz von Aktivkohle in der kommunalen Abwasserreinigung liefern. Die geringste Sorptionstendenz zeigten das Röntgenkontrastmittel Iopamidol und der Betablocker Metoprolol, während die Verbindungen Carbamazepin, Propyphenazon und das Desinfektionsmittel Triclosan die stärkste Affinität zur Aktivkohle aufwiesen. Es gab keine Hinweise auf eine Abhängigkeit der Sorptionstendenz von den Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Verbindungen oder, im Falle der sauren Verbindungen, von ihrer Säurestärke. In erster Linie scheinen gewisse strukturelle Parameter (Vorhandensein eines aromatischen oder konjugierten Doppelbindungssystems, sterische Effekte) das Adsorptionsverhalten der Verbindungen zu bestimmen.

Befunde von Arzneimitteln im gereinigten Abwasser von Kläranlagen bestätigen die kommunale Kläranlage als Hauptemittent für diese Spurenstoffe in die aquatische Umwelt. Die statistische Auswertung der untersuchten 24 Abwasserproben aus dem Zulauf von fünf verschiedenen Kläranlagen zeigt, dass 54 % der gemessenen Arzneimittelkonzentrationen im Bereich von 10 ng/l bis < 250 ng/l lagen. In 6 % der Fälle wurden Konzentrationen $\geq 2 \mu\text{g/l}$ gemessen und 6 % der gemessenen Zulaufkonzentrationen lagen unterhalb der Nachweisgrenze bzw. bis < 10 ng/l. Mit Medianwerten größer 1 $\mu\text{g/l}$ traten die Pharmaka Ibuprofen, Bezafibrat und Diclofenac in den untersuchten Kläranlagenzulaufen auf. Als weitere wichtige Verbindungen sind das Antiepileptikum Carbamazepin und die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure, Iomeprol und Iopamidol zu nennen (Mediankonzentrationen zwischen 400 ng/l und 800 ng/l), gefolgt von Primidon, Diethyltoluolamid und Iopromid mit Mediankonzentrationen < 400 ng/l. In den untersuchten Schwebstoffen des Kläranlagenzulaufs wurden insbesondere Piroxicam, Bezafibrat sowie Dimethylaminophenon, Primidon und Dihydrocodein mit Mediankonzentrationen zwischen 32 ng/l und 166 ng/l nachgewiesen.

In den 25 untersuchten Abwasserproben aus Kläranlagenabläufen lagen 46 % der gemessenen Konzentrationen im Bereich von 10 ng/l bis < 100 ng/l und im Vergleich zum Zulauf nur noch 0,3 % im Konzentrationsbereich $\geq 2 \mu\text{g/l}$. Mit Mediankonzentrationen > 500 ng/l waren die Arzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Bezafibrat in den untersuchten Kläranlagenabläufen vorzufinden. Als weitere mit hohen Mediankonzentrationen im gereinigten Abwasser vertretene Arzneistoffe sind das Röntgenkontrastmittel Iopamidol (443 ng/l) und das Antiepileptikum Primidon (227 ng/l) zu nennen, gefolgt von den Verbindungen Iopromid, Diethyltoluolamid, Clofibrinsäure, Propyphenazon und Iomeprol mit Mediankonzentrationen zwischen 96 ng/l und 164 ng/l.

Die unterschiedliche Reihenfolge der Arzneimittelwirkstoffe bezüglich ihrer Mediankonzentrationen im Kläranlagenzulauf und -ablauf weist bereits auf die Substanzspezifität der Elimination im Klärprozess hin. In den untersuchten Kläranlagen wiesen insbesondere Carbamazepin, Clofibrinsäure und Diclofenac sowie in manchen Anlagen Phenazon und seine Derivate geringe Eliminationsraten auf. Bei den meisten pharmazeutischen Wirkstoffen - mit Ausnahme von Ibuprofen - war eine starke Abhängigkeit ihrer Elimination von der jeweiligen Abwasserreinigungsanlage und den dort gegebenen Bedingungen zu beobachten. So wurde beispielsweise

Pentoxifyllin aus dem Abwasser der Kläranlage Stuttgart-Möhringen im Median zu 98 % entfernt, in der ebenfalls mit dem Belebungsverfahren als biologische Stufe ausgestatteten Kläranlage Reutlingen-West jedoch nur zu 55 %.

Zudem verringerten starke Niederschläge die Eliminationsleistung der Anlagen für die Arzneistoffe und beeinträchtigten auch die Phasenverteilung (gelöst/partikelgebunden) der Verbindungen im Kläranlagenzulauf. Trotz unterschiedlicher Kläranlagengröße, unterschiedlichem Anteil an kommunalem und industriellem Abwasser sowie abweichenden Witterungsverhältnissen wiesen die untersuchten Abwasserproben aus Kläranlagenzuläufen ein auffallend ähnliches Analytenmuster auf. Wie der BDI- und der PCD-Index der einzelnen Proben aus Kläranlagenzuläufen zeigten, dominierten in der Regel Bezafibrat und Ibuprofen über Diclofenac, bzw. Carbamazepin über Propyphenazon und Diethyltoluolamid. Im Gegensatz dazu ist das Analytenprofil des gereinigten Abwassers als charakteristischer „Fingerabdruck“ für die individuelle Anlage anzusehen, das vor allem durch die Stoffspezifität der Eliminierungseffizienz beeinflusst wird.

Als weiterer möglicher Eintragspfad von Arzneimitteln in die Umwelt, neben dem Abwasser bzw. der Kläranlage, kommt prinzipiell ihre geordnete Entsorgung in Frage, da deponierte Arzneimittelabfälle mit dem Sickerwasser ausgetragen werden können. Im Deponiesickerwasser waren die Mediankonzentrationen der Arzneistoffe im Vergleich zu Kläranlagenzuläufen sehr hoch. Mit den höchsten Mediankonzentrationen trat dabei das Insektenrepellent Diethyltoluolamid (5208 ng/l), das Schmerzmittel Ibuprofen (4910 ng/l) und Propyphenazon (3107 ng/l) auf. Als weitere wichtige Verbindungen mit Mediankonzentrationen zwischen 2 µg/l und kleiner 3 µg/l sind Dimethylaminophenazon, das Antiepileptikum Primidon, das Röntgenkontrastmittel Iopamidol sowie Clofibrinsäure, Bezafibrat und Phenazon zu nennen. Die Bedeutung der neutralen und basischen Arzneimittelwirkstoffe im Sickerwasser scheint dabei mit zunehmendem Deponiealter abzunehmen. Allerdings ist der potenzielle Abbau der Verbindungen begrenzt und scheint nur in einer ganz bestimmten Abbauphase stattzufinden. Als schwebstoffgebundene Arzneimittel des Deponiesickerwassers wurden insbesondere Primidon, Dihydrocodein sowie Ifosfamid, Diethyltoluolamid und Dimethylaminophenazon nachgewiesen. War auf den Deponien der Hausmüll aus dem gleichen Einzugsgebiet deponiert, stimmten die Analytenmuster der Sickerwässer dieser Deponien weitgehend überein. Der

Frachtanteil des Deponiesickerwassers an der Gesamtfracht im Zulauf einer Kläranlage ist im Allgemeinen sehr gering. Trotzdem sollte das von einer Deponie bzw. dem Sickerwasser ausgehende Gefährdungspotential nicht unterschätzt werden. Trotz des geringen Frachtanteils ist eine Vorbehandlung des Sickerwassers nicht nur aus verfahrenstechnischen Aspekten, wie z.B. dem geringeren zu behandelnden Volumenstrom, sinnvoll. Mit dem hier untersuchten BIOMEMBRAT[®]-Verfahren, einer Kombination aus biologischer Stufe (Denitrifikations- und Nitrifikationsreaktor), Ultrafiltrationseinheit und Aktivkohleadsorberanlage, konnten einige Pharmaka, wie z.B. der Lipidsenkermetabolit Clofibrinsäure, effizient eliminiert werden. Die positiven Befunde von Arzneiwirkstoffen im Schönungsteich der Deponie Reutlingen-Schinderteich zeigen, dass eine direkte Kontamination in der Nähe von Deponien befindlicher Oberflächengewässer möglich ist. Das Auftreten von Verbindungen wie Dimethylaminophenazon, das seit Jahrzehnten nicht mehr eingesetzt wird, lässt auf eine geringe Elimination schließen. Darüber hinaus verdeutlicht es aber auch die Altlastenproblematik von Deponien, die über das Jahr 2005 hinaus, ab dem kein unbehandelter Hausmüll mehr deponiert werden darf, relevant bleiben wird.

Die in dieser Arbeit definierten Indizes I_{BDI} und I_{PCD} eignen sich zur Charakterisierung und für den Vergleich unterschiedlicher Probenarten. Mit ihrer Hilfe können auch Aussagen über Abbau- und Eliminationsprozesse sowie die Gewässerbelastung getroffen werden. Auch für eine Beurteilung der Belastungssituation von Abwässern können die Indizes durchaus herangezogen werden. Zusammen mit anderen abwassertechnischen Leitparametern könnten diese als „Leitindices“ mitbestimmt werden. Da es sich bei der Arzneimittelanalytik um keine Routineanalytik handelt, müsste diese im Gegensatz zur Bestimmung der Abwasserparameter von externen Labors durchgeführt werden. Auch eine Aufnahme der Indizes in Umweltüberwachungsprogrammen wäre gegebenenfalls sinnvoll.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit dem Verhalten weiterer synthetischer organischer Spurenstoffe im Klärprozess. Mit Hilfe der verweilzeitabhängigen Probennahme, die die hydraulische Verweilzeit des Abwassers in den einzelnen Prozessschritten berücksichtigt, sollte die Frage geklärt werden, welchen Einfluss die

chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften auf das Verhalten der Verbindungen im Klärprozess haben und ob eine Vorhersage des Verhaltens möglich ist.

Es zeigte sich, dass die Verteilung der Verbindungen zwischen wässriger Phase und Partikelphase einen erheblichen Einfluss auf die Elimination der Spurenstoffe in den einzelnen Prozessschritten des Klärprozesses hat. Die Phasenverteilung der Substanzen im Abwasser stimmte dabei gut mit ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften überein und kann für eine Abwasserart (z.B. Ablauf Oxidationsgraben) in gewissen Grenzen vorhergesagt werden. Unterschiede in der Phasenverteilung der Verbindungen, wie sie beispielsweise in den beiden Zuläufen zum Lehr- und Forschungsklärwerk auftraten, machen jedoch auch den Einfluss weiterer Faktoren wie Abwasserzusammensetzung, Partikelgröße und Partikelstruktur deutlich. Insbesondere bei Verbindungen, die eine geringere Tendenz zur Partikelbindung aufweisen, traten große Unterschiede bei ihrer Phasenverteilung zwischen häuslichem Abwasser und dem eher industriell geprägten Abwasser aus dem Universitätsbereich auf. Während der Klärwerkspassage ändert sich die Phasenverteilung einer Verbindung. Die Sorption an Schwebstoffe nimmt dabei mit feinerer Partikelstruktur zu. Dies wird durch die höheren Substanzgehalte im Feinsieb- und Rechengut bestätigt. Der Einfluss der Partikelart auf die Sorptionstendenz der organischen Spurenstoffe wurde deutlich beim Vergleich der Phasenverteilung im Zu- und Ablauf des Sandfangs. Verbindungen wie Bisphenol A, Ibuprofen, Clofibrinsäure und 4-*t*-Butylbenzoesäure waren vermehrt gebunden an die durch die Belüftung in Schwebelage gehaltenen organischen Schmutzstoffe vorzufinden. Im Falle der untersuchten Prozessschlämme erhöhte sich mit zunehmendem Feststoffgehalt der partikelgebundene Anteil der Substanzen im Schlamm. Die Elimination der organischen Spurenstoffe aus der Wasserphase hängt somit von der Schlammkonzentration im Nachklärbecken bzw. aller Becken mit suspendierter Biomasse ab.

Durch die Aufnahme von Wochenganglinien sollten mögliche temporäre Änderungen der Eliminationseffizienz der Kläranlage bzw. einzelner Teilschritte für einzelne Spurenstoffe bestimmt werden. Es zeigte sich dabei, dass insbesondere in der Vorklärung größere Schwankungen in der Elimination der Verbindungen auftraten. Bei der Gesamtbilanzierung der einzelnen biologischen Reinigungsstufen hingegen weisen die während der verweilzeitabhängigen Probennahme ermittelten

Eliminationsraten eine gute Übereinstimmung mit den Medianwerten der Eliminationsraten aus den Wochenganglinien auf. In der zweiten Wochenganglinie ergaben sich bei der Bilanzierung der Vorklärung im allgemeinen höhere Eliminationsraten für die Spurenstoffe. Bei den abwassertechnischen Parametern konnte eher der umgekehrte Trend, also eine höhere Eliminationsrate während der ersten Wochenganglinie beobachtet werden. Mit wenigen Ausnahmen lag die Eliminationsrate der Stichprobenuntersuchung unterhalb der in der zweiten Beprobungswoche ermittelten Medianwerte. Der Unterschied zwischen den Eliminationsraten, die aus erster und zweiter Wochenganglinie erhalten wurden, lassen sich durch den unterschiedlichen Partikelgehalt im Zulauf zur Vorklärung und durch die geringeren Frachten der Verbindungen in der ersten Beprobungswoche erklären. Der Partikelgehalt war in der letzten Beprobungsphase um den Faktor 5 höher. Die Unterschiede in den Eliminationsraten zwischen Einzelbeprobung und zweiter Wochenganglinie ergeben sich durch die unterschiedliche Phasenverteilung der Verbindungen im Zulauf zur Vorklärung und die unterschiedlichen Frachten. Der Einfluss der Frachten bzw. der Schlammbelastung auf die Eliminationsraten konnte auch bei den Untersuchungen des Abwassers aus dem Oxidationsgraben festgestellt werden. Im allgemeinen nahm dabei mit steigender Fracht im Zulauf zum Oxidationsgraben die Eliminationsrate im Gesamtsystem zu. Die Bedeutung der Fracht für die Elimination der Verbindungen konnte indirekt auch bei den anderen biologischen Systemen (Belebungsverfahren, Scheibentauchkörper und Tropfkörper) festgestellt werden: hier wurde nur die Wasserphase im Zulauf zu den biologischen Systemen untersucht. Es kam also zu einer Unterschätzung der Substanzfracht im Zulauf der biologischen Systeme, so dass die Eliminationsraten im Vergleich zur verweilzeitabhängigen Probennahme, bei der sowohl Wasserphase als auch Partikelphase im Zulauf zu den einzelnen biologischen Systemen untersucht wurde, generell geringer waren. Diese Unterschätzung der Substanzfracht wirkte sich insbesondere bei Verbindungen mit hoher Adsorptionstendenz an Partikeln negativ auf die Eliminationsraten aus.

Da der pH-Wert die Phasenverteilung besonders von sauren und basischen Verbindungen in den untersuchten Schlämmen beeinflusst, hat dieser auch einen großen Einfluss auf die Eliminierung solcher Verbindungen. So nahm der partikelgebundene Anteil von Ibuprofen im Primärschlamm mit steigendem pH-Wert ab. Über den Schlammabzug im Vorklärbecken wurden dadurch geringere Mengen des

Arzneimittels entfernt. Ein Einfluss der Temperatur auf den biologischen Abbau der Verbindungen wurde in dieser Arbeit nicht direkt untersucht, er kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Bei der Beprobung im Februar 2003 lag die Temperatur auf jeden Fall deutlich unter 15 °C, eine Beeinträchtigung des biologischen Prozesses ist also gegeben. Höhere Eliminationsraten einzelner Verbindungen wurden zwar aus den Wochenganglinien erhalten, konnten aber nicht allein auf die Temperatur zurückgeführt werden, da gleichzeitig Veränderungen der Frachten und der Phasenverteilung der Verbindungen auftraten. Der Einfluss der Temperatur ließ sich indirekt an den geringen Unterschieden zwischen den Eliminationsraten, z.B. der phenolischen Verbindungen Triclosan und Bisphenol A, im Tropfkörper aufzeigen, der aufgrund seines Standortes in einer Versuchshalle geringeren Temperaturschwankungen ausgesetzt war.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die Art des Prozesses einen Einfluss auf den biologischen Abbau einer Verbindung hat, wurden vier verschiedene biologische Systeme (Oxidationsgraben, Belebungsverfahren, Scheibentauchkörper und Tropfkörper) mit dem gleichen Abwasser beschickt. Während den Beprobungsphasen über den Zeitraum einer Woche wies der Scheibentauchkörper die geringste Eliminationseffizienz für Alkylphenole auf, im Gegensatz dazu wies der Oxidationsgraben für alle drei Alkylphenole sehr hohe Eliminationsraten von $\geq 88\%$ auf. Nonylphenole und Butylphenol wurden in den Systemen mit suspendierter Biomasse etwas besser eliminiert, für Octylphenol traf dies allerdings nicht zu. Mit Ausnahme des Oxidationsgrabens findet dabei die hauptsächliche Elimination der Verbindungen in der biologischen Stufe ohne die Nachklärung statt. Auch die phenolischen Substanzen Triclosan und Bisphenol A wurden im Oxidationsgraben mit sehr guten Eliminationsraten von $\geq 80\%$ gut entfernt. Auch hier fand wie bei den Alkylphenolen im Gegensatz zu den anderen drei biologischen Systemen die Hauptelimination in der Nachklärung des Oxidationsgrabens statt. Im Tropfkörper wurde insbesondere Bisphenol A besser eliminiert als durch das Belebungsverfahren. In allen vier biologischen Systemen wurde das Desinfektionsmittel Triclosan besser entfernt als Bisphenol A. Der Tropfkörper erwies sich als das einzigste System, in dem alle vier aromatischen Carbonsäuren Phthalsäure, Terephthalsäure sowie Methylparaben und Salicylsäure eliminiert wurden. Die ermittelten Eliminationsraten waren bezogen auf die Wasserphase für alle Substanzen mit Ausnahme der Phthalsäure $\geq 90\%$. Ein

Austrag der stark zur Partikelbindung neigenden Verbindungen über Schwebstoffe wurde nicht untersucht. Die Ursache der hohen Eliminierung könnte also auch in einer Verschiebung der Phasenverteilung hin zur Partikelphase liegen. Bei der Gesamtbilanzierung des Scheibentauchkörpers kann nur für die Salicylsäure eine Eliminationsrate angegeben werden, für die anderen drei aromatischen Carbonsäuren ist der Austrag über Schlamm und Ablauf größer als der Eintrag. Dies könnte zum einen durch die bereits weiter oben erwähnte Unterschätzung der Substanzfrachten im Zulauf zum Scheibentauchkörper verursacht sein, oder aber auf einen effizienten Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe bzw. Polymerabbau hindeuten. In der Nachklärung des Scheibentauchkörpers wurden alle Substanzen mit Ausnahme von Methylparaben eliminiert. Im Vergleich zum Belebungsverfahren wurden im Oxidationsgraben sowohl Phthalsäure, Salicylsäure und Methylparaben eliminiert, wobei die Eliminierung vor allem in der Nachklärung des Oxidationsgrabens stattfand. Dies zeigt, dass ein hoher partikelgebundener Eintrag der Verbindungen in die Nachklärung nicht nur die Abscheidung über den Schlamm, sondern auch den biologischen Abbau fördert. Wie im Falle der Untersuchung von Tropf- und Scheibentauchkörper wurde der partikelgebundene Frachteintrag in das Belebungsverfahren nicht näher untersucht.

Clofibrinsäure wies in allen vier biologischen Reinigungsstufen generell Eliminationsraten $\leq 63\%$ auf, im Belebungsverfahren wurde diese persistente Substanz im Median gar nicht eliminiert. Das Antirheumatikum Ibuprofen wurde in den Festbettverfahren weniger gut und mit größeren Standardabweichungen eliminiert als im Oxidationsgraben und im Belebungsverfahren. Die Elimination dieser beiden Arzneimittel fand in allen vier Anlagen im biologischen Teil des Verfahrens statt und nicht wie die des Stabilisators 4-*t*-Butylbenzoesäure in der Nachklärung. Dies ist auf die unterschiedliche Phasenverteilung der Verbindungen im Zulauf zu den einzelnen Nachklärbecken zurückzuführen. So liegen die Arzneimittel eher gelöst vor, während 4-*t*-Butylbenzoesäure hauptsächlich an Partikel gebunden ist. Oxidationsgraben und Belebungsverfahren unterschieden sich hinsichtlich ihrer Eliminierungseffizienz für Ibuprofen und den Stabilisator nicht. Die im Vergleich zu den anderen Systemen geringere Elimination der 4-*t*-Butylbenzoesäure im Scheibentauchkörper ist auf die nicht erfasste partikelgebundene Zulauffracht der Verbindung zurückzuführen.

Für die polybromierten Diphenylether konnte ein Vergleich der Effizienz der vier untersuchten biologischen Systeme nicht vorgenommen werden, da nur die Wasser-

phase im Zulauf zu den biologischen Reinigungsstufen untersucht wurde. Dies verdeutlicht die Bedeutung der Gesamtfracht für die Bilanzierung von Abwasserreinigungsanlagen. Die alleinige Messung der Wasserphase führt im Allgemeinen nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen. Insbesondere bei den Untersuchungen der Flammschutzmittel wurde deutlich, dass über eine verbesserte Partikelabtrennung stärker sorbierende organische Verbindungen effektiv entfernt werden können.

Für die hier diskutierten organischen Spurenstoffe wies der Oxidationsgraben im allgemeinen die höchsten Eliminationsraten mit den geringsten Schwankungen auf. Eine lange Verweilzeit und ein hohes Schlammalter scheint die Elimination der Verbindungen zu verbessern. Stoßbelastungen wirkten sich hier weniger stark aus als dies beispielsweise im Belebungsverfahren der Fall war. Vergleichmäßigungen des Zulaufs zu biologischen Systemen durch vorgeschaltete Ausgleichsbecken erhöht möglicherweise die Eliminationseffizienz der anderen Anlagen. Die während der Passage des Abwassers durch die einzelnen Klärprozessschritte stattfindende Verschiebung der Phasenverteilung hin zur partikelgebundenen Form, legt nahe, dass durch eine effektive Partikelabtrennung eine weitere Verringerung der Substanzfrachten im Ablauf der Kläranlage erreicht werden kann. Die alleinige Erhöhung der Reinigungseffizienz der biologischen Reinigungsstufe ist sicherlich nicht ausreichend, um die Belastung der Oberflächengewässer durch Spurenstoffe zukünftig zu verhindern.

7 Summary

The first part of this work deals with the entry, the occurrence and the behaviour of pharmaceutical substances in the aquatic environment. Surface waters were examined to assess the contamination with pharmaceuticals. It turned out that such contamination has to be expected in all waters, even in rivers without wastewater influx. In this context, the encountered substance spectrum and the concentration of the pharmaceuticals show a clear dependence on the general contamination situation of the water. Other compounds appear in natural brooks as well as in surface waters upstream from municipal wastewater discharge than downstream the discharge point and the concentrations are slighter. The influence of wastewater discharge was not only seen in concentration increase, but also in the characteristic differences between the analyte pattern up- and downstream the wastewater discharge. The substance pattern below the effluent discharge point resembled that of the effluent. With surface waters not or only slightly contaminated with municipal wastewater, bezafibrate and ibuprofen dominate over diclofenac (compiled in the so-called BDI index⁷), while surface waters contaminated with wastewater show an almost balanced distribution of the pharmaceuticals bezafibrate and diclofenac. A reduction of the concentrations was observed in surface waters with increasing distance to the point of wastewater discharge. The farther the sampling point was from the point of discharge, the lower the share of diclofenac in the I_{BDI} ; meaning this came close to the conditions encountered in only slightly contaminated surface waters. With increasing distance, the PCD index⁸ was more and more dominated by the persistent antiepileptic carbamazepine.

The photochemical examinations showed that pharmaceutical substances with directly photolytically fissionable unstable bonds (e.g. C-halogen or N-N-bonds) are easy to degrade. Carbamazepine, ibuprofen, the beta blockers propranolol and metoprolol as well as the insect repellent N,N-diethyl-m-toluic acid amide turned out to be photostable under the experimental conditions.

⁷ BDI index (I_{BDI}): concentration ratio of bezafibrate, diclofenac and ibuprofen; see chapter 4

⁸ PCD index (I_{PCD}): concentration ratio of propyphenazone, carbamazepine and N,N-diethyl-m-toluic acid amide; see chapter 4

The adsorption tests performed are supposed to provide indicators about the behaviour of pharmaceuticals with the application of activated carbon in municipal wastewater treatment. The x-ray contrast medium iopamidol and the beta blocker metoprolol showed the slightest sorption tendencies, while the compounds carbamazepine, propyphenazone and the disinfectant triclosan had the strongest affinity to activated carbon. Primarily, certain structural parameters (presence of an aromatic or conjugated double-bond system, steric effects) seem to determine the adsorption behaviour of the compounds.

The presence of pharmaceuticals in final effluents confirms that municipal wastewater treatment plants are the main emitters of these trace substances into the aquatic environment. The statistical analysis of the 24 examined wastewater samples from the influent of five different wastewater treatment plants shows that 54 % of the measured pharmaceuticals concentrations were in a range of 10 ng/l to < 250 ng/l. In 6 % of the cases, concentrations of $\geq 2 \mu\text{g/l}$ were measured and 6 % of the measured influent concentrations were below the detection limit or up to < 10 ng/l. The pharmaceuticals ibuprofen, bezafibrate and diclofenac appeared with mean values of more than 1 $\mu\text{g/l}$ in the examined influents. Especially piroxicam, bezafibrate as well as dimethylaminophenazone, primidon and dihydrocodeine were detected in the examined suspended solids of the influent with average concentrations between 32 ng/l and 166 ng/l. In the 35 examined wastewater samples from wastewater treatment plant discharges, 46 % of the measured concentrations were in a range from 10 ng/l to < 100 ng/l and compared to the influent only 0.3 % still in a concentration range of $\geq 2 \mu\text{g/l}$. The pharmaceutical substances carbamazepine, diclofenac and bezafibrate were present with median concentrations of > 500 ng/l in the examined wastewater treatment plant discharges. The different sequence of the pharmaceutical substances with respect to their median concentration in wastewater treatment plant influents and effluents already indicates the substance specificity of the elimination in the treatment process. In the examined wastewater treatment plants, especially carbamazepine, clofibric acid and diclofenac as well as phenazone and its derivatives showed slight elimination rates. For most pharmaceutical substances - except for ibuprofen - a strong dependence of their elimination on the respective wastewater treatment plant and the conditions there were observed. In addition, heavy rainfall reduced the plant's elimination performance for pharmaceuticals and also influenced the phase distribution (solved/particle-bound) of

the compounds in the wastewater treatment plant influent. Despite different wastewater treatment plant sizes, varying fractions of communal and industrial wastewater as well as deviating weather conditions, the examined wastewater samples from wastewater treatment plant influents showed a strikingly similar analyte pattern. As the BDI and the PCD index of the individual samples from wastewater treatment plant influents showed, bezafibrate and ibuprofen generally dominated over diclofenac and carbamazepine over propyphenazone and N,N-diethyl-toluic acid amide. In contrast the analyte pattern of the treated wastewater has to be regarded as a characteristic "fingerprint" of the individual plant, which is above all influenced by the substance specificity of the elimination efficiency.

Another possible entry path of pharmaceuticals into the environment besides wastewater or wastewater treatment plant might be its proper disposal, as deposited pharmaceutical waste could be carried off with leachate water. In the leachate water of landfills, the median concentration of the pharmaceuticals was very high compared to wastewater treatment plant influents. The highest median concentrations were found for the insect repellent N,N-diethyl-m-toluic acid amide (5208 ng/l), the analgesic ibuprofen (4910 ng/l) and propyphenazone (3107 ng/l). The significance of the neutral and the basic pharmaceutical substances in leachate water seems to decline with the increasing age of the landfill. However, the potential degradation of the compounds seems to be limited and apparently only takes place in a specific degradation phase. As particle-bound pharmaceuticals in landfill leachate water especially primidone, dihydrocodeine as well as ifosfamide, N-N-diethyl-m-toluic acid amide and dimethylaminophenazone were detected. The determination of pharmaceutical substances in the tertiary pond of the landfill Reutlingen-Schinderteich shows that direct contamination of surface water close to landfills is possible. The presence of compounds like dimethylaminophenazone, which has not been used for decades, indicates slight elimination. In addition, these results illustrate the continuous contamination problem of landfills, which will still be of relevance after the year 2005 when untreated household waste must not longer be disposed of.

The indices I_{BDI} and I_{PCD} defined in this essay are suited to characterize and compare different types of samples. With their help, it is also possible to make statements about the degradation and elimination processes as well as the water contamination.

These indices may indeed also be used to evaluate the contamination situation of wastewater. Together with other wastewater parameters, these could be co-determined as "lead indices". Due to the fact that pharmaceuticals analytics is not routine analytics, these would have to be performed by external laboratories in contrast to the determination of the wastewater parameters. The inclusion of the indices in environmental monitoring programs might also be reasonable.

The second part of this work deals with the behaviour of additional synthetic organic trace substances in the treatment process. With the aid of dwell time-related sampling, which considers the hydraulic dwell time of wastewater in the individual process steps, the question should be solved of which influence the chemical-physical substance properties have on the behaviour of the compounds in the treatment process and whether it is possible to predict this behaviour.

It turned out that the distribution of the compounds between watery phase and particle phase has an essential influence on the elimination of the trace substances in the individual treatment process steps. The phase distribution of the substances in wastewater coincided well with their chemical-physical properties and can be predicted within limits for a type of wastewater (e.g. oxidation ditch discharge). However, differences in the phase distribution of the compounds, which appeared in the two influents of the teaching and research wastewater treatment plant, also highlight the influence of additional factors like wastewater composition, particle size and particle structure. Especially compounds with a slighter tendency of particle bonding showed large differences in their phase distribution between household wastewater and the rather industrial wastewater from the university area. During the passage through the treatment plant, the phase distribution of a compound changed.

The sampling period of one week was supposed to determine possible temporary changes of the wastewater treatment plant's elimination efficiency and/or the individual partial steps for individual trace substances. Higher fluctuations with the elimination of the compounds were observed here, especially during pre-treatment. However, with the total balancing of the individual biological cleaning steps, the elimination rates determined during dwell time-related sampling showed a good concordance with the median values of the elimination rates of the weekly sampling periods.

Four different biological systems (oxidation ditch, activated sludge process, rotating biological disk contactor and trickling filter) were charged with the same wastewater in order to obtain information whether the type of process has an influence on the biodegradation of a compound. During the one-week sampling phases, the rotating biological disk contactor showed the lowest elimination efficiency for alkylphenols. Contrary to this, the oxidation ditch reached very high elimination rates of $\geq 88\%$ for all three alkylphenols. Nonylphenols and butylphenol were eliminated slightly better by systems with suspended biomass, but this was not the case for octylphenol. With the exception of the oxidation ditch, the main elimination of the compounds takes place in the biological stages without final clarification. The phenolic substances triclosan and bisphenol A were also eliminated very well in the oxidation ditch with elimination rates of $\geq 80\%$. Here as well, the main elimination took place in the final settling tank of the oxidation ditch similar to the alkylphenols contrary to the other three biological systems. The trickling filter especially eliminated bisphenol A better than the activated sludge process. The disinfectant triclosan was eliminated better in all four biological systems than bisphenol A. The trickling filter turned out to be the only system that eliminated all four aromatic carboxylic acids phthalic acid, terephthalic acid as well as methyl paraben and salicylic acid. With respect to the water phase, the determined elimination rates were $\geq 90\%$ with the exception of phthalic acid. The discharge of the compounds with their strong inclination to particle bonding via suspended substances was not examined. The cause for the high elimination rate might therefore also be a shift of the phase distribution towards the particle phase. With the total balancing of the rotating biological disk contactor, an elimination rate can only be stated for salicylic acid; for the other three aromatic carboxylic acids, the discharge via sludge and effluent is larger than the entry. This could on the one hand be due to the underestimation of the substance loads in the influent to the rotating biological disk contactor as already mentioned above, or on the other hand to an efficient degradation of aromatic hydrocarbons or polymers. All substances with the exception of methyl paraben were eliminated in the clarifier of the rotating biological disk contactor. Compared to the activated sludge process, phthalic acid, salicylic acid and methyl paraben were eliminated in the oxidation ditch, whereby the elimination mainly took place in the clarifier of the oxidation ditch. This shows that a high particle-bonded entry of the compounds into final settling tank not only boosts the settling via sludge, but also biodegradation. Similar to the

examination of the trickling filter and the rotating biological disk contactor, the particle-bound load entry to the activated sludge process was not investigated in more detail.

In all four biological treatment stages, clofibrac acid showed general elimination rates of $\leq 63\%$. This persistent substance was not removed at all (in median) with the activated sludge process. The antirheumatic ibuprofen was eliminated less and with larger standard deviation with the fixed bed processes than with the oxidation ditch and the activated sludge process. The elimination of these two drugs took place in the biological part of the treatment stage in all four systems and not in final clarification process contrary to the stabilizer 4-*t*-butyl benzoic acid. This is due to the different phase distribution of the compounds in the influent to the individual final settling tanks. The pharmaceuticals were rather solved, while 4-*t*-butyl benzoic acid is mainly bound to particles. The oxidation ditch and the activated sludge process are equal in their elimination efficiency for ibuprofen and the stabilizer. The slighter elimination of 4-*t*-butyl benzoic acid in the rotating biological disk contactor compared to the other systems can be attributed to the non-detected particle-bound influent load of the compound.

It was not possible to compare the efficiency of the four examined biological systems for the polybrominated diphenyl ethers, as only the watery phase in the influent to the biological cleaning stages was examined. This clarifies the significance of the total load for the balancing of wastewater treatment plants. The sole measuring of the watery phase does generally not lead to informative results. Especially with the examinations of the flame retardants, it became evident that stronger sorbing organic substances can be removed efficiently with improved particle separation.

For the organic trace substances discussed in this work, the oxidation ditch generally showed the highest elimination rates with the lowest fluctuations. A long dwell time and a high sludge age seem to improve the elimination of the compounds. Shock loads have a lesser effect here than in the case of the activated sludge process, for example. Levelling the influent to biological systems with upstream equalizing tanks might increase the elimination efficiency of the other treatment stages. The shift of the phase distribution towards the particle-bound shape during the passage of the wastewater through the individual treatment stages implies that efficient particle separation may achieve a further reduction of the substance load in the discharge of the wastewater treatment plant.

8 Literatur

1. Daughton, C. G. und Ternes, T. A. (1999): Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives* 107(6): 907 - 936.
2. Daughton, C. G. (2000): Pharmaceuticals in the environment - overarching issues and concerns. American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA.
3. Boyd, G. R. und Grimm, D. A. (2001): Occurrence of pharmaceutical contaminants and screening of treatment alternatives for Southeastern Louisiana. *Annals of the New York Academy of Sciences* 948(*Environmental Hormones*): 80 - 89.
4. Färber, H. A. und Skutlarek, D. (2001): Occurrence of Antibiotics in Hospital Wastewater, Municipal Wastewater and Surface Waters. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis.
5. Fleig, M., Brauch, H.-J., Streichfuss, D. und Hoheisel, K. (2000): Synthetische Komplexbildner und andere xenobiotische Stoffe in der Schussen. Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein: 59 - 77.
6. Garcia-Reyero, N., Grau, E., Castillo, M., López de Alda, M. J., Barceló, D. und Pina, B. (2001): Monitoring of endocrine disruptors in surface waters by the yeast recombinant assay. *Environ. Toxicol. Chem.* 20(6): 1152 - 1158.
7. Gergov, M., Priha, M., Talka, E., Valttila, O., Kangas, A. und Kukkonen, K. (1988): Chlorinated organic compounds in effluent treatment at kraft mills. *Tappi J.* 71(12): 175 - 184.
8. Geyer, H. J., Rimkus, G. G., Scheunert, I., Kaune, A., Schramm, K.-W., Kettrup, A., Zeeman, M., Muir, D. C. G., Hansen, L. G. und Mackay, D. (2000): Bioaccumulation and occurrence of endocrine-disrupting chemicals (EDCs), persistent organic pollutants (POPs), and other organic compounds in fish and other organisms including humans. *Handb. Environ. Chem.* 2: 1 - 166.
9. Haberer, K. und Ternes, T. A. (2000): Water pollution by drugs. *Handb. Umweltveränderungen Ökotoxikol* 3B: 258 - 272.
10. Hale, R. C., La Guardia, M. J., Harvey, E. P., Gaylor, M. O., Mainor, T. M. und Duff, W. H. (2001): Flame retardants: Persistent pollutants in land-applied sludges. *Nature (London, U. K.)* 412(6843): 140 - 141.
11. Heberer, T., Reddersen, K. und Mechlinski, A. (2001): From Municipal Sewage to Drinking Water: Fate and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment in Urban Areas. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
12. Hegemann, W. und Busch, K. (2000): Untersuchungen zum Abbau endokrin wirksamer Substanzen in Kläranlagen, Schriftenreihe des Interdisziplinären Forschungsverbundes Wasserforschung e. V. 6(Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen): 199 - 208.
13. Helmreich, B. (2001): Endokrin wirksame Stoffe in aquatischen Systemen. *Wasser & Boden* 53(1 - 2): 4 - 9.
14. Henderson, A. K., Moll, D. M., Frick, E. A. und Zaugg, S. D. (2001): Presence of Wastewater Tracers and Endocrine Disrupting Chemicals in Treated Wastewater Effluent and in Municipal Drinking Water, Metropolitan Atlanta, 1999. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis. 110.
15. Hübner, I. und Schröder, H. F. (1999): Stand der Erkenntnisse über endokrine Stoffe im Wasserkreislauf. *GWA* 172(45): 1 - 27.
16. Jacobsen, B. N. und Guildal, T. (2000): Novel aspects for management of xenobiotic compounds in wastewater treatment plants - linking theory, field studies, regulation, engineering, and experience. *Wat. Sci. Tech.* 42(7-8, *Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants (Ecohazard 99)*): 315 - 322.
17. Johnson, A. C. und Sumpter, J. P. (2001): Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. *Environ. Sci. Technol.* 35(24): 4697 - 4703.
18. Johnson, A. C., Belfroid, A. und Di Corcia, A. (2000): Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *The Science of the Total Environment* 256(2 - 3): 163 - 173.
19. Jülich, W. (2000): Untersuchungen zu endokrin wirksamen Stoffen in den Niederlanden.
20. Kalbfus, W. (1992): Wastewater treatment for pharmaceutical industry in Dresden area. *Ber. Abwassertech. Ver.* 41(ATV-Landesgruppen-Tag., 1991): 293 - 295.
21. Khan, S. J. und Ongerth, J. E. (2002): Estimation of pharmaceutical residues in primary and secondary sewage sludge based on quantities of use and fugacity modelling. *Wat. Sci. Tech.* 46(3, *2nd World Water Congress: Environmental Monitoring, Contaminants and Pathogens, 2001*): 105 - 112.

22. Kitatani, M., Abe, M. und Kawasumi, M. (2002): Behavior of nonionic surfactants and related substances in wastewater treatment plants. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
23. Kobuke, Y. (2002): River contamination and environmental risks by endocrine disruptors from industrial chemicals. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
24. Kozak, R. G., D'Haese, I. und Verstraete, W. (2001): Pharmaceuticals in the environment: Focus on 17.alpha.-ethinylestradiol. *Pharm. Environ.*, Springer-Verlag, Berlin, Germany. 49 - 65.
25. Kuballa, J., Jantzen, E. und Steffen, D. (1998): Endokrin wirkende Stoffe in kommunalen Klärschlämmen - Beispiel zinnorganischer Verbindungen. *Wasser & Boden* 50(9): 30 - 33.
26. Kuch, B., Schneider, C. und Metzger, J. W. (2003): Monitoring der Desinfektionsmittel Triclosan, Triclocarban und Hexachlorophen in Fließgewässern, Sedimenten, Klärschlämmen, Zu- und Abläufen von Kläranlagen. Zwischenbericht Statusseminar BWPLUS, Universität Stuttgart: 15.
27. Kümmerer, K. (2000): Drugs, diagnostic agents and disinfectants in wastewater and water--a review. *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene* 105(*Water, Sanitation and Health*): 59 - 71.
28. Kümmerer, K. (2001): Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* 45(6 - 7): 957 - 969.
29. Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T. und Meyer, M. (1997): Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Wat. Res.* 31(11): 2705 - 2710.
30. Kunst, S., Klotz, G., Ternes, T., Wenzel, A., Filipov, E., Hager, C.-D., Metzger, J. W. und Rönnefahrt, I. (2002): Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen - Vorkommen, Verbleib und Wirkung -. *Arbeitsbericht der ATV-DVWK-AG IG-5.4*: 50.
31. Kuribayashi, S. und Goto, M. (2000): Study of endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Yosui to Haisui* 42(6): 493 - 500.
32. La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E. und Mainor, T. M. (2000): Endocrine disruptors (octylphenol, nonylphenol, nonylphenol ethoxylates and polybrominated diphenyl ethers) in land applied sewage sludge "biosolids". *Prepr. Ext. Abstr. ACS Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.* 40(2): 97 - 99.
33. La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E. und Mainor, T. M. (2001): Alkylphenol Ethoxylate Degradation Products in Land-Applied Sewage Sludge (biosolids). *Environ. Sci. Technol.* 35(24): 4798 - 4804.
34. Leeder, J., Cullis, P., Marriot, P. und Stavropoulos, B. (2002): Environmental endocrine disruptors. IWA, World Water Congress 2002, Melbourne.
35. Müller, S. R., Singer, H. P. und Canonica, S. (2000): Fate and behavior of the biocide triclosan in the aquatic environment. 219th ACS National Meeting, ENVR-041, San Francisco, CA, American Chemical Society, Washington, D. C.
36. Moll, D. M., Frick, E. A., Henderson, A. K., Furlong, E. T. und Meyer, M. T. (2001): Presence of Pharmaceuticals in Treated Wastewater Effluent and Surface Water. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis. 82 - 83.
37. Norpoth, K., Nehr Korn, A., Kirchner, M., Holsen, H. und Teipel, H. (1973): Untersuchungen zur Frage der Löslichkeit und Stabilität ovulationshemmender Steroide in Wasser, Abwässern und Belebtschlamm. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene, Abt 1: Orig. Reihe B: Hygiene, Präventive Medizin* 156(6): 500 - 511.
38. Nasu, M., Goto, M., Kato, H., Oshima, Y. und Tanaka, H. (2001): Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.* 43(2, *1st World Water Congress, Part 2: Industrial Wastewater and Environmental Contaminants*): 101 - 108.
39. Poiger, T., Buser, H.-R., Müller, M. D., Balmer, M. E. und Buerge, I. J. (2003): Occurrence and fate of organic micropollutants in the environment: Regional mass balances and source apportioning in surface waters based on laboratory incubation studies in soil and water, monitoring, and computer modeling. *Chimia* 57(9): 492 - 498.
40. Pinkston, K. E. und Sedlak, D. L. (2001): The Fate of Pharmaceutically-Active Compounds in Water Recycling Systems. IWA, World Water Congress 2001, Berlin.
41. Paxéus, N. und Schröder, H. F. (1996): Screening for non-regulated organic compounds in municipal wastewater in Goteborg, Sweden. *Wat. Sci. Tech.* 33(6, *Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants in Water*): 9 - 15.
42. Robakowski, H. und Blankenhorn, I. (2001): Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt : Literaturrecherche.
43. Sacher, F. und Brauch, H.-J. (2000): Arzneimittel im Rheinstromgebiet. Die Trinkwasserversorgung auf dem Weg ins 3. Jahrtausend, Stuttgart, 11./12. Mai 2000 / Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet. - Amsterdam, 2000. - (Arbeitstagung der IAWR ; 16). 184.

44. Scharf, S., Sattelberger, R. und Lorbeer, G. (1998): Potentially hormonally active substances in the aquatic environment - first research results from Austria. *Mitt.: Wasser - Abwasser - Gewässer* 153(*Hormonell Aktive Substanzen in der Umwelt*): 45 - 58.
45. Scheytt, T., Heberer, T. und Stan, H.-J. (2000): Vorkommen und Verhalten von Arzneimittelwirkstoffen im Grundwasser, Schriftenreihe des Interdisziplinären Forschungsverbundes Wasserforschung e. V. 6(*Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen*): 13 - 22.
46. Schiewer, S. (2000): Endocrine-active substances. Membrane-technical and biological strategies for avoiding environmental pollution by hormonally active materials in wastewater. *Umwelt-Technol. Aktuell* 11(5): 274, 276 - 277.
47. Schiewer, S., Meuser, K. und Wintgens, T. (2001): Verfahrenstechnische Aspekte des Verhaltens von endokrinen Substanzen in Kläranlagen. *Wasser & Boden* 53(1 - 2): 10 - 15.
48. Schullerer, S., Spengler, P. und Metzger, J. W. (2002): Einfluss unterschiedlicher Reinigungstechniken in der Abwasserbehandlung auf die Konzentration von Estrogenen im Abwasser. *Vom Wasser* 98: 65 - 80.
49. Solé, M., López de Alda, M. J., Castillo, M., Porte, C., Ladegaard-Pedersen, K. und Barceló, D. (2000): Estrogenicity Determination in Sewage Treatment Plants and Surface Waters from the Catalanian Area (NE Spain). *Environ. Sci. Technol.* 34(24): 5076 - 5083.
50. Takahashi, A., Tanaka, H., Yakou, Y. und Higashitani, T. (2000): Evaluation of estrogen-like substances discharged from sewage treatment plants along an urbanized river in Japan. *WEFTEC 2000, Annu. Conf. Expo. Water Qual. Wastewater Treat.*, 73rd, Alexandria, Va., Water Environment Federation. 1910 - 1926.
51. Takigami, H., Taniguchi, N., Matsuda, T., Yamada, M., Shimizu, Y. und Matsui, S. (2000): The fate and behaviour of human estrogens in a night soil treatment process. *Wat. Sci. Tech.* 42(7-8, *Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants (Ecohazard 99)*): 45 - 51.
52. Tamamoto, H., Takahashi, A., Miyamoto, N., Yakou, Y., Saito, M., Higashitani, T. und Tanaka, H. (2002): Study for characterization of isolated fractions of estrogen-like activity from river water and wastewater. *IWA, World Water Congress 2002, Melbourne*.
53. Tanaka, S. und Ogawa, A. (2002): Occurrence and Behavior of Alkylphenols in Sewage Treatment in Combined Sewer System. *IWA, World Water Congress 2002, Melbourne*.
54. Tennardt, L., Gehring, M., Vogel, D., Weltin, D. und Bilitewski, B. (2002): Natürliche und synthetische estrogen wirksame Substanzen bei der anaeroben Klärschlammbehandlung. *Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden* 19.
55. Ternes, T. (1999): Pharmaka und endokrin wirksame Verbindungen in Gewässern. *ATV - DVWK - Schriftenreihe* 15: 66 - 72.
56. Ternes, T. (2000): Abbau und Verhalten von Pharmaka in aquatischen Systemen, Schriftenreihe des Interdisziplinären Forschungsverbundes Wasserforschung e. V. 6(*Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen*): 23 - 34.
57. Ternes, T., Meisenheimer, M., Welsch, H., Wilken, R.-D., Rückert, H. und Berthold, G. (2001): Routes of groundwater contamination with pharmaceuticals and the removal drug residues during water treatment processes. *2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis*. 281 - 288.
58. Ternes, T. A., Andersen, H., Gilberg, D. und Bonerz, M. (2002): Determination of Estrogens in Sludge and Sediments by Liquid Extraction and GC/MS/MS. *Analytical Chemistry* 74(14): 3498 - 3504.
59. Ternes, T. A., Kreckel, P. und Müller, J. (1999): Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - 2. Aerobic batch experiments with activated sludge. *The Science of the Total Environment* 225: 91-99.
60. Weltin, D., Gehring, M., Tennardt, L., Vogel, D. und Bilitewski, B. (2002): Transportverhalten von endokrinen Substanzen im Feststoffprodukt aus anaeroben Klärschlammbehandlungen. *Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Instituts für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden* 19.
61. Xia, K., Keller, H. L., Bhandari, A. und Wagner, A. J. (2001): Occurrence, distribution and fate of 4-nonylphenol in Kansas domestic wastewater treatment plants. *2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis*.
62. Zwiener, C. und Frimmel, F. H. (2000): Oxidative Treatment of Pharmaceuticals in Water. *Wat. Res.* 34(6): 1881 - 1885.
63. Weltin, D. und Bilitewski, B. (2001): Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach Klärschlammaufbringung. *Wasser & Boden* 53(1 - 2): 22 - 26.
64. Hitzfeld, B., Dietrich, D. R. und Prietz, A. (2000): Gesundheitszustand der Fische im Rheintal, Expositionsversuche 1999. *Projektschlussbericht des EUREGIO Ökotoxikologie Service Labors: Untersuchungen des Immunstatus, Amt für Umweltschutz St. Gallen, Schweiz*: 83.

65. Prietz, A. (2000): Effects of stream water on immune parameters of brown trout (*Salmo trutta f. fario*). Third SETAC World Congress, Brighton, U.K.
66. Dietrich, D. R., Schreiber, H. und Rumpf, S. (1998): Literaturrecherche zu Pharmaka im aquatischen Milieu. Langenargen: 40.
67. Thiele, B., Günther, K. und Schwuger, M. J. (1997): Alkylphenol ethoxylates: trace analysis and environmental behaviour. Chem. Rev. 97: 3247 - 3272.
68. Asplund, L., Athanasiadou, M., Sjödin, A., Bergman, A. und Börjeson, H. (1999): Organohalogen Substances in Muscle, Egg and Blood from Healthy Baltic Salmon (*Salmo salar*) and Baltic Salmon that Produced Offspring with the M74 Syndrome. Ambio 28(1): 67 - 76.
69. Asplund, L., Malmvärn, A., Marsh, G., Athanasiadou, M., Bergman, A. und Kautsky, L. (2001): Hydroxylated Brominated Diphenyl ethers in Salmon (*Salmo salar*), Blue Mussels (*Mytilus edulis*) and the Red Algae (*Ceramium tenuicorne*) from the Baltic Sea - Natural Production in Baltic Sea Biota. Organohalogen Compd. 52(Dioxin 2001): 67 - 70.
70. Haglund, P. S., Zook, D. R., Buser, H.-R. und Hu, J. (1997): Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl ethers and Methoxy-Polybrominated Diphenyl Ethers in Baltic Biota. Environ. Sci. Technol. 31(11): 3281 - 3287.
71. (1999): Bericht des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt - Konzept für ein Untersuchungsprogramm. Hamburg.
72. BSEF (2000): An introduction to Brominated flame retardants, Bromine Science and Environmental Forum.
73. Morf, L., Taverna, R., Daxbeck, H. und Smutny, R. (2002): Ausgewählte polybromierte Flamm- schutzmittel - Stoffflussanalyse. Schriftenreihe Umwelt Nr. 338: Umweltgefährdende Stoffe. Bern, Schweiz, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft BUWAL.
74. EPA, D. (1999): Brominated Flame Retardants. Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives.
75. Leisewitz, A. und Schwarz, W. (2000): Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flamm- schutzmittel. Flammhemmende Ausrüstung ausgewählter Produkte - anwendungsbezogene Betrachtung: Stand der Technik, Trend, Alternativen. Bericht Nr. 01/27, UBA-Texte 000171/2, Umweltbundesamt.
76. Körner, W., Hanf, V., Schuller, W., Bartsch, H., Zwirner, M. und Hagenmaier, H. (1998): Validation and application of a rapid *in vitro* assay for assessing the estrogenic potency of halogenated phenolic chemicals. Chemosphere 37: 2395 - 2407.
77. Meerts, I. A. T. M., Letcher, R. J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J. G., van der Burg, B. und Brouwer, A. (2001): In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds. Environ. Health. Perspect. 109(4): 399 - 407.
78. Haneke, K. E. und Masten, S. (2002): Tetrabrombisphenol A [79-94-7] Review of Toxicological Literature. Report NO1-ES-65402, National Institute of Environmental Health Sciences: 1 - 33.
79. WHO (1994): Brominated Diphenyl Ethers. Geneva, World Health Organisation.
80. ERA (2000): European Union Risk Assessment of Diphenyl Ether, Pentabromo Derivative (Penta- bromodiphenyl Ether), CAS Number : 32534-81-9. Abschlussbericht, European Communities.
81. Ballschmiter, K. und Zell, M. (1980): Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Glass Capillary Gas Chromatography - Composition of Technical Aroclor and Clophen-PCB Mixtures. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 302: 20.
82. WHO (1995): Tetrabromobisphenol A and derivatives. Geneva, World Health Organisation.
83. Zweidinger, R. A., Cooper, S. D., Erickson, M. D., Michael, L. C. und Pellizzari, E. D. (1979): Sampling and analysis for semi volatile brominated organics in ambient air. ACS Symposium Series 94(Monitoring toxic substances): 217 - 231.
84. Bergmann, A., Athanasiadou, M., Klasson Wehler, E. und Sjödin, A. (1999): Polybrominated environmental pollutants: Human and wildlife exposures. Organohalogen Compd. 43: 89 - 92.
85. Kemmlein, S. (2000): Polybromierte Flamm- schutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente. Dissertation, TU Berlin.
86. Bergander, L., Kierkegaard, A., Sellström, U., Wideqvist, U. und de Wit, C. A. (1995): Are brominated flame retardants present in ambient air? 6th Nordic Symposium on Organic Pollutants, Smygehuk.
87. Peters, A. J., Tomy, G. T., Jones, K. C., Coleman, P. und Stern, G. A. (1999): Persistent organic pollutants in the atmosphere of the United Kingdom. 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Venedig, Italien.
88. Alaei, M., Luross, J., Sergeant, D. B., Muir, D. C. G., Whittle, D. M. und Solomon, K. (1999): Distribution of polybrominated diphenyl ethers in the Canadian environment. Organohalogen Compd. 40: 347 - 350.

89. Schureter, A. F. H. und Larsson, P. (2001): Atmospheric deposition of polybrominated diphenylethers (PBDEs). 2nd International Workshop on Brominated Flame Retardants, Stockholm.
90. Kuch, B., Körner, W. und Hagenmaier, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. Abschlussbericht FZKA-BWPLUS, Förderkennzeichen BWB 99011, Universität Tübingen.
91. Sellström, U. und Jansson, B. (1995): Analysis of tetrabromobisphenol A in a product and environmental samples. *Chemosphere* 31: 3085 - 3092.
92. Allchin, C. R., Law, R. J. und Morris, S. (1999): Polybrominated diphenylethers in sediments and biota downstream of potential sources in the U.K. *Environmental Pollution* 105: 197 - 207.
93. de Boer, J., Wester, P. G., van der Horst, A. und Leonards, P. E. G. (2003): Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122(1): 63 - 74.
94. de Wit, C. A. (2002): An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment. *Chemosphere* 46: 583 - 624.
95. de Wit, C. A. (2000): Brominated Flame Retardants. Report, Swedish Environmental Protection Agency.
96. Environmental Agency Japan (1991): Chemicals in the environment. Report on environmental survey and wildlife monitoring of chemicals in F. Y. 1988 and 1989. Tokyo, Japan, Environment Agency Japan, Dept. of Environmental Health, Office of Health Studies.
97. Nylund, K., Asplund, L., Jansson, B., Jonsson, P., Litzén, K. und Sellström, U. (1992): Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere* 24: 1721 - 1730.
98. Watanabe, I., Kashimoto, T. und Tatsukawa, R. (1986): Confirmation of the presence of the flame retardant decabromobiphenyl ether in river sediment from Osaka. *Japan. Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 36: 839 - 842.
99. Watanabe, I., Kashimoto, T. und Tatsukawa, R. (1997): Polybrominated biphenylethers in marine fish, shellfish and river and marine sediments in Japan. *Chemosphere* 16: 2389 - 2396.
100. Kuch, B. (2001): Determination of brominated flame retardants in sewage sludge and sediments in South-West-Germany. 11th Annual meeting of SETAC Europe, Madrid, Spanien.
101. Sellström, U., Kierkegaard, A., Alsberg, T., Jonsson, P., Wahlberg, C. und de Wit, C. (1999): Brominated flame retardants in sediments from European estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge. *Organohalogen Compd.* 40: 383 - 386.
102. Sellström, U., Söderström, G., de Wit, C. und Tysklind, M. (1998): Photolytic debromination of decabromodiphenylethers (DeBDE). *Organohalogen Compd.* 35: 447 - 450.
103. Sellström, U., Jansson, B., Kierkegaard, A. und de Wit, C. (1993): Polybrominated diphenylethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. *Chemosphere* 26(9): 1703 - 1718.
104. Burreau, S., Axelmann, J., Broman, D. und Jakobsson, E. (1997): Dietary uptake in pike (*Esox lucius*) of some polychlorinated biphenyls, polychlorinated naphthalenes and polybrominated diphenylethers administered in natural diet. *Environ. Toxicol. Chem.* 16(12): 2508 - 2513.
105. de Boer, J. (1990): Brominated diphenylethers in Dutch freshwater and marine fish. *Organohalogen Compd.* 2: 315 - 318.
106. de Boer, J. (1995): Analysis and biomonitoring of complex mixtures of persistent halogenated microcontaminants. Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam.
107. Strandman, T., Koistinen, J., Kiviranta, H., Vuorinen, P. J., Tuomisto, J. und Vartiainen, T. (1999): Levels of some polybrominated diphenylethers (PBDEs) in fish and human adipose tissue in Finland. *Organohalogen Compd.* 40: 355 - 358.
108. de Wit, C. A. (1999): Brominated flame retardants in the environment - an overview. 19th International Symposium on halogenated environmental organic pollutants and POPs, Venedig, Italien.
109. Riess (1999): Entwicklung chromatographisch-spektroskopischer Methoden zur Bewertung flammgeschützter Kunststoffe. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.
110. Kuch, B., Schneider, C., Metzger, J. W. und Strack, S. (2003): Polybromierte Diphenylether und Tetrabromobisphenol A: Untersuchungen zum Abbau und Metabolismus, Bestimmung in Nahrungsmitteln. Zwischenbericht Statusseminar BWPLUS, Universität Stuttgart: 11.
111. Breitholz, M., Wollenberger, L., Bengtsson, B.-E. und Kusk, K. O. (2001): Impacts of brominated flame retardants and musk fragrances on the development and reproduction of two Copepod species, *Nitroca spinipes* and *acartia sponso*. 11th Annual Meeting of SETAC Europe, Madrid, Spanien.
112. Meerts, I. A. T. M., Marsh, G., van Leeuwen-Bol, I., Luijckx, E. A. C., Jakobsson, E., Bergman, A. und Brouwer, A. (1998): Interaction of polybrominated diphenyl ether metabolites (PBDE-OH) with human transthyretin *in vitro*. *Organohalogen Compd.* 37: 309 - 312.
113. Meerts, I. A. T. M., van Zanden, J. J., Luijckx, E. A. C., van Leeuwen-Bol, I., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, A., Brouwer, A., Vinegar, A., Jepson, G. W., Cisneros, M., Rubenstein, R. und

- Brock, W. J. (2000): Potent competitive interactins of some brominated flame retardants and related compounds with human transthyretin *in vitro*. *Toxicol. Sci.* 56(1): 95 - 104.
114. Meerts, I. A. T. M., Lujks, E. A. C., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, A. und Brouwer, A. (1998): Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) as Ah-receptor agonists and antagonists. *Organohalogen Compd.* 37: 147 - 150.
115. Eriksson, P., Jakobsson, E. und Fredriksson, A. (1998): Developmental neurotoxicity of brominated flame retardants, polybrominated diphenylethers and tetrabromobisphenol A. *Organohalogen Compd.* 35: 375 - 377.
116. Eriksson, P., Viberg, H., Jakobsson, E., Orn, U. und Fredriksson, A. (2002): A brominated flame retardant, 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether: Uptake, retention, and induction of neuro-behavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development. *Toxicological Sciences* 67(1): 98 - 103.
117. Bhargava, H. N. und Leonard, P. A. (1996): Triclosan: applications and safety. *Am. J. Infect. Control* 24: 209 - 218.
118. Europäische Kommission (2000): Opinion on Triclosan resistance.
119. Kurschat, R. (2003): Ein Desinfektionsmittel belastet die Umwelt. *Neue Zürcher Zeitung*.
120. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B. und Buxton, H. T. (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36(6): 1202 - 1211.
121. Boyd, G. R., Reemtsma, H., Grimm, D. A. und Mitra, S. (2003): Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *111(1 - 3):* 135 - 149.
122. Lindström, A., Büerge, I. J., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Müller, M. D. und Buser, H.-R. (2002): Occurrence and Environmental Behavior of the Bactericide Triclosan and Its Methyl Derivative in Surface Waters and in Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2322 - 2329.
123. McAvoy, D. C., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A. und Eckhoff, W. S. (2002): Measurement of Triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 1323 - 1329.
124. Schullerer, S., Kuch, B., Schneider, C. und Metzger, J. W. (2003): Desinfektionsmittel (Triclosan) in Abwasser und Klärschlamm, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*. 173 (Organische Spurenstoffe im Wasser - kleine Konzentrationen - große Wirkung?): 43 - 56.
125. Singer, H. P., Müller, S. R., Canonica, S. und Tixier, C. (2000): Triclosan: Vorkommen und Verhalten dieses vielseitig eingesetzten antimikrobiellen Wirkstoffes in Seen und Flüssen. *Jahresbericht 2000, EAWAG - Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz*, Schweiz: 27 - 28.
126. Tixier, C., Singer, H. P., Canonica, S. und Müller, S. R. (2002): Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for this Widely Used Biocide - Laboratory Studies, Field Measurements, and Modelling. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3482 - 3489.
127. Furlong, E. T. und al., e. (2002): Antimicrobial surfactants in water and sediment: Determination and environmental distribution. *ACS National Meeting, Orlando*.
128. Schettgen, C. (2000): Bioakkumulation von Triclosan bei verschiedenen pH-Werten des Wassers und der Pyrethroide Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin und Permethrin. *Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg*: 125.
129. Arnold, W. A., McNeill, K., Packer, J. L., Latch, D. E. und Boreen, A. L. (2003): Photochemical fate of pharmaceutical compounds discharged and detected in natural waters, Department of Civil Engineering, Department of Chemistry, University of Minnesota: 18 - 23.
130. Nilsson, C.-A., Andersson, K., Rappe, C. und Westermark, S.-O. (1974): Chromatographic evidence for the formation of chlorodioxins from chloro-2-phenoxyphenols. *J. of Chromatography* 96: 137 - 147.
131. Kanethoxhi, A., Ogawa, H., Katsura, E., Okui, T. und Kaneshima, H. (1988): Disposition and excretion of Irgasan DP 300 and its chlorinated derivatives in mice. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17: 637 - 644.
132. Okumura, T. und Nishikawa, Y. (1996): Gas chromatography-mass spectrometry determination of triclosans in water, sediment and fish samples via methylation with diazomethane. *Anal. Chim. Acta* 325(3): 175 - 184.
133. Hiebl, J. (2000): Rückstände von Triclosan-methyl in Binnenfischen. *Lebensmittelchemie* 54: 45.
134. Remberger, M., Sternbeck, J. und Strömberg, K. (2002): Screening of triclosan and some brominated phenolic substances in Sweden, IVL Svenska Miljöinstitutet AB.
135. Adolfsson-Erici, M., Pettersson, M., Parkkonen, J. und Sturve, J. (2000): Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment. *Organohalogen Compd.* 48: 83 - 86.

136. Stamatelatou, K., Dokianakis, S. N., Fountoulakis, M. S., Frouda, C., Kornaros, M. E. und Lyberatos, G. L. (2003): The effect of a common antibacterial pharmaceutical (triclosan) on biological wastewater treatment processes. 8th International Conference on Environmental Science and Technology. 830 - 837.
137. McMurry, L. M., McDermott, P. F. und Levy, S. B. (1998): Triclosan targets lipid synthesis. *Nature* (London, U. K.) 394: 531 - 532.
138. McMurry, L. M., McDermott, P. F. und Levy, S. B. (1999): Genetic evidence that InhA of *Mycobacterium smegmatis* is a target for triclosan. *Antimicrob. Agents Chemother.* 43: 711 - 713.
139. Suller, M. T. E. und Russell, A. D. (2000): Triclosan and antibiotic resistance in *Staphylococcus aureus*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 46(1): 11 - 18.
140. Chuanchuen, R., Beinlich, K., Hoang, T. T., Becher, A., Karkhoff-Schweizer, R. R. und Schweizer, H. P. (2001): Cross-Resistance between Triclosan and Antibiotics in *Pseudomonas aeruginosa* Is Mediated by Multidrug Efflux Pumps: Exposure of a Susceptible Mutant Strain to Triclosan Selects nfxB Mutants Overexpressing MexCD-Opr. *J. Antimicrob. Agents Chemother.* 45(2): 428 - 432.
141. Bolz, U. (2000): Entwicklung und Anwendung von GC/MS-Methoden zum Nachweis phenolischer Xenoestrogene sowie natürlicher und synthetischer Estrogene in aquatischen Umweltproben unter Berücksichtigung einer wirkungsbezogenen Analytik (E-Screen-Assay). Dissertation, Universität Tübingen.
142. Körner, W., Schuller, W., Hagenmaier, H. und Hanf, V. (1999): Entwicklung und praktische Erprobung eines einfachen Screening-Systems für estrogenartig wirkende Umweltchemikalien. Forschungsbericht PUG U 95 004, Projekt Umwelt und Gesundheit (PUG), Universität Tübingen.
143. (2000): Rote Liste, Arzneimittelverzeichnis des BPI, Hrs. Bundesverband der pharmazeutischen Industrie e.V., ECV Editor Cantor Verlag für Medizin und Naturwissenschaften GmbH.
144. Ahel, M. und Giger, W. (1993): Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere* 26: 1471 - 1478.
145. Giger, W., Brunner, P. H. und Schaffner, C. (1984): 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science* 225: 623 - 625.
146. Giger, W., Ahel, M. und Koch, M. (1986): Das Verhalten von Alkylphenolpolyethoxylat-Tensiden in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung. *Vom Wasser* 67: 69 - 81.
147. Brunner, P. H., Capri, S., Marcomini, A. und Giger, W. (1988): Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenol diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Wat. Res* 22: 1465 - 1472.
148. Ahel, M., Giger, W. und Koch, M. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylates surfactants in the aquatic environment. - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res* 28: 1131 - 1142.
149. Ahel, M., Giger, W. und Schaffner, C. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylates surfactants in the aquatic environment. - II. Occurrence and transformation in rivers. *Wat. Res* 28: 1143 - 1152.
150. Ahel, M., McEvoy, J. und Giger, W. (1993): Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environmental Pollution* 79: 243 - 248.
151. Markham, D. A., McNett, D. A., Birk, J. H., Klecka, G. M., Bartels, M. J. und Staples, C. A. (1998): Quantitative determination of bisphenol-A in river by cool aon-column injection-gas chromatography-mass spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 69: 83 - 98.
152. Verhagen, H., Schilderman, P. A. E. L. und Kleinjans, J. C. S. (1991): Butylated hydroxyanisole in perspective. *Chem.-Biol. Interactions* 80: 109 - 134.
153. Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft deutscher Chemiker (1988): Nonylphenol. BUA-Stoffbericht. Stuttgart.
154. Advanced Chemistry Development (2004): Solaris V4.67, ACD/Labs.
155. Ahel, M., Molnar, E., Ibric, S. und Giger, W. (2000): Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers. *Wat. Sci. Tech.* 42(7-8, *Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants (Ecohazard 99)*): 15 - 22.
156. Bester, K., Theobald, N. und Schröder, H. F. (2001): Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. *Chemosphere* 45(6 - 7): 817 - 826.
157. Blackburn, M. A., Kirby, S. J. und Waldock, M. J. (1999): Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 38(2): 109 - 118.
158. Fauser, P., Vikelsoe, J., Sorensen, P. B. und Carlsen, L. (2003): Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant-fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Res.* 37(6): 1288 - 1295.
159. Gangl, M., Sattelberger, R., Scharf, S. und Kreuzinger, N. (2001): Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen. Monographien, Umweltbundesamt Wien: 76.

160. Heemken, O. P., Reincke, H., Stachel, B. und Theobald, N. (2000): Xenoestrogens in Suspended Particulate Matter (SPM) from the Elbe and its Tributaries, Bundesanstalt für Gewässerkunde. 22(Sedimentbewertung in europäischen Flussgebieten): 124 - 134.
161. Jeannot, R., Sabik, H., Sauvard, E., Dagnac, T. und Dohrendorf, K. (2002): Determination of alkylphenols, bisphenol A, steroids and sterols in surface and waste water samples using gas chromatography with mass spectrometry (GC/MS and GC/MS/MS). *EnviroAnalysis 2002*, Proceedings of the Biennial International Conference on Monitoring and Measurement of the Environment, 4th, Toronto, ON, Canada, *EnviroAnalysis 2002 Conference Secretariat*, Ottawa, Ont. 189 - 196.
162. Jobst, H. (1998): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen. Teil II: Hat die Belastung mit Pentachlorphenol und Nonylphenolen abgenommen? *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26(6): 344 - 348.
163. Körner, W., Bolz, U., Sussmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V. und Hagenmaier, H. (2000): Input/output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 40(9 - 11): 1131- 1142.
164. Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O.-P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G. und Theobald, N. (2003): Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries. *Environmental Pollution* 124(3): 497 - 507.
165. Weltin, D. und Bilitewski, B. (2000): Mobility of endocrine active substances in waste treatment sludge. *Wiss. Z. Tech. Univ. Dresden* 49(6): 61 - 65.
166. Bolz, U., Körner, W. und Hagenmaier, H. (2000): Development and validation of a GC/MS method for determination of phenolic xenoestrogens in aquatic samples. *Chemosphere* 40: 929 - 935.
167. Bolz, U., Hagenmaier, H. und Körner, W. (2001): Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environmental Pollution* 115(2): 291 - 301.
168. (2004): Bundeskabinett verbietet Einsatz von Nonylphenolen und Nonylphenoethoxylaten. *Vom Wasser* 102(1): 6.
169. Ying, G.-G., Kookana, R. S. und Dillon, P. (2003): Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. *Wat. Res.* 37(15): 3785 - 3791.
170. Brauch, H.-J., Lucas, M. und Sacher, F. (2001): Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Karlsruhe, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
171. Di Corcia, A., Saperi, R. und Marcomoni, A. (1994): Monitoring aromatic surfactant and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography. *Environ. Sci. Technol.* 28: 850 - 858.
172. Rudel, R. A., Melly, S. J., Geno, P. W., Sun, G. und Brody, J. G. (1998): Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 32: 861 - 868.
173. Ternes, T. A., Stumpf, M., Schuppert, B. und Haberer, K. (1998): Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river water. *Vom Wasser* 90: 295 - 309.
174. Bolz, U., Hagenmaier, H. und Körner, W. (2001): Input/output balance of phenolic xenoestrogens in sewage treatment plants (STPs). SETAC Europe 11th Annual Meeting, Madrid, Spanien.
175. Porter, A. und Hayden, N. (2001): Processes affecting the fate of nonylphenol during wastewater treatment. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis, National groundwater association.
176. Kroiß, H., Strenn, B., Clara, M. und Kreuzinger, N. (2003): VALIUM - Verhalten von bestimmten Arzneimittelrückständen, Industrie- und Umweltchemikalien in Membranbioreaktoren. Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien: 1 - 61.
177. Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G. C., Waldock, M. und Sumpter, J. P. (1998): Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environ. Sci. Technol.* 32(11): 1559 - 1565.
178. Bringmann, G. und Kühn, R. (1982): Ergebnisse der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen *Daphnia magna* in einem weiterentwickelten standardisierten Testverfahren. *Z. Wasser-Abwasser-Forsch.* 15: 1 - 6.
179. Holcombe, G. W. und al., e. (1984): The acute toxicity of selected substituted phenols, benzenes, benzoic acid esters to *fathead minnows*. *Environmental Pollution*, Ser. A 35: 367 - 381.
180. (2002): Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln - i.d.F. vom 11. Dezember 1998 (BGBl. I S. 3586; ber. 1999 S. 1666; ber. 2002 S. 2076).
181. BPI (1999): Pharma Daten '99. Frankfurt am Main, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie e.V.

182. BPI (2000): Pharma Daten 2000. Frankfurt am Main, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie e.V.
183. BPI (2001): Pharma Daten 2001. Frankfurt am Main, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie e.V.
184. BPI (2002): Pharma Daten 2002. Frankfurt am Main, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie e.V.
185. BPI (2003): Pharma Daten 2003. Frankfurt am Main, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie e.V.
186. Schwabe, U. und Paffrath, D. (1998): Arzneiverordnungsreport '98 Aktuelle Daten, Kosten, Trends und Kommentare. Berlin, Springer-Verlag.
187. Schwabe, U. und Paffrath, D. (2000): Arzneiverordnungsreport '00 Aktuelle Daten, Kosten, Trends und Kommentare. Berlin, Springer-Verlag.
188. Abbas, B. und Kratz, W. (2001): Erhebung von Arzneimittelwirkstoffen im Land Brandenburg, Landesumweltamt Brandenburg (Berichte aus der Arbeit 2000 / Jahresbericht des Landesumweltamtes Brandenburg.): 127 - 131.
189. IMS (2000): Intercontinental Marketing Services Health: Index of Drug Chemicals Germany 1996 - 1999. Frankfurt/Main, IMS Health GmbH & Co. OHG.
190. Umweltbundesamt (2003): Mengenermittlung und Systematisierung von Arzneimittelwirkstoffen im Rahmen der Umweltprüfung von Human- und Tierarzneimitteln gemäß § 28 AMG. Berlin, Umweltbundesamt.
191. Mutschler, E. (1991): Arzneimittelwirkungen, Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH.
192. (1994): Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27. September 1994 (BGBl. I 1994 S. 2705; 1996 S. 1354; ber. 1998 S. 509, 1485, 2455).
193. (1991): EU-Richtlinie 91/689/EWG vom 12.07.1991.
194. TA-Siedlungsabfall, Kapitel 5.2.1.5.
195. Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2004): Hinweise zur Entsorgung von Medikamenten. Augsburg, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz Abt. Abfallwirtschaft, Altlasten und Bodenschutz.
196. Bronder, E. und Klimpel, A. (1992): Der Rücklauf unverbrauchter Arzneimittel. Pharm. Ztg. 137: 554 - 556.
197. AOK Essen (1993): Arzneimittel im Müll. Manuskript, Essen.
198. Zimmer, A., Gräser, U., Wakolbinger, A. und Kreuter, J. (1999): Rücklauf von Altarzneimitteln in hessischen Apotheken. Pharmazeutische Zeitung 3: 23 - 29.
199. Schneider, C. (2000): Arzneimittel auf Deponien und in Deponiesickerwässern - Statistische Erhebung und Identifikation mittels GC/MS/MS -. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: 98.
200. Schneider, C., Möhle, E., Stenz, G., Krauß, P. und Metzger, J. W. (2001): Arzneimittel in Siedlungsabfällen und in Deponiesickerwässern. Müll und Abfall 6: 362 - 369.
201. Ternes, T., Hirsch, R., Stumpf, M., Eggert, T., Schuppert, B. und Haberer, K. (1999): Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt. Abschlussbericht BMBF Forschungsvorhaben 02WU9567/3, ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH: 234.
202. Seel, P. (1998): Arzneimittel in Gewässern - neue Umweltchemikalien. Arzneimittel in Gewässern - Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?, Wiesbaden, Hessische Landesanstalt für Umweltschutz. 1 - 10.
203. Ayscough, N. J., Fawell, J., Franklin, G. und Young, W. (2000): Review of Human Pharmaceuticals in the Environment, Environment Agency U.K.
204. Ternes, T. A. (1998): Arzneimittelrückstände in Gewässern und Kläranlagen. Arzneimittel in Gewässern - Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?, Wiesbaden, Hessische Landesanstalt für Umweltschutz. 21 - 28.
205. Rohweder, U. (2003): Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Hamburg, Herausgeber: Freie und Hansestadt Hamburg Behörde für Umwelt und Gesundheit.: 173.
206. Umweltbehörde Hamburg; Amt für Umweltschutz (1999): Arzneimittel in der Umwelt - Konzept für ein Untersuchungsprogramm. Hamburg, Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC).
207. Stumpf, M., Ternes, T. A., Haberer, K., Seel, P. und Baumann, W. (1996): Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. Vom Wasser 86: 291 - 303.
208. Sacher, F., Lochow, E., Bethmann, D. und Brauch, H.-J. (1998): Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächenwässern. Vom Wasser 90: 233 - 243.

209. Gans, O., Sattelberger, R. und Lorbeer, G. (2002): Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen., Wiener Berichte. 201: 29.
210. Sacher, F. (2002): Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Grund- und Oberflächenwässern in Baden-Württemberg., Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. 168(Pharmaka und Hormone in der Aquatischen Umwelt–eine Bedrohung?): 59 - 69.
211. Schneider, C. und Metzger, J. W. (2001): Evaluation of the potential hazard of a German river using a combination of chemical as well as biological methods: III. Analysis of pharmaceuticals. SETAC Europe 11th Annual Meeting, Madrid, Spanien.
212. Ternes, T. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32: 3245 - 3260.
213. Ternes, T. A. (2001): Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. ACS Symposium Series 791(*Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment*): 39 - 54.
214. Stumpf, M., Ternes, T., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V. und Baumann, W. (1999): Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment* 225(1 - 2): 135 - 141.
215. Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K. und Stan, H. J. (1997): Vorkommen und Bestimmung von Arzneimittelrückständen im Berliner Oberflächen- und Grundwasser. Fachgruppe Wasserchemie Jahrestagung, Lindau. 103 - 106.
216. Ternes, T. A., Schuppert, B., Hirsch, R., Stumpf, M. und Heberer, K. (1997): Vorkommen von Pharmaka und Antiseptika in der aquatischen Umwelt. Fachgruppe Wasserchemie Jahrestagung, Lindau. 98 - 102.
217. Stan, H.-J., Heberer, T. und Linkerhägner, M. (1994): Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System - Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser? -. *Vom Wasser* 83: 57 - 68.
218. Hetzenauer, H. (1998): Arzneimittel-Rückstände im Bodensee-Obersee, Argen und Schussen. Langenargen, Institut für Seenforschung.
219. Möhle, E., Horvath, S., Merz, W. und Metzger, J. W. (1999): Bestimmung von schwer abbaubaren organischen Verbindungen - Identifizierung von Arzneimittelrückständen. *Vom Wasser* 92: 207 - 223.
220. Metcalfe, C., König, B., Ternes, T. und Hirsch, R. (2000): Drugs in sewage treatment plant effluents in Canada. American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA.
221. Metcalfe, C. D., König, B. G., Bennie, D. T., Servos, M., Ternes, T. A. und Hirsch, R. (2003): Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(12): 2872 - 2880.
222. Metcalfe, C. D., Miao, X.-s., König, B. G. und Struger, J. (2003): Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(12): 2881 - 2889.
223. Öllers, S., Singer, H. P., Fässler, P. und Müller, S. R. (2001): Simultaneous quantification of neutral and acidic pharmaceuticals and pesticides at the low-ng/L level in surface and waste water. *Journal of Chromatography A* 911(2): 225 - 234.
224. Jux, U., Baginski, R. M., Arnold, H.-G., Krönke, M. und Seng, P. N. (2002): Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tap water from Cologne (Germany) and surroundings. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 205(5): 393 - 398.
225. Möhle, E., Kempter, C., Kern, A. und Metzger, J. W. (1999): Untersuchungen zum Abbau von Pharmaka in kommunalen Kläranlagen mit HPLC-Electrospray-Massenspektrometrie. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 27(6): 430 - 436.
226. Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K. und Schecker, J. (1996): Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by two-step solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 726(1 - 2): 179 - 184.
227. Halling-Sorensen, B., Nielsen, N. S., Lanzky, P. F., Ingersiev, F., Holten-Lützhof, H. C. und Jorgensen, S. E. (1998): Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment - A Review. *Chemosphere* 36(2): 357 - 393.
228. Knepper, T. P. (2001): Das Insektenrepellent Diethyltoluolamid (DEET): Von der Erkennung eines prioritären Stoffes bis hin zur Vermeidung. GDCh Jahrestagung 2001, Fachgruppe Wasserchemie, Bad Wildungen. 158 - 161.
229. Andreozzi, R., Marotta, R. und Paxeus, N. (2003): Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50(10): 1319 - 1330.
230. Heberer, T. (2002): Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131(1 - 2): 5 - 17.

231. Berthold, G., Seel, P., Rückert, H., Toussaint, B. und Ternes, T. (1998): Beeinflussung des Grundwassers durch arzneimittelbelastete oberirdische Gewässer. Arzneimittel in Gewässern - Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?, Wiesbaden, Hessische Landesanstalt für Umweltschutz. 37 - 52.
232. Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C. und Giger, W. (2003): Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *Environ. Sci. Technol.* 37(15): 3243 - 3249.
233. Hamscher, G., Sczesny, S., Höper, H. und Nau, H. (2002): Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 74(7): 1509 - 1518.
234. Hamscher, G., Sczesny, S., Hoper, H., Pawelzick, H. und Nau, H. (2002): Tetracyclines as persistent organic environmental contaminants in agricultural-use surfaces, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. 168(Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt - eine Bedrohung?): 51 - 57.
235. Bouwer, H. (2000): Concerns about pharmaceuticals in water reuse and animal waste. American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA.
236. Heberer, T., Dünnbier, U., Reilich, C. und Stan, H. J. (1997): Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius Environ. Bull.* 6: 438 - 443.
237. Heberer, T. und Stan, H.-J. (1997): Determination of clofibric acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 67: 113 - 124.
238. Schmidt, R. und Brockmeyer, R. (2002): Vorkommen und Verhalten von Expektorantien, Analgetika, Xylometazolin und deren Metaboliten in Gewässern und bei der Uferfiltration. *Vom Wasser* 98: 37 - 54.
239. Ziegler, D., Hartig, C., Wischnack, S. und Jekel, M. (2001): Behaviour of Dissolved Organic Compounds and Pharmaceuticals During Lake Bank Filtration in Berlin. Proceedings of the International Riverbank Filtration Conference, Amsterdam, Niederlande, Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet.
240. Engeln, H. (2001): Die Apotheke im Untergrund. *Greenpeace Magazin* 5: 10 - 13.
241. Krauß, P. (1999): Untersuchungsbericht im Rahmen des Projektes LIFE 96ENV/D10 "Reduction and utilization of hospital waste, especially toxic and dangerous waste (emphasis on infectious and laboratory waste)".
242. Stan, H.-J., Heberer, T., Linkerhägner, M. (1992): Identifizierung von 2-(4-Chlorphenoxy)-2-methyl-propionsäure im Grundwasser mittels Kapillar-Gaschromatographie mit Atomemissionsdetektion und Massenspektrometrie. *Vom Wasser* 79: 75 - 88.
243. Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K. und Stan, H.-J. (1998): Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: Drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and groundwater. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 26(5): 272 - 278.
244. Holm, J. V., Rügge, K., Bjerg, P. L. und Christensen, T. H. (1995): Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environ. Sci. Technol.* 29 (5): 1415 - 1420.
245. Ahel, M. und Jelicic, I. (2000): Occurrence of phenazone analgesics in landfill-leachate polluted groundwater. American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA.
246. Ahel, M. und Jelicic, I. (2001): Phenazone analgesics in soil and groundwater below a municipal solid waste landfill. *ACS Symposium Series 791(Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment)*: 100 - 115.
247. Eckel, W. P., Ross, B. und Isensee, R. K. (1993): Pentobarbital found in ground water. *Ground water* 31: 801 - 804.
248. Al-Ahmad, A., Kümmerer, K. und al., e. (1997): Biodegradation and toxicity of the antineoplastics mitoxantron hydrochloride and treosulfane in the closed bottle test. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 58(5): 704 - 711.
249. Kümmerer, K. und Al-Ahmad, A. (1997): Biodegradability of the anti-tumour agents 5-fluorouracil, cytarabine, and gemcitabine: Impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluent. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 25(4): 166 - 172.
250. Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. und Mersch-Sundermann, V. (2000): Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere* 40(7): 701 - 710.
251. Buser, H.-R., Müller, M. D. und Theobald, N. (1998): Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32: 188 - 192.

252. Heberer, T. und Stan, H.-J. (1998): Arzneimittelrückstände im aquatischen System. *Wasser & Boden* 4: 20- 24.
253. Heberer, T., Fuhrmann, B. und These, A. (1999): Vorkommen von pharmazeutischen Rückständen im Abwasser, Oberflächenwasser und Grundwasser von Berlin und Athen. *Umweltchemie und Ökotoxikologie*, Jena.
254. Hirsch, R., Ternes, T. A., Heberer, K. und Kratz, K.-L. (1996): Nachweis von Betablockern und Bronchospasmolytika in der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 87: 263 - 274.
255. Hirsch, R., Ternes, T. A., Heberer, K., Mehlich, A. und Ballwanz, F. (1998): Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 815: 213 - 223.
256. Jekel, M. und Wischnack, S. (2000): Herkunft und Verhalten iodorganischer Verbindungen im Wasserkreislauf, Schriftenreihe des Interdisziplinären Forschungsverbundes Wasserforschung e.V. 6(Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen): 61 - 69.
257. Jorgensen, S. E. und Halling-Sorensen, B. (2000): Drugs in the environment. *Chemosphere* 40(7): 691 - 699.
258. Kümmerer, K., Erbe, T. und Daschner, F. (1998): Eintrag von Antibiotika aus der Humanmedizin in die aquatische Umwelt. GDCH Wasserfachtagung, Lübeck.
259. Mersmann, P., Scheytt, T. und Heberer, T. (2002): Säulenversuche zum Transportverhalten von Arzneimittelwirkstoffen in der wassergesättigten Zone. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 30(5 - 6): 275 - 284.
260. Preuß, G., Willme, U., Ziemann, E. und Zullei-Seibert, N. (2000): Verhalten ausgewählter Arzneimittel bei der künstlichen Grundwasseranreicherung - Untersuchungen an Modellfiltersystemen. Jahrestagung Wasserchemie, Weimar. 427 - 431.
261. Putschew, A., Schittko, S. und Jekel, M. (2001): Quantification of triiodinated benzene derivatives and x-ray contrast media in water samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 930(1 - 2): 127 - 134.
262. Scheytt, T., Grams, S. und Fell, H. (1998): Vorkommen und Verhalten eines Arzneimittels (Clofibrinsäure) im Grundwasser. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 3(2): 67 - 72.
263. Stumpf, M., Ternes, T. A., Heberer, K. und Baumann, W. (1998): Isolierung von Ibuprofen-Metaboliten und deren Bedeutung als Kontaminanten der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 91: 291 - 303.
264. Richardson, M. L. und Bowron, J. M. (1985): The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* 37(1): 1 - 12.
265. Hignite, C. und Azarnoff, D.-L. (1977): Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences* 20(2): 337 - 342.
266. Garrison, A. W., Pope, J. D. und Alten, F. R. (1976): GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewater. In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in water*.
267. Aherne, G. W., Hardcastle, A. und Nield, A. H. (1990): Cytotoxic drugs and the aquatic environment: estimation of bleomycin in river and water samples. *J Pharm Pharmacol* 42(10): 741 - 742.
268. Bratton, K. D., Lillquist, A. S., Williams, T. D. und Lunte, C. E. (2003): The determination and quantification of human pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *ACS Symposium Series 850(Liquid Chromatography/Mass Spectrometry, MS/MS and Time of Flight MS)*: 188 - 206.
269. Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B. und Sacher, F. (2001): Removal of drug residues during drinking water treatment. *World Water Congress*, Berlin, Deutschland.
270. Buchberger, W. (2002): Drugs in Austrian surface waters, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*. 168(Pharmaka und Hormone in der Aquatischen Umwelt--eine Bedrohung?): 71 - 81.
271. Buser, H.-R., Poiger, T. und Müller, M. D. (1998): Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environ. Sci. Technol.* 32(22): 3449 - 3456.
272. Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R. und Fanelli, R. (2003): Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. *Environ. Sci. Technol.* 37(7): 1241 - 1248.
273. Farre, M., Ferrer, I., Ginebreda, A., Figueras, M., Olivella, L., Tirapu, L., Vilanova, M. und Barcelo, D. (2001): Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *Journal of Chromatography A* 938(1 - 2): 187 - 197.

274. Gans, O., Scharf, S., Sattelberger, R. und Lorbeer, G. (2002): Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt - analytische Ergebnisse und Übersicht, Wiener Berichte. 178(Arzneimittel in der aquatischen Umwelt): 51 - 69.
275. Heberer, T., Reddersen, K. und Mechlinski, A. (2002): From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Wat. Sci. Tech.* 46(3, *2nd World Water Congress: Environmental Monitoring, Contaminants and Pathogens, 2001*): 81 - 88.
276. Diaz-Cruz, M. S., Lopez De Alda, M. J. und Barcelo, D. (2003): Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC, Trends in Analytical Chemistry* 22(6): 340 - 351.
277. Samuelsen, O. B. (1989): Degradation of Oxytetracycline in seawater at two different temperatures and light intensities and the persistence of Oxytetracycline in the sediment from a fish farm. *Aquaculture* 83(1 - 2): 7 - 16.
278. Ternes, T. A. und Hirsch, R. (2000): Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34(13): 2741 - 2748.
279. Wiegel, S., Harms, H., Stachel, B., Brockmeyer, R., Schmidt, R., Udseth, H. R., Aulinger, A., von Tümpling, W. und Reincke, H. (2003): Arzneistoffe in Elbe und Saale. Hamburg, Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe.
280. Gabriel, S., Hüther-Windbiel, U., Leclerc, N., Mallat, E., Metzinger, M., Sacher, F., Stretz, A., Wenz, M. und Brauch, H.-J. (2002): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt - Teilprojekt: Vorkommen von Pharmaka und Hormonen in Grund-, Oberflächenwässern und Böden in Baden-Württemberg - Abschlussbericht, DVGW-Technologiezentrum Wasser: 204.
281. Poiger, T., Buser, H.-R. und Muller, M. D. (2001): Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environ. Toxicol. Chem.* 20(2): 256 - 263.
282. Tixier, C., Singer, H. P., Oellers, S. und Müller, S. R. (2003): Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environ. Sci. Technol.* 37(6): 1061 - 1068.
283. Roßknecht, H., Hetzenauer, H. und Ternes, T. A. (2001): Arzneimittel im Bodensee? *Nachrichten aus der Chemie* 49: 145 - 149.
284. Roßknecht und Hetzenauer, H. (2000): Zum Vorkommen von Arzneimittel-Rückständen im Bodensee-Obersee und in einigen baden-württembergischen Bodensee-Zuflüssen. Bd. 1, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Institut für Seenforschung.
285. Hirsch, R., Ternes, T. A., Haberer, K. und Kratz, K. L. (1999): Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 225(1 - 2): 109 - 118.
286. Bowman, J. C., Zhou, J. L. und Readman, J. W. (2002): Sediment-water interactions of natural oestrogens under estuarine conditions. *Marine Chemistry* 77(4): 263 - 276.
287. Scheytt, T., Mersmann, P. und Heberer, T. (2001): Natural attenuation of pharmaceuticals. 2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis. 253 - 259.
288. Scheytt, T., Grams, S., Rejman-Rasinski, E., Heberer, T. und Stan, H.-J. (2001): Pharmaceuticals in groundwater: clofibric acid beneath sewage farms south of Berlin, Germany. *ACS Symposium Series 791(Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment)*: 84 - 99.
289. Drillia, P., Stamatielou, K. und Lyberatos, G. (2003): The fate of pharmaceuticals on soil. ENVIRPHARMA, European Conference on Human and Veterinary Pharmaceuticals in the Environment, Lyon. 28.
290. Kreuzig, R., Kullmer, C., Matthies, B., Höltge, S. und Dieckmann, H. (2003): Fate and behavior of pharmaceutical residues in soils. *Fresenius Environmental Bulletin* 12(6): 550 - 558.
291. MacKay, A. A., Figueroa, R. A., Leonard, A. und Seremet, D. E. (2003): Antibiotic sorption to soils: Consideration of multiple physico-chemical mechanisms. Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry 43(2): 1102 - 1104.
292. Thiele-Bruhn, S. (2003): Pharmazeutische Antibiotika in Böden - ein Überblick. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 166(2): 145 - 167.
293. Thiele-Bruhn, S., Peters, D., Halling-Soerensen, B. und Leinweber, P. (2003): Photodegradation and Ageing of Antibiotic Pharmaceuticals on Soil Surfaces. ENVIRPHARMA, European Conference on Human and Veterinary Pharmaceuticals in the Environment, Lyon.
294. Jjemba, P. K. (2002): The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land: a review. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 93(1 - 3): 267 - 278.
295. Ternes, T. (2000): Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment - an overview. American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA.

296. Ternes, T. A., Hirsch, R., Müller, J. und Haberer, K. (1998): Methods for the determination of neutral drugs as well as betablockers and β_2 -sympathomimetics in aqueous matrices using GC/MS and LC/MS/MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 362: 329 - 340.
297. Clara, M., Strenn, B. und Kreuzinger, N. (2002): Verhalten ausgewählter Pharmazeutika in der Abwasserreinigung, *Wiener Berichte. 178(Arzneimittel in der aquatischen Umwelt)*: 113 - 138.
298. McArdell, C. S., Molnar, E., Suter, M. J.-F. und Giger, W. (2003): Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 37(24): 5479 - 5486.
299. Soulet, B., Tauxe, A. und Tarradellas, J. (2002): Analysis of acidic drugs in Swiss wastewaters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82(10): 659 - 667.
300. Jelacic, I. und Ahel, M. (2003): Occurrence of Phenazone Analgesics and Caffeine in Croatian Municipal Wastewaters. *Fresenius Environmental Bulletin* 12(1): 46 - 50.
301. Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K. und Hartmann, A. (1997): Biological degradation of cyclophosphamide and its occurrence in sewage water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 36(2): 174 - 179.
302. Steger-Hartmann T., Kuemmerer K. und J., S. (1996): Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by two-step solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 726(1-2): 179 - 184.
303. Kümmerer, K., Steger-Hartmann, T., Baranyai, A. und Buerhaus, I. (1996): Examination of the biodegradation of the antineoplastics cyclophosphamide and ifosfamide with the closed bottle test (OECD 301D). *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin* 198(3): 215 - 225.
304. Steger-Hartmann, T., Länge, R., Schweinfurth, H., M., T. und Rehmann, I. (2001): Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultravist), a widely used iodinated X-ray contrast medium. *Wat. Res.* 36(1): 266 - 274.
305. Steger-Hartmann, T., Länge, R. und Schweinfurth, H. (1998): Umweltverhalten und öko-toxikologische Bewertung von iodhaltigen Röntgenkontrastmitteln. *Vom Wasser* 91: 185 - 194.
306. Kalsch, W. (1999): Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. *The Science of the Total Environment* 225(1 - 2): 143 - 153.
307. Alder, A. C., Golet, E., Ibric, S. und Giger, W. (2000): Fate of fluoroquinolone antibiotics during municipal wastewater treatment. *American Chemical Society National Meeting, San Francisco, CA.*
308. Alder, A. C., McArdell, C. S., Golet, E. M., Ibric, S., Molnar, E., Nipales, N. S. und Giger, W. (2001): Occurrence and fate of fluoroquinolone, macrolide, and sulfonamide antibiotics during wastewater treatment and in ambient waters in Switzerland. *ACS Symposium Series 791(Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment)*: 56 - 69.
309. Giger, W., Alder, A. C., Golet, E. M., Kohler, H.-P. E., McArdell, C. S., Molnar, E., Siegrist, H. und Suter, M. J.-F. (2003): Occurrence and Fate of Antibiotics as Trace Contaminants in Wastewaters, Sewage Sludges, and Surface Waters. *Chimia* 57(1 - 2): 485 - 491.
310. Golet, E. M., Alder, A. C. und Giger, W. (2002): Environmental Exposure and Risk Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Wastewater and River Water of the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 36(17): 3645 - 3651.
311. Golet, E. M., Alder, A. C., Hartmann, A., Ternes, T. A. und Giger, W. (2001): Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Anal. Chem.* 73(15): 3632 - 3638.
312. Huang, C.-H., Smeby, K. L. und Renew, J. E. (2002): Occurrence and behavior of fluoroquinolone and sulfonamide antibacterial agents during municipal wastewater treatment. *Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry* 42(1): 617 - 622.
313. Sedlak, D. L. und Pinkston, K. E. (2001): Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. *Water Resources Update*: 56 - 64.
314. Clara, M., Strenn, B., Gans, O. und Kreuzinger, N. (2003): The elimination of selected pharmaceuticals in wastewater treatment - lab scale experiments with different sludge retention times. *Progress in Water Resources 8(Water Resources Management II)*: 227 - 236.
315. Drewes, J. E., Heberer, T. und Reddersen, K. (2001): Removal of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment, advanced membrane treatment and soil-aquifer treatment. *2nd International Conference on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Minneapolis.* 268 - 279.
316. Drewes, J. E., Heberer, T. und Reddersen, K. (2002): Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. *Wat. Sci. Tech.* 46(3, *2nd World Water Congress: Environmental Monitoring, Contaminants and Pathogens, 2001*): 73 - 80.
317. Drewes, J. E., Heberer, T. und Reddersen, K. (2001): Fate of Pharmaceuticals during Indirect Potable Reuse. *World Water Congress, Berlin, Deutschland.*

318. Hartig, C., Ernst, M. und Jekel, M. (2001): Membrane filtration of two sulphonamides in tertiary effluents and subsequent adsorption on activated carbon. *Wat. Res.* 35(16): 3998 - 4003.
319. Sacher, F., Haist-Gulde, B. und Brauch, H.-J. (1999): Untersuchungen zur Adsorbierbarkeit ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe und Metabolite an Aktivkohle. *Jahrestagung Wasserchemie, Regensburg.* 398 - 401.
320. Sacher, F., Karrenbrock, F., Knepper, T. P. und Lindner, K. (2001): Adsorption studies of organic compounds for the assessment of their relevancy for drinking water production. *Vom Wasser* 96: 173 - 191.
321. Drews, A., Klahm, T., Saygili, M., Müller, H. und Kraume, M. (2001): A two-stage NF process for cleaning of CIP waters from X-ray contrast media production. IWA, World Water Congress, Berlin.
322. Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. und Teiser, B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Wat. Res.* 37(8): 1976 - 1982.
323. Sprehe, M., Geißen, S.-U. und Vogelpohl, A. (2001): Photochemical oxidation of iodized X-ray contrast media (XRC) in hospital wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 44(5): 317 - 323.
324. Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. und Pollio, A. (2001): Carbamazepine in water: persistence in the environment, toxicity towards algae and ozonation treatment. IWA, World Water Congress, Berlin.
325. Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. und Pollio, A. (2002): Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algae toxicity. *Wat. Res.* 36(11): 2869 - 2877.
326. Bozzi, A., Lopez, A., Mascolo, G. und Tiravanti, G. (2001): Pharmaceuticals Degradation by UV and UV/H₂O₂ treatments. IWA, World Water Congress, Berlin.
327. Breidenich, N. (2003): Drugs in leachates, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft.* 173(Organische Spurenstoffe im Wasser: Kleine Konzentrationen--Grosse Wirkung?): 25 - 35.
328. Schneider, C., Möhle, E., Stenz, G., Krauss, P. und Metzger, J. W. (2001): Occurrence of drugs in landfill waters. 10th Symposium on Handling of Environmental and Biological Samples in Chromatography, Mainz, Deutschland.
329. Schneider, C., Möhle, E., Stenz, G., Krauss, P. und Metzger, J. W. (2001): Arzneimittel in Siedlungsabfällen und in Deponiesickerwässern. GDCh Jahrestagung 2001, Fachgruppe Wasserchemie, Bad Wildungen. 191 - 197.
330. Schneider, C., Moehle, E., Stenz, G., Krauss, P. und Metzger, J. W. (2001): Drugs in municipal wastes and in landfill leachates. *Müll und Abfall* 33(6): 362 - 369.
331. Schneider, C., Braun, M. und Metzger, J. W. (2002): Investigation of selected drugs in landfill waters. SETAC Europe 12th Annual Meeting, Wien, Österreich.
332. EMEA (2003): EMEA, Note for guidance on environmental risk assessment of medicinal products of human use. London, UK: European Agency for the Evaluation of Medicinal Products. Rapport no. CPMP/SWP/4447/00/draft.
333. Landesumweltamt Brandenburg Potsdam (2002): Oekotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. Studien und Tagungsberichte.
334. Gartiser, S., Stiene, G., Hartmann, A. und Zipperle, J. (1999): Umweltverträgliche Desinfektionsmittel in Krankenhausabwässern. Freiburg, Hydrotox GmbH im Auftrag des Umweltbundesamtes.
335. Bayer AG (2001): Sicherheitsdatenblatt Ciprofloxacin-Hydrochlorid.
336. Cleuvers, M. (2003): Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* 142(3): 185 - 194.
337. Heinrichs, G. und Cleuvers, M. (2003): Mischungstoxizität ausgewählter Pharmaka im Daphnien-Reproduktionstest. 8. Jahrestagung der SETAC-GLB, New Blood in Ecotoxicology, Heidelberg.
338. Cleuvers, M. (2003): Aquatische Ökotoxizität von Antiphlogistika und beta-Rezeptorenblockern gegenüber Daphnien, Algen und Lemnaceen unter Berücksichtigung der Mischunstoxizität. 8. Jahrestagung der SETAC-GLB, New Blood in Ecotoxicology, Heidelberg.
339. Ferrari, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A. und Garric, J. (2003): Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55(3): 359 - 370.
340. Knörzer, B., Köster, C., Pfluger, P., Prietz, A., Wasserrab, B. und Dietrich, D. R. (2000): Developmental toxicity and potential endocrine effects of two pharmaceuticals, carbamazepine and diclofenac. Third SETAC World Congress, Brighton, U. K. 134.
341. Pfluger, P., Wasserrab, B., Koster, C., Knörzer, B. und Dietrich, D. R. (2000): Untersuchungen zur aquatischen Toxizität und zur endokrinen Aktivität von Carbamazepin. Konstanz, EUREGIO Ökotoxikologie Service Labor, Universität Konstanz: 34.
342. Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H. und Negele, R. D. (2004): Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquat. Toxicol.* 68: 141 - 150.

343. Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H.-R. und Schwaiger, J. (2004): Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 68: 151 - 166.
344. Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani, M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. und Khan, A. A. (2004): Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427: 630 - 633.
345. Latusseck, R. H. (2004): Die Totengräber sterben aus. *Welt am Sonntag*, 1. Februar 2004.
346. Simon, M., Lukow, T. und Hund-Rinke, K. (2003): Auswirkungen von Tetracyclin auf Bodenorganismen (Funktion, Diversität, Resistenzen). 8. Jahrestagung der SETAC-GLB, New Blood in Ecotoxicology, Heidelberg.
347. Klein, W. und Hund-Rinke, K. (2004): Sorption an Klärschlamm - Risiko im Kreislauf? Bremer Kolloquium, Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik: Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern. Vorkommen - Gefährdungspotential - Techniken zur Eliminierung, Bremen.
348. Kümmerer, K. (1998): Vorkommen von Arzneimitteln in der Umwelt - Was ist zu tun? Arzneimittel in Gewässern - Risiko für Mensch, Tier und Umwelt?, Wiesbaden, Hessische Landesanstalt für Umweltschutz. 97 - 104.
349. Asta Medica AG (2001): Sicherheitsdatenblatt Ifosamid Steril.
350. Asta Medica AG (2001): Sicherheitsdatenblatt Cyclophosphamid.
351. Bursch, W. (2002): Risikobewertung von Arzneimitteln in der aquatischen Umwelt, Wiener Berichte. 178(Arzneimittel in der aquatischen Umwelt): 71 - 82.
352. Janke, H. D. (2002): Umweltbiotechnik, Verlag Eugen Ulmer Stuttgart.
353. ATV-Handbuch (1997): Biologische und weitergehende Abwasserreinigung, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin.
354. ATV-DVWK (2002): Kläranlagen- und Kanalnachbarschaften Baden-Württemberg 2002. Stuttgart.
355. Aust, E. (2002): Abwasserbehandlung. Vorlesungsmanuskript, FH Nürnberg.
356. Krauth, K. (1995): Abwassertechnik I und II. Vorlesungsmanuskript, Universität Stuttgart.
357. Abwassertechnische Vereinigung e.V. (ATV) (1999): Abwasser II - Abwasserbehandlung. Vorlesungsmanuskript, Bauhaus-Universität Weimar.
358. Abwassertechnische Vereinigung (1997): Biologische und weitergehende Abwasserreinigung. Hennef.
359. Miao, X.-S., Koenig, B. G. und Metcalfe, C. D. (2002): Analysis of acidic drugs in the effluents of sewage treatment plants using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 952(1 - 2): 139 - 147.
360. Kümmerer, K. (2000): Abbau von Arzneimitteln in Testsystemen und Möglichkeiten zur Emissionsreduktion, Schriftenreihe des Interdisziplinären Forschungsverbundes Wasserforschung e. V. (Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen): 165 - 177.
361. Waggott, A. (1981): Trace organic substances in the River Lee. *Chem. Water Reuse* 2: 55 - 99.
362. Zuccato, E., Bagnati, R., Fioretti, F., Natangelo, M., Calamari, D. und Fanelli, R. (2001): Environmental loads and detection of pharmaceuticals in Italy. *Pharm. Environ.*, Springer-Verlag, Berlin, Germany. 19 - 27.
363. Hirsch, R., Ternes, T. A., Lindart, A., Haberer, K. und Wilken, R.-D. (2000): A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 366: 835 - 841.
364. DIN 32 645 (1994): Chemische Analytik: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag Berlin.
365. Roth, M. Lehr- und Forschungsklärwerk des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft. Broschüre, Universität Stuttgart: 15.
366. Rohweder, U. (2002): Arzneimittel in der Umwelt - Vorstellung eines bundesweit abgestimmten Messprogramms, Wiener Berichte. 178(Arzneimittel in der aquatischen Umwelt): 1 - 16.
367. Pfluger, P., O'Brien, E., Prietz, A., Spengler, P., Schneider, C., Wasserab, B., Heußner, A., Schmid, T., Knörzer, B., Metzger, J. W. und Dietrich, D. R. (2001): Entwicklung und Validierung von *in vitro* Prüfsystemen zum Nachweis von endokrin wirksamen Fremdstoffen: Chemisch-analytische Überprüfung und biologischer Nachweis von potentiell endokrin wirksamen Stoffen in Kläranlagenausläufen bzw. Vorflutern. BWPLUS-Bericht, Förderkennzeichen: PAÖ Ö-98004, Universität Konstanz.
368. Institut für Seenforschung (1997): Zur stofflichen Belastung baden-württembergischer Bodenseezuflüsse, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
369. Schneider, C., Kuch, B. und Metzger, J. W. (2003): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt. Abschlussbericht, Förderkennzeichen UVM ONr. 53-00.01, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft: 157.

370. (2000): Gütekarte der Fließgewässer Baden-Württemberg 2000. Stuttgart, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.
371. Triebkorn, R., Schramm, M., Pawert, M., Adam, S. und Müller, E. (1996): Validierung und Einsatz biologischer, chemischer und mathematischer Tests und Biomarkerstudien zur Bewertung kleiner Fließgewässer mit Umweltchemikalien. 1. Zwischenbericht, 1 - 15.
372. Klee, O. (1991): Angewandte Hydrobiologie: Trinkwasser - Abwasser - Gewässerschutz. Stuttgart; New York, Georg Thieme Verlag.
373. Schwarz, T. (2001): Nachweis von Antibiotika und Röntgenkontrastmitteln im Abwasser. Diplomarbeit, Universität Stuttgart: 90.
374. Baudezernat Albstadt (1999): Kläranlage Albstadt-Ebingen, WEKA-Verlagsgesellschaft, Mering.
375. Bellscheidt, B., Thier, H.-P. und Schleet, C. (2002): Verhalten von Geruchsstoffen während der Trinkwasseraufbereitung. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft (GDCh), Eichstätt.
376. (ZAV), Z. A. R. T. (2000): Jahresbericht. Dußlingen.
377. Hölter, C. (2002): Ökobase Umweltatlas, Clemens Hölter GmbH.
378. Kögel-Knabner, I. und Bäumler, R. Humifizierungsstatus und Stabilität der organischen Substanz im Deponiekörper. Freising-Weihenstephan, Lehrstuhl für Bodenkunde, Wissenschaftszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Department für Ökologie, TU München,: 114.
379. WEHRLE-WERK AG Hochleistungsverfahren zur weitestgehenden Abwasserreinigung. BIOMEMBRAT. Broschüre.
380. Haider, K. (1996): Biochemie des Bodens. Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag.
381. Schnauer, R. (1994): Charakterisierung von Deponiesickerwasser im Hinblick auf den Austrag verschiedener Schadstoffe, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. 127(
382. Schwabe, U. und Paffrath, D. (1998 bzw. 2000): Arzneiverordnungsreport 1998 bz. 2000.
383. Menzel, U. (1997): Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. 143(238.
384. Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G. und Pollio, A. (2002): Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36(11): 2869 - 2877.
385. Andreozzi, R., Raffaele, M. und Nicklas, P. (2003): Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50(10): 1319 - 1330.
386. Doll, T. E. und Frimmel, F. H. (2001): Photochemischer und photokatalytischer Abbau von Arzneimittelrückständen in Wasser. GDCh Jahrestagung 2001, Fachgruppe Wasserchemie, Bad Wildungen. 297 - 300.
387. Doll, T. E. und Frimmel, F. H. (2003): Fate of pharmaceuticals - photodegradation by simulated solar UV-light. *Chemosphere* 52(10): 1757 - 1769.
388. Doll, T. E. und Frimmel, F. H. (2003): Behavior of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol, iopromide in the environment - photochemical degradation by simulated solar UV light. *Vom Wasser* 100: 99 - 110.
389. Packer, J. L., Latch, D. E., McNeill, K. und Arnold, W. A. (2003): Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: naproxen, ibuprofen, diclofenac, and clofibric acid. Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry 43(1): 396 - 400.
390. Koutsouba, P., Dasenakis, M., Hiskia, A. und Tsiipi, D. (2001): Photochemical studies of the anti-inflammatory drug diclofenac in aqueous solutions. Proceedings of the International Conference on Environmental Science and Technology, 7th, Ermoupolis, Greece, University of the Aegean, Dep. of Environmental Studies, Lesvos, Greece. 234 - 241.
391. Roth, H. J. und Fenner, H. (1988): Arzneistoffe: Struktur - Bioreaktivität - Wirkungsbezogene Eigenschaften, Georg Thieme Verlag.
392. Reisch, J., Ekiz, N. und Guneri, T. (1986): Photodegradation of 4-isopropyl-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one (Propyphenazone). Part 49. Photo- and radiation chemical studies. *Pharmazie* 41(4): 287 - 288.
393. Canudas, N., Vargas, F. und Miranda, M. A. (1996): Photodegradation of bezafibrate in aqueous media. Studies of its in vitro phototoxicity. *Arzneim.-Forsch.* 46(7): 694 - 697.
394. Roy, J., Islam, M., Khan, A. H., Das, S. C., Akhteruzzaman, M., Deb, A. K. und Alam, A. H. M. (2001): Diclofenac sodium injection sterilized by autoclave and the occurrence of cyclic reaction producing a small amount of impurity. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 90(5): 541 - 544.
395. Encinas, S., Bosca, F. und Miranda, M. A. (1998): Photochemistry of 2,6-dichlorodiphenylamine and 1-chlorocarbazole, the photoactive chromophores of diclofenac, meclofenamic acid and their major photoproducts. *Photochemistry and Photobiology* 68(5): 640 - 645.
396. Larsen, C. und Bundgaard, H. (1980): Kinetics of the acid-catalyzed cyclization of diclofenac to an indolinone in aqueous solution. *Archiv for Pharmaci og Chemi, Scientific Edition* 8(3): 100 - 108.

-
397. West, R. J., Goodwin, P. A. und Klecka, G. M. (2001): Assessment of the Ready Biodegradability of Bisphenol A. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 67(1): 106 - 112.
398. Ike, M., Jin, C. S. und Fujita, M. (2000): Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment. *Wat. Sci. Tech.* 42(7 - 8): 31- 38.
399. Schlegel, H. G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. Stuttgart; New York, Georg Thieme Verlag.
400. Roth, M. (1982): Untersuchungen zur Mikrosiebung nach aerober biologischer Abwasserreinigung, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*. 75.

9 Anhang Ergebnistabellen

9.1 Befunde in Oberflächengewässern

9.1.1 Schussen

Tabelle 73: Arzneimittelkonzentrationen in der Schussen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 7 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	7	27	56	43	42
	Clofibrinsäure	5	< 10	24	15	15
	Diclofenac	7	41	137	86	85
	Ibuprofen	2	< 10	18	< 10	< 10
	Indometacin	7	15	19	17	18
	Ketoprofen	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Naproxen	3	< 10	16	10	< 10
	Piroxicam	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Valproinsäure	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	7	101	272	170	153
	Cyclophosphamid	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Diazepam	7	10	16	12	10
	Diethyltoluolamid	7	18	48	34	37
	Dihydrocodein	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Dimethylaminophenazon	7	18	19	18	19
	Ifosfamid	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Pentoxifyllin	6	< 10	35	25	33
	Phenazon	3	< 10	27	10	< 10
	Primidon	3	< 10	20	12	< 10
	Propyphenazon	7	21	27	24	24

9.1.2 Körsch

Tabelle 74: Arzneimittelkonzentrationen in der Körsch oberhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 8 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	8	58	477	125	73
	Clofibrinsäure	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Diclofenac	1	< 10	17	< 10	< 10
	Ibuprofen	5	< 10	44	17	17
	Indometacin	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Ketoprofen	8	15	17	16	16
	Naproxen	8	< 10	62	39	36
	Piroxicam	5	n. n.	115	55	63
	Valproinsäure	6	< 10	11	10	11
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	8	35	58	45	45
	Cyclophosphamid	2	< 10	42	11	< 10
	Diazepam	3	< 10	40	14	< 10
	Diethyltoluolamid	1	< 10	11	< 10	< 10
	Dihydrocodein	0	n. n.	< 10	< 10	< 10
	Dimethylaminophenazon	7	< 10	21	12	10
	Ifosfamid	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Pentoxifyllin	6	< 10	208	46	17
	Phenazon	8	16	63	29	23
	Primidon	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Propyphenazon	1	< 10	10	< 10	< 10	
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	8	10	29	15	12
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	1	< 10	11	< 10	< 10
	Propranolol	2	< 10	31	< 10	< 10
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Iomeprol	5	< 10	25	15	12
	Iopamidol	8	31	85	47	38
	Iopromid	8	24	128	68	58

Tabelle 75: Arzneimittelkonzentrationen in der Korsch unterhalb der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 8 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	8	342	1798	977	702
	Clofibrinsäure	8	20	346	162	127
	Diclofenac	8	127	1661	866	780
	Ibuprofen	6	< 10	137	54	17
	Indometacin	7	< 10	161	72	44
	Ketoprofen	8	52	612	248	147
	Naproxen	8	25	415	196	136
	Piroxicam	8	57	146	82	73
	Valproinsäure	4	< 10	19	11	10
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	8	185	1448	803	655
	Cyclophosphamid	2	< 10	10	< 10	< 10
	Diazepam	8	20	93	39	33
	Diethyltoluolamid	8	17	574	193	181
	Dihydrocodein	8	20	400	168	144
	Dimethylaminophenazon	8	14	120	38	21
	Ifosfamid	1	< 10	10	< 10	< 10
	Pentoxifyllin	8	36	619	149	75
	Phenazon	8	33	432	184	114
	Primidon	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Propyphenazon	8	30	307	147	117	
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	8	39	120	71	70
	Clenbuterol	0	< 10	11	< 10	< 10
	Metoprolol	8	22	172	108	109
	Propranolol	8	10	57	35	37
Methode 4: RKM – Röntgen-contrastmittel	Amidotrizoesäure	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Iomeprol	8	14	29	19	19
	Iopamidol	8	25	794	223	38
	Iopromid	8	29	100	60	59

9.1.3 Krähenbach

Tabelle 76: Arzneimittelkonzentrationen im Krähenbach

		Substanz	Konzentration [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel		Bezafibrat	72
		Clofibrinsäure	< 10
		Diclofenac	< 10
		Ibuprofen	60
		Indometacin	< 10
		Ketoprofen	16
		Naproxen	36
		Piroxicam	64
		Valproinsäure	17
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel		Carbamazepin	17
		Cyclophosphamid	< 10
		Diazepam	< 10
		Diethyltoluolamid	< 10
		Dihydrocodein	n. n.
		Dimethylaminophenazon	19
		Ifosfamid	< 10
		Pentoxifyllin	< 10
		Phenazon	31
		Primidon	n. n.
		Propyphenazon	10
Methode 3: BB – Betablocker		Atenolol	11
		Clenbuterol	< 10
		Metoprolol	< 10
		Propranolol	< 10
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel		Amidotrizoesäure	< 10
		Iomeprol	33
		Iopamidol	26
	Iopromid	74	

9.2 Befunde in Kläranlagen

9.2.1 Kläranlage Stuttgart-Möhringen

Tabelle 77: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 6 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	6	726	4829	2954	3526
	Clofibrinsäure	6	108	317	223	244
	Diclofenac	6	443	2265	1438	1595
	Ibuprofen	6	535	3349	2142	2355
	Indometacin	6	26	88	51	54
	Ketoprofen	6	29	163	98	102
	Naproxen	6	51	727	304	223
	Piroxicam	6	166	359	290	301
	Valproinsäure	6	10	637	146	44
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	6	151	1472	761	768
	Cyclophosphamid	6	14	90	39	32
	Diazepam	5	n. n.	105	43	39
	Diethyltoluolamid	6	26	620	338	396
	Dihydrocodein	6	16	328	120	97
	Dimethylaminophenazon	6	23	97	58	56
	Ifosfamid	6	33	229	99	86
	Pentoxifyllin	6	155	1295	468	352
	Phenazon	6	27	87	63	67
	Primidon	6	27	1298	462	318
	Propyphenazon	6	16	295	95	64
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	6	73	255	149	146
	Clenbuterol	1	< 10	20	< 10	< 10
	Metoprolol	6	103	301	201	214
Methode 4: RKM – Röntgen-contrastmittel	Propranolol	6	75	223	126	112
	Amidotrizoesäure	6	484	1101	776	817
	Iomeprol	6	328	5502	1608	842
	Iopamidol	6	485	2686	995	626
	Iopromid	6	150	555	324	256

Tabelle 78: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 7 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	7	371	1169	747	611
	Clofibrinsäure	7	125	351	234	189
	Diclofenac	7	1020	2013	1608	1671
	Ibuprofen	7	13	48	27	23
	Indometacin	7	40	111	81	74
	Ketoprofen	7	21	102	43	37
	Naproxen	7	48	141	91	91
	Piroxicam	7	150	464	268	252
	Valproinsäure	7	10	20	13	12
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	7	545	1282	912	744
	Cyclophosphamid	2	< 10	10	< 10	< 10
	Diazepam	7	16	40	31	33
	Diethyltoluolamid	7	100	443	190	160
	Dihydrocodein	7	38	93	63	63
	Dimethylaminophenazon	7	13	73	39	33
	Ifosfamid	7	15	31	22	21
	Pentoxifyllin	5	< 10	92	23	14
	Phenazon	7	25	55	39	39
	Primidon	7	49	454	198	128
	Propyphenazon	7	72	149	106	88
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	7	55	94	74	73
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	7	73	182	133	135
	Propranolol	7	54	114	84	79
Methode 4: RKM – Röntgen-contrastmittel	Amidotrizoesäure	3	< 10	47	13	< 10
	Iomeprol	7	16	45	30	30
	Iopamidol	7	443	1985	1012	853
	Iopromid	7	96	166	118	118

Tabelle 79: Arzneimittelkonzentrationen im Filtratwasser der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	327	610	452	407
	Clofibrinsäure	5	2518	3569	2860	2779
	Diclofenac	5	4010	8009	5729	5461
	Ibuprofen	5	3004	4545	3557	3495
	Indometacin	5	60	90	72	73
	Ketoprofen	5	212	451	347	348
	Naproxen	5	41	50	46	47
	Piroxicam	5	183	429	309	342
	Valproinsäure	5	34	44	37	35
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	17308	23566	19941	19723
	Cyclophosphamid	4	< 10	265	120	152
	Diazepam	5	89	125	100	95
	Diethyltoluolamid	5	169	282	200	183
	Dihydrocodein	5	49	90	73	75
	Dimethylaminophenazon	5	62	103	80	81
	Ifosfamid	5	24	50	30	25
	Pentoxifyllin	5	76	159	132	141
	Phenazon	5	1115	1669	1436	1491
	Primidon	4	n. n.	338	242	291
	Propyphenazon	5	3142	4152	3535	3525
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	5	26	28	27	27
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	< 10	165	148	144
	Propranolol	5	10	24	14	11
Methode 4: RKM – Röntgen-contrastmittel	Amidotrizoesäure	5	426	1313	1002	1145
	Iomeprol	5	29	138	79	61
	Iopamidol	5	391	3083	1479	1478
	Iopromid	5	140	1768	710	269

Tabelle 80: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage
Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 6 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittel- wert [µg/kg]	Median- wert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	n. n.	6319	1548	783
	Clofibrinsäure	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Diclofenac	1	n. n.	1529	255	< 10
	Ibuprofen	5	n. a.	2127	844	462
	Indometacin	3	n. n.	2195	497	159
	Ketoprofen	2	n. n.	9268	1662	< 10
	Naproxen	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Piroxicam	5	1052	58525	16561	11341
	Valproinsäure	5	275	9287	4571	3710
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Cyclophosphamid	4	n. n.	10559	2621	1266
	Diazepam	5	15	7185	2547	1326
	Diethyltoluolamid	1	n. n.	52	< 10	< 10
	Dihydrocodein	4	n. n.	4817	1229	463
	Dimethylaminophenazon	5	324	2993	1208	702
	Ifosfamid	3	n. n.	2544	540	20
	Pentoxifyllin	5	258	10230	4253	2618
	Phenazon	4	n. n.	2133	679	284
	Primidon	2	n. n.	25960	4383	< 10
	Propyphenazon	5	n. n.	441	180	102

Tabelle 81: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Filtratwassers der Kläranlage Stuttgart-Möhringen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 5 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittelwert [µg/kg]	Medianwert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	n. n.	7268	2292	785
	Clofibrinsäure	5	102	4881	1622	364
	Diclofenac	5	202	5756	2255	953
	Ibuprofen	5	75	3251	1174	342
	Indometacin	4	n. n.	3722	1651	1812
	Ketoprofen	1	n. n.	171	34	< 10
	Naproxen	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Piroxicam	5	1414	40461	14241	5515
	Valproinsäure	5	67	3224	1249	296
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	112	8613	2454	905
	Cyclophosphamid	5	249	9286	3312	1329
	Diazepam	3	n. n.	1378	554	232
	Diethyltoluolamid	5	34	1598	599	318
	Dihydrocodein	5	151	7065	2355	715
	Dimethylaminophenazon	5	595	17286	6071	2312
	Ifosfamid	5	164	7274	2390	835
	Pentoxifyllin	3	n. n.	13726	4032	2087
	Phenazon	5	65	2224	831	471
	Primidon	5	230	16359	5852	3015
Propyphenazon	5	44	1827	692	358	

9.2.2 Kläranlage Reutlingen-West

Tabelle 82: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Reutlingen-West

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	1345	2157	1636	1535
	Clofibrinsäure	5	168	634	307	254
	Diclofenac	5	1121	2822	1849	1736
	Ibuprofen	5	933	3359	1743	1515
	Indometacin	5	273	639	461	468
	Ketoprofen	5	120	2674	691	156
	Naproxen	5	240	1709	746	626
	Piroxicam	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Valproinsäure	5	72	656	258	118
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	657	2724	1337	948
	Cyclophosphamid	5	66	176	102	79
	Diazepam	5	50	115	68	52
	Diethyltoluolamid	5	229	1438	661	470
	Dihydrocodein	5	45	192	116	98
	Dimethylaminophenazon	5	106	247	163	156
	Ifosfamid	5	16	32	21	18
	Pentoxifyllin	5	154	265	195	179
	Phenazon	5	124	2034	588	202
	Primidon	5	534	1881	976	949
	Propyphenazon	5	89	301	172	160
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	5	55	290	142	148
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	76	331	178	95
	Propranolol	5	13	131	58	43
Methode 4: RKM –Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	5	19	430	198	216
	Iomeprol	5	83	172	124	109
	Iopamidol	5	191	989	422	307
	Iopromid	5	157	1092	389	240

Tabelle 83: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Reutlingen-West

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	215	571	438	428
	Clofibrinsäure	5	40	233	138	128
	Diclofenac	5	290	1172	556	414
	Ibuprofen	4	< 10	109	48	39
	Indometacin	5	27	218	97	68
	Ketoprofen	5	30	100	60	59
	Naproxen	5	27	194	88	64
	Piroxicam	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Valproinsäure	5	69	117	86	84
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	232	1269	783	926
	Cyclophosphamid	1	< 10	11	< 10	< 10
	Diazepam	4	< 10	41	20	16
	Diethyltoluolamid	5	76	411	252	285
	Dihydrocodein	5	39	179	123	142
	Dimethylaminophenazon	5	45	243	137	137
	Ifosfamid	5	52	71	59	57
	Pentoxifyllin	4	n. n.	98	63	71
	Phenazon	5	62	322	227	271
	Primidon	5	227	675	467	455
	Propyphenazon	5	50	241	165	214
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	5	43	78	61	66
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	28	137	89	106
	Propranolol	5	< 10	23	13	14
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	1	< 10	10	< 10	< 10
	Iomeprol	5	96	104	102	103
	Iopamidol	5	31	2837	885	59
	Iopromid	5	142	198	174	174

Tabelle 84: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Reutlingen-West

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 5 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittelwert [µg/kg]	Medianwert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	91	468	220	172
	Clofibrinsäure	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Diclofenac	4	n. n.	2816	725	229
	Ibuprofen	2	n. n.	64	21	< 10
	Indometacin	3	n. n.	131	45	34
	Ketoprofen	1	n. n.	36	< 10	< 10
	Naproxen	1	n. n.	24	< 10	< 10
	Piroxicam	5	627	1292	944	867
	Valproinsäure	4	n. n.	134	71	67
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	39	73	53	51
	Cyclophosphamid	5	77	235	133	102
	Diazepam	5	25	82	50	55
	Diethyltoluolamid	5	47	152	98	90
	Dihydrocodein	5	122	472	228	176
	Dimethylaminophenazon	5	434	1385	699	455
	Ifosfamid	5	62	280	129	87
	Pentoxifyllin	1	n. n.	150	30	< 10
	Phenazon	5	93	399	187	151
	Primidon	5	41	338	166	102
	Propyphenazon	5	18	83	36	26

9.2.3 Kläranlage Steinlach-Wiesaz

Tabelle 85: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Steinlach-Wiesaz

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	513	1612	1287	1426
	Clofibrinsäure	5	57	229	108	84
	Diclofenac	5	272	1018	554	458
	Ibuprofen	5	290	3313	1510	1087
	Indometacin	5	17	138	66	44
	Ketoprofen	5	32	57	41	37
	Naproxen	5	10	213	96	54
	Piroxicam	4	n. n.	761	321	184
	Valproinsäure	5	44	165	106	115
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	62	1298	579	329
	Cyclophosphamid	5	24	176	76	45
	Diazepam	5	10	50	24	21
	Diethyltoluolamid	5	79	461	234	215
	Dihydrocodein	4	< 10	806	257	71
	Dimethylaminophenazon	5	23	196	111	137
	Ifosfamid	5	23	48	31	25
	Pentoxifyllin	5	38	599	288	213
	Phenazon	5	87	405	209	127
	Primidon	5	15	1757	569	392
	Propyphenazon	5	18	131	66	62
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	5	45	153	99	106
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	41	666	246	109
	Propranolol	5	13	456	163	128
Methode 4: RKM –Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	5	2215	5736	3817	3341
	Iomeprol	5	81	108	87	82
	Iopamidol	5	117	1845	674	165
	Iopromid	5	159	218	190	185

Tabelle 86: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Steinlach-Wiesaz

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	109	1251	642	635
	Clofibrinsäure	5	61	119	83	79
	Diclofenac	5	172	888	498	468
	Ibuprofen	4	< 10	160	65	66
	Indometacin	5	30	153	92	102
	Ketoprofen	5	22	89	54	50
	Naproxen	5	13	159	81	66
	Piroxicam	2	n. n.	83	25	n.n.
	Valproinsäure	1	< 10	87	21	< 10
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	161	1251	612	605
	Cyclophosphamid	0	< 10	9	< 10	< 10
	Diazepam	3	< 10	35	18	14
	Diethyltoluolamid	4	< 10	320	76	20
	Dihydrocodein	5	12	89	34	24
	Dimethylaminophenazon	5	54	314	129	90
	Ifosfamid	5	75	91	82	79
	Pentoxifyllin	5	24	127	75	82
	Phenazon	5	52	358	207	205
	Primidon	5	32	428	171	89
	Propyphenazon	5	40	239	127	93
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	5	29	66	48	48
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	26	134	92	114
	Propranolol	5	< 10	38	20	14
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	4	< 10	279	142	82
	Iomeprol	5	11	40	21	17
	Iopamidol	5	371	1461	1018	1420
	Iopromid	5	93	179	145	159

Tabelle 87: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Steinlach-Wiesaz

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 5 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittelwert [µg/kg]	Medianwert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	89	1067	495	459
	Clofibrinsäure	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Diclofenac	5	29	282	201	238
	Ibuprofen	4	n. a.	325	126	45
	Indometacin	4	n. n.	254	128	135
	Ketoprofen	2	n. n.	238	83	< 10
	Naproxen	2	n. n.	262	96	< 10
	Piroxicam	5	205	2336	1262	1408
	Valproinsäure	4	n. n.	398	116	75
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	68	393	211	214
	Cyclophosphamid	5	94	664	267	135
	Diazepam	5	22	125	68	78
	Diethyltoluolamid	5	18	144	89	95
	Dihydrocodein	5	94	681	341	283
	Dimethylaminophenazon	5	197	1266	697	751
	Ifosfamid	5	53	471	264	321
	Pentoxifyllin	5	23	237	110	55
	Phenazon	5	34	281	153	138
	Primidon	5	67	918	563	595
	Propyphenazon	5	< 10	44	23	13

9.2.4 Kläranlage Albstadt-Ebingen

Tabelle 88: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Albstadt-Ebingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 4 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	1469	3866	2341	2014
	Clofibrinsäure	4	48	173	130	150
	Diclofenac	4	415	1173	718	641
	Ibuprofen	4	1745	2513	2068	2008
	Indometacin	4	66	110	89	89
	Ketoprofen	4	44	230	107	77
	Naproxen	4	194	381	269	250
	Piroxicam	3	n. n.	769	345	306
	Valproinsäure	4	451	1820	934	733
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	413	3771	1784	1475
	Cyclophosphamid	3	< 10	134	47	27
	Diazepam	4	40	57	50	51
	Diethyltoluolamid	4	144	297	208	196
	Dihydrocodein	3	n. n.	455	188	149
	Dimethylaminophenazon	4	161	540	331	312
	Ifosfamid	3	< 10	69	33	28
	Pentoxifyllin	4	92	263	156	135
	Phenazon	4	30	144	67	47
	Primidon	3	n. n.	468	144	54
Propyphenazon	4	113	184	135	122	
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	4	53	107	84	87
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	4	57	245	138	124
	Propranolol	4	172	518	373	401
Methode 4: RKM –Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure*	4	250	650	455	460
	Iomeprol*	4	1180	2670	1705	1485
	Iopamidol*	4	10	1260	400	165
	Iopromid*	4	890	3850	2656	2945

* Werte von Herrn T. Schwarz im Rahmen seiner Diplomarbeit bestimmt

Tabelle 89: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf zum AFF-Verfahren der Kläranlage Albstadt-Ebingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 4 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	672	2696	1583	1481
	Clofibrinsäure	3	n. n.	95	49	50
	Diclofenac	4	555	1194	872	869
	Ibuprofen	4	49	303	155	134
	Indometacin	4	34	91	59	55
	Ketoprofen	4	36	177	80	54
	Naproxen	4	117	308	218	223
	Piroxicam	4	139	565	318	284
	Valproinsäure	4	44	849	249	52
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	223	708	412	359
	Cyclophosphamid	1	< 10	17	< 10	< 10
	Diazepam	4	42	57	51	53
	Diethyltoluolamid	4	86	380	204	175
	Dihydrocodein	4	40	292	125	84
	Dimethylaminophenazon	4	23	256	97	55
	Ifosfamid	1	< 10	20	< 10	< 10
	Pentoxifyllin	4	25	2012	549	79
	Phenazon	4	38	113	65	55
	Primidon	4	57	1416	423	109
	Propyphenazon	4	45	119	65	47
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	4	29	49	39	39
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	4	16	60	27	17
	Propranolol	4	13	127	46	22
Methode 4: RKM –Röntgen-contrastmittel	Amidotrizoesäure*	4	140	620	393	405
	Iomeprol*	4	460	770	555	495
	Iopamidol*	4	10	1050	353	175
	Iopromid*	4	370	2180	938	600

* Werte von Herrn T. Schwarz im Rahmen seiner Diplomarbeit bestimmt

Tabelle 90: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Albstadt-Ebingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 4 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	87	1326	667	627
	Clofibrinsäure	4	53	227	112	85
	Diclofenac	4	151	775	456	448
	Ibuprofen	2	< 10	103	50	47
	Indometacin	3	< 10	78	28	14
	Ketoprofen	4	23	67	44	44
	Naproxen	4	11	210	97	84
	Piroxicam	3	n. n.	424	167	122
	Valproinsäure	3	< 10	85	51	56
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	22	829	244	62
	Cyclophosphamid	0	n. n.	< 10	< 10	< 10
	Diazepam	4	37	55	50	55
	Diethyltoluolamid	4	15	332	106	39
	Dihydrocodein	2	< 10	389	104	13
	Dimethylaminophenazon	3	n. n.	36	24	29
	Ifosfamid	2	< 10	20	< 10	< 10
	Pentoxifyllin	4	11	475	163	83
	Phenazon	3	< 10	187	56	17
	Primidon	4	10	1545	426	74
	Propyphenazon	4	13	133	46	18
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	4	12	48	21	13
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	1	< 10	64	17	< 10
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Propranolol	4	10	253	74	16
	Amidotrizoesäure*	4	170	500	308	280
	Iomeprol*	4	230	580	430	455
	Iopamidol*	4	10	240	128	130
	Iopromid*	4	180	1560	663	455

* Werte von Herrn T. Schwarz im Rahmen seiner Diplomarbeit bestimmt

Tabelle 91: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Albstadt-Ebingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 4 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittelwert [µg/kg]	Medianwert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	1	n. n.	37	< 10	< 10
	Clofibrinsäure	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Diclofenac	2	n. n.	49	16	< 10
	Ibuprofen	2	n. n.	31	14	12
	Indometacin	2	n. n.	21	< 10	< 10
	Ketoprofen	2	n. n.	15	< 10	< 10
	Naproxen	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Piroxicam	2	n. n.	536	160	52
	Valproinsäure	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	74	707	333	276
	Cyclophosphamid	4	49	106	84	90
	Diazepam	4	17	206	88	65
	Diethyltoluolamid	4	46	131	71	54
	Dihydrocodein	4	114	292	183	162
	Dimethylaminophenazon	4	125	558	294	247
	Ifosfamid	4	34	92	60	56
	Pentoxifyllin	4	30	120	69	63
	Phenazon	4	53	123	81	74
	Primidon	4	94	507	218	135
	Propyphenazon	4	35	365	140	81

9.2.5 Kläranlage Hechingen

Tabelle 92: Arzneimittelkonzentrationen im Zulauf der Kläranlage Hechingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 4 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	722	4343	2635	2738
	Clofibrinsäure	4	84	4343	2635	2738
	Diclofenac	4	260	2184	1085	949
	Ibuprofen	4	1463	6142	3475	3149
	Indometacin	4	87	292	178	166
	Ketoprofen	4	203	786	417	340
	Naproxen	4	120	1865	916	839
	Piroxicam	3	n. n.	302	176	201
	Valproinsäure	4	100	393	182	118
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	144	3985	1216	367
	Cyclophosphamid	2	< 10	24	12	< 10
	Diazepam	4	11	129	42	15
	Diethyltoluolamid	4	182	1594	571	255
	Dihydrocodein	3	< 10	94	34	21
	Dimethylaminophenazon	4	20	878	337	225
	Ifosfamid	3	< 10	69	27	15
	Pentoxifyllin	4	29	752	251	111
	Phenazon	4	63	784	282	140
	Primidon	4	55	1617	526	215
Methode 3: BB – Betablocker	Propyphenazon	4	123	893	320	132
	Atenolol	4	133	349	199	157
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	4	76	129	102	101
Methode 4: RKM –Röntgen- kontrastmittel	Propranolol	4	186	214	194	188
	Amidotrizoesäure*	4	50	780	490	565
	Iomeprol*	4	190	1990	1290	1490
	Iopamidol*	4	150	1150	545	440
	Iopromid*	4	80	660	380	390

* Werte von Herrn T. Schwarz im Rahmen seiner Diplomarbeit bestimmt

Tabelle 93: Arzneimittelkonzentrationen im Ablauf der Kläranlage Hechingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 4 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	3	< 10	196	122	144
	Clofibrinsäure	4	29	696	305	247
	Diclofenac	4	13	238	146	166
	Ibuprofen	2	< 10	170	51	17
	Indometacin	2	n. n.	20	< 10	< 10
	Ketoprofen	4	20	97	43	27
	Naproxen	4	27	60	40	36
	Piroxicam	3	n. n.	204	116	131
	Valproinsäure	2	< 10	13	< 10	< 10
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	12	161	72	58
	Cyclophosphamid	2	< 10	18	13	13
	Diazepam	3	n. n.	55	29	31
	Diethyltoluolamid	4	115	216	147	129
	Dihydrocodein	1	n. n.	20	< 10	< 10
	Dimethylaminophenazon	3	< 10	188	84	69
	Ifosfamid	1	< 10	15	< 10	< 10
	Pentoxifyllin	2	n. n.	71	33	29
	Phenazon	3	< 10	155	97	115
	Primidon	3	n. n.	306	164	176
	Propyphenazon	4	116	244	149	117
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	4	26	35	32	33
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	2	< 10	67	26	16
	Propranolol	3	< 10	54	20	10
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure*	4	70	830	533	615
	Iomeprol*	4	150	1010	558	535
	Iopamidol*	4	70	500	248	210
	Iopromid*	4	80	300	208	225

* Werte von Herrn T. Schwarz im Rahmen seiner Diplomarbeit bestimmt

Tabelle 94: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Zulaufs der Kläranlage Hechingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 4 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittelwert [µg/kg]	Medianwert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	4	127	1285	636	567
	Clofibrinsäure	3	n. n.	53	26	26
	Diclofenac	3	n. a.	716	204	50
	Ibuprofen	4	21	74	37	27
	Indometacin	3	n. a.	222	82	52
	Ketoprofen	1	n. a.	24	< 10	< 10
	Naproxen	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Piroxicam	4	101	454	262	247
	Valproinsäure	1	n. n.	21	< 10	< 10
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	4	55	183	115	110
	Cyclophosphamid	4	78	163	110	99
	Diazepam	4	13	37	27	29
	Diethyltoluolamid	4	135	424	265	250
	Dihydrocodein	4	110	141	130	134
	Dimethylaminophenazon	4	263	490	337	297
	Ifosfamid	4	< 10	64	27	17
	Pentoxifyllin	2	n. n.	107	36	18
	Phenazon	4	97	236	142	118
	Primidon	4	63	778	393	365
Propyphenazon	4	64	347	183	160	

9.3 Befunde in Deponiesickerwässern

9.3.1 Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach

Tabelle 95: Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponien Ansbach und Backnang-Steinbach vor und nach der gemeinsamen Sickerwasserbehandlung

	Substanz	Deponie Ansbach Konzentration [ng/l]	Deponie Backnang- Steinbach Konzentration [ng/l]	Nach BIOMEMBRAT®- Verfahren Konzentration [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	428	699	53
	Clofibrinsäure	332	3259	16
	Diclofenac	312	915	506
	Ibuprofen	567	2018	102
	Indometacin	55	68	24
	Ketoprofen	561	733	232
	Naproxen	847	2429	174
	Piroxicam	n. n.	n. n.	n. n.
	Valproinsäure	n. b.	n. b.	n. b.
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	648	387	127
	Cyclophosphamid	n. n.	n. n.	n. n.
	Diazepam	64	11	n. n.
	Diethyltoluolamid	861	782	821
	Dihydrocodein	n. n.	89	n. n.
	Dimethylaminophenazon	1239	794	2076
	Ifosfamid	448	329	201
	Pentoxifyllin	317	243	n. n.
	Phenazon	2179	1206	n. n.
Primidon	n. n.	n. n.	n. n.	
Propyphenazon	1401	787	381	

9.3.2 Deponie Reutlingen-Schinderteich

Tabelle 96: Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponie Reutlingen-Schinderteich

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	2322	3068	2732	2773
	Clofibrinsäure	5	2165	4992	3334	2879
	Diclofenac	5	854	1857	1261	1183
	Ibuprofen	5	4208	5380	4744	4894
	Indometacin	5	85	149	124	141
	Ketoprofen	5	321	792	484	438
	Naproxen	5	183	517	341	288
	Piroxicam	5	749	1196	968	931
	Valproinsäure	5	109	252	149	122
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	64	268	182	202
	Cyclophosphamid	5	66	344	141	97
	Diazepam	5	80	375	203	192
	Diethyltoluolamid	5	2810	5291	4246	4826
	Dihydrocodein	5	< 10	31	19	14
	Dimethylaminophenazon	5	2137	3451	2750	2668
	Ifosfamid	5	17	71	34	32
	Pentoxifyllin	5	772	1444	1061	1116
	Phenazon	5	1441	2304	1758	1761
	Primidon	5	1202	2805	2018	2002
	Propyphenazon	5	1503	3463	2457	2455
Methode 3: BB – Betablocker	Atenolol	5	30	35	33	34
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	16	52	28	24
	Propranolol	5	10	21	16	16
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Amidotrizoesäure	1	n. n.	14	< 10	< 10
	Iomeprol	4	12	54	37	42
	Iopamidol	5	2087	4933	3171	2944
	Iopromid	5	141	354	248	236

Tabelle 97: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Sickerwassers der Deponie Reutlingen-Schinderteich

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 5 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]	Mittelwert [µg/kg]	Medianwert [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Clofibrinsäure	3	n. n.	2130	745	28
	Diclofenac	2	n. n.	779	159	< 10
	Ibuprofen	2	n. n.	906	184	< 10
	Indometacin	2	n. n.	6035	1211	< 10
	Ketoprofen	1	n. n.	641	128	< 10
	Naproxen	1	n. n.	15	< 10	< 10
	Piroxicam	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Valproinsäure	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	19	1504	676	618
	Cyclophosphamid	2	n. a.	1459	297	< 10
	Diazepam	4	n. n.	368	218	278
	Diethyltoluolamid	3	n. n.	4873	1643	1161
	Dihydrocodein	5	85	11106	3843	2736
	Dimethylaminophenazon	4	n. n.	5153	1557	956
	Ifosfamid	5	30	4730	1658	1163
	Pentoxifyllin	4	n. n.	966	468	575
	Phenazon	4	n. n.	5434	1294	506
	Primidon	4	n. n.	18127	4902	2786
Propyphenazon	5	10	1587	608	530	

Tabelle 98: Arzneimittelkonzentrationen im Schönungsteich der Deponie Reutlingen-Schinderteich

	Substanz	Konzentration	Konzentration
		Wässrige Phase [ng/l]	Schwebstoffe [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	52	n. n.
	Clofibrinsäure	11	n. n.
	Diclofenac	14	n. n.
	Ibuprofen	43	n. n.
	Indometacin	< 10	n. n.
	Ketoprofen	13	n. n.
	Naproxen	133	15
	Piroxicam	27	n. n.
	Valproinsäure	85	n. n.
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	23	n. n.
	Cyclophosphamid	50	n. n.
	Diazepam	26	n. n.
	Diethyltoluolamid	112	22
	Dihydrocodein	< 10	94
	Dimethylaminophenazon	21	28
	Ifosfamid	< 10	54
	Pentoxifyllin	71	n. n.
	Phenazon	54	15
Methode 3: BB – Betablocker	Primidon	283	128
	Propyphenazon	28	< 10
	Atenolol	< 10	n. b.
	Clenbuterol	< 10	n. b.
Methode 4: RKM – Röntgen- kontrastmittel	Metoprolol	< 10	n. b.
	Propranolol	< 10	n. b.
	Amidotrizoesäure	< 10	n. b.
	Iomeprol	14	n. b.
	Iopamidol	< 10	n. b.
	Iopromid	71	n. b.

9.3.3 Deponie Dußlingen

Tabelle 99: Arzneimittelkonzentrationen im Sickerwasser der Deponie Dußlingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 ng/l; n = 5 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittel- wert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	5	701	3677	1870	1353
	Clofibrinsäure	5	1588	5627	3249	2658
	Diclofenac	5	1149	3986	3013	3190
	Ibuprofen	5	3241	30279	11660	9362
	Indometacin	5	11	45	22	17
	Ketoprofen	5	534	1559	834	697
	Naproxen	5	46	1344	528	445
	Piroxicam	5	113	750	455	481
	Valproinsäure	5	134	430	234	205
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	5	664	2118	1465	1415
	Cyclophosphamid	5	103	222	169	192
	Diazepam	5	99	479	353	453
	Diethyltoluolamid	5	7556	21636	15993	18586
	Dihydrocodein	5	14	103	77	101
	Dimethylaminophenazon	5	1299	4817	3920	4764
	Ifosfamid	5	42	75	55	42
	Pentoxifyllin	5	817	3188	2562	2875
	Phenazon	5	2369	5619	4584	5507
	Primidon	5	3012	7173	5041	5011
Methode 3: BB – Betablocker	Propyphenazon	5	3222	10096	7604	9173
	Atenolol	5	25	60	42	44
	Clenbuterol	0	< 10	< 10	< 10	< 10
	Metoprolol	5	11	42	28	31
Methode 4: RKM –Röntgen- kontrastmittel	Propranolol	5	11	23	18	18
	Amidotrizoesäure	5	31	292	190	226
	Iomeprol	5	84	110	96	92
	Iopamidol	5	801	5611	3242	2485
	Iopromid	5	160	371	259	199

Tabelle 100: Arzneimittelkonzentrationen in Schwebstoffen des Sickerwassers der Deponie Dußlingen

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (c > 10 µg/kg; n = 2 Proben)	Minimum [µg/kg]	Maximum [µg/kg]
Methode 1: SAM – Sauer anreicherbare Arzneimittel	Bezafibrat	0	n. n.	n. n.
	Clofibrinsäure	1	10	10
	Diclofenac	1	18	18
	Ibuprofen	0	< 10	< 10
	Indometacin	0	n. n.	n. n.
	Ketoprofen	1	14	14
	Naproxen	0	< 10	< 10
	Piroxicam	0	n. n.	n. n.
	Valproinsäure	0	n. n.	n. n.
Methode 2: NAM – Neutral anreicherbare Arzneimittel	Carbamazepin	1	< 10	304
	Cyclophosphamid	1	< 10	161
	Diazepam	0	n. n.	n. n.
	Diethyltoluolamid	1	< 10	74
	Dihydrocodein	2	32	786
	Dimethylaminophenazon	2	45	362
	Ifosfamid	2	23	527
	Pentoxifyllin	0	n. n.	n. n.
	Phenazon	2	11	238
	Primidon	2	29	1557
	Propyphenazon	2	23	379

9.4 Ergebnisse der verweilzeitabhängigen Probennahme im LFKW

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW

	Substanz	Mechanische Reinigung – Grobrechen						
		Zulauf Grobrechen Büsnau		Zulauf Grobrechen Vaihingen		Grobrechengut Büsnau	Grobrechengut Vaihingen	
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	560,2	9490,2	30,5	24480,6	444,9	161,7	
	Carbamazepin	232,1	9152,3	50,6	n. n.	24,1	119,9	
	Clofibrinsäure	7,9	< 4,0	< 2,0	187,0	4,3	< 4,0	
	Diclofenac	12,3	3375,6	696,7	7064,4	137,5	< 10,0	
	Diethyltoluolamid	14,7	< 10,0	112,1	3709,0	41,8	< 10,0	
	Ibuprofen	4905,0	34,8	1093,7	273,1	22,4	62,7	
Phen-Methode	Bisphenol A	156,4	93,4	74,9	2446,0	74,0	61,3	
	Butylphenol	247,3	< 10,0	36,9	1407,4	14,5	< 10,0	
	o-Hydroxybiphenyl	114,8	n. n.	11,8	n. n.	18,0	863,2	
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	0,9	2132,5	n. n.	n. n.	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	17,6	< 10,0	11,2	125,6	54,6	19,4	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	182,3	26,1	1457,0	1806,2	193,5	396,8	
	Methylparaben	5859,9	4242,9	3781,8	132340,2	18642,5	14546,4	
	Nonylphenole	< 5,0	1735,7	122,3	8268,0	130,4	75,9	
	Octylphenol	442,9	122,1	23,0	924,1	< 10,0	< 10,0	
	Phthalsäure	2313,7	685,2	646,0	11668608,6	1301,6	35638,9	
	Salicylsäure	577,9	227,3	693,6	42085,3	1995,9	769,4	
	Terephthalsäure	309,3	250,7	24,6	16753,8	339,5	1468,3	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	< 1,0	< 1,0	116,4	33,4	< 1,0	
	Triclosan	1048,6	8,3	198,1	715,1	12,7	12,4	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	144,1	n. n.	821,5	n. n.	n. n.
		BDE-28	< 0,5	575,9	n. n.	2395,3	21,7	1,8
Summe Br3DE		< 0,5	1108,2	n. n.	5904,3	21,7	1,8	
BDE-47		0,5	2429,4	< 0,5	21912,5	32,5	27,9	
Summe Br4DE		0,7	2537,3	< 0,5	23040,8	32,5	27,9	
BDE-99		n. n.	402,0	1,0	4537,3	34,0	25,2	
BDE-100		n. n.	101,0	n. n.	1209,0	12,5	3,7	
Summe Br5DE		n. n.	503,0	1,0	5746,3	69,1	28,9	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

Substanz	Mechanische Reinigung – Feinsieb							
	Zulauf Feinsieb Büsnau		Zulauf Feinsieb Vaihingen		Feinsiebgut Büsnau	Feinsiebgut Vaihingen + Büsnau		
	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]		
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	381,7	7670,8	104,0	545,8	522,1	3904,1	
	Carbamazepin	63,3	3500,2	9,5	952,1	18011,8	44325,8	
	Clofibrinsäure	3,3	28,1	< 2,0	150,6	781,1	< 4,0	
	Diclofenac	91,5	n. n.	20,3	1020,2	4911,8	95913,6	
	Diethyltoluolamid	95,0	63,7	78,7	349,6	< 10,0	2381,7	
	Ibuprofen	3779,6	1340,5	629,4	161,9	64,8	3044,6	
Phen-Methode	Bisphenol A	98,0	284,6	18,8	247,1	349,4	n. n.	
	Butylphenol	429,1	778,4	7,1	650,9	< 10,0	2435,9	
	o-Hydroxybiphenyl	64,4	1412,4	19,9	n. n.	3396,0	121393,9	
	p-Hydroxybiphenyl	9,5	3075,6	4,1	n. n.	140,2	20403,9	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	29,0	836,8	< 5,0	48,2	296,4	20939,2	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	678,9	1513,6	51,8	353,2	24,6	3802,8	
	Methylparaben	3488,1	263623,4	720,6	16644,0	1838,8	101112,9	
	Nonylphenole	13,4	370,3	32,9	3336,4	606,3	1741,7	
	Octylphenol	102,3	13,0	6,3	22,9	99,9	212,9	
	Phthalsäure	765,3	8641,8	76,3	5868,9	1018,0	229268,5	
	Salicylsäure	2410,5	54314,6	30,0	3192,3	2666,3	111063,7	
	Terephthalsäure	31,3	6579,7	27,2	893,8	200,1	54411,3	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	n. n.	< 1,0	2,9	8,2	95,2	
	Triclosan	447,8	18,6	66,0	356,8	18,3	940,2	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	n. n.	n. n.	8,7	n. n.	n. n.
		BDE-28	< 0,5	n. n.	n. n.	54,8	14,3	215,2
Summe Br3DE		< 0,5	n. n.	n. n.	63,5	14,3	215,2	
BDE-47		< 0,5	9,5	< 0,5	457,4	18,7	284,4	
Summe Br4DE		< 0,5	9,5	< 0,5	457,4	18,7	297,9	
BDE-99		n. n.	n. n.	n. n.	296,8	n. n.	n. n.	
BDE-100		n. n.	n. n.	n. n.	60,7	n. n.	n. n.	
Summe Br5DE		n. n.	n. n.	n. n.	357,5	n. n.	n. n.	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Mechanische Reinigung – Feinsieb – Sandfang						
		Zulauf nach Feinsieb Büsnau		Zulauf nach Feinsieb Vaihingen		Zulauf Sandfang		
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	1510,1	533,8	120,8	155,2	793,1	563,7	
	Carbamazepin	195,8	1954,7	47,6	220,8	n. n.	1049,7	
	Clofibrinsäure	8,6	159,6	2,5	49,2	5,8	92,1	
	Diclofenac	105,2	3173,3	45,2	18,3	114,4	758,2	
	Diethyltoluolamid	< 5,0	32,7	27,5	59,2	57,8	231,6	
	Ibuprofen	1774,7	298,8	834,7	382,1	1980,6	697,5	
Phen-Methode	Bisphenol A	109,5	4784,4	79,2	528,4	101,8	56,2	
	Butylphenol	97,2	1093,0	111,5	22,4	265,6	226,6	
	o-Hydroxybiphenyl	5,9	9960,9	10,7	28,2	31,8	n. n.	
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	< 0,5	n. n.	n. n.	n. n.	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	10,5	54,5	5,2	20,7	31,5	19,9	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	91,2	263,1	1127,2	337,8	343,5	364,2	
	Methylparaben	1415,8	73241,1	1680,7	12032,8	3842,6	17914,7	
	Nonylphenole	< 5,0	54,2	64,7	194,9	31,2	948,2	
	Octylphenol	68,7	103,7	18,4	75,4	< 5,0	81,1	
	Phthalsäure	263,1	6707,6	525,5	5964,8	828,5	14820,9	
	Salicylsäure	168,6	60054,4	432,2	1693,6	732,0	11155,6	
	Terephthalsäure	59,4	2781,3	45,5	751,8	43,1	905,5	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	191,7	< 1,0	1,5	< 1,0	714,6	
	Triclosan	85,3	6442,6	96,2	39,9	673,3	1111,8	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
		BDE-28	< 0,5	9,2	< 0,5	19,3	< 0,5	19,1
Summe Br3DE		< 0,5	9,2	< 0,5	19,3	< 0,5	19,1	
BDE-47		< 0,5	38,1	0,9	198,7	0,8	105,6	
Summe Br4DE		< 0,5	38,1	1,0	198,7	1,0	105,6	
BDE-99		n. n.	n. n.	1,2	227,0	1,1	98,7	
BDE-100		n. n.	n. n.	< 0,5	29,9	< 0,5	18,3	
Summe Br5DE		n. n.	n. n.	1,3	256,9	1,3	117,0	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Mechanische Reinigung – Vorklärung							
		Zulauf Vorklärung		Zulauf Vorklärung n. interner Einleitung		Ablauf Vorklärung		Primärschlamm	
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	75,0	3940,0	1471,5	1818,6	165,9	177,2	3057,8	170,7
	Carbamazepin	94,2	887,4	45,5	142,0	52,4	93,9	441,5	581,1
	Clofibrinsäure	2,6	739,8	10,7	70,2	4,4	52,0	341,5	38,0
	Diclofenac	11,1	15530,8	13,8	664,2	82,9	729,5	346,3	2130,6
	Diethyltoluolamid	14,0	302,2	54,9	598,1	31,2	376,7	544,5	384,3
	Ibuprofen	1132,9	1715,9	5524,4	313,2	2088,4	611,1	1971,2	19,1
Phen-Methode	Bisphenol A	87,1	513,7	276,0	592,0	48,2	196,3	316,8	633,3
	Butylphenol	87,4	5413,6	748,1	215,9	507,8	< 10,0	2469,8	< 10,0
	o-Hydroxybiphenyl	22,2	332,9	63,7	n. n.	35,5	n. n.	553,9	n. n.
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	5,8	641,4	31,6	460,3	11,7	26,2	220,8	86,1
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1253,9	2798,4	804,0	1803,8	805,8	563,0	1676,8	125,2
	Methylparaben	4472,2	104038,4	2849,4	161735,4	391,2	6953,7	3901,3	25272,2
	Nonylphenole	70,9	1364,2	40,5	341,8	10,6	252,6	674,0	243,4
	Octylphenol	7,4	88,2	41,5	12,8	104,6	57,5	3481,6	< 10,0
	Phthalsäure	3047,8	29044,8	124,5	11509,1	342,3	899,5	5815,0	10538,0
	Salicylsäure	926,6	50661,5	177,2	55525,5	214,5	864,0	2069,1	882,9
	Terephthalsäure	38,9	7130,3	16,9	10455,6	< 10,0	227,6	750,1	44060,1
	Tetrabrombisphenol A	3,3	33,4	< 1,0	n. n.	< 1,0	7,5	4,2	n. n.
	Triclosan	181,4	688,1	122,2	23,1	164,3	31,3	562,7	116,0
	FSM-Methode	BDE-26	0,6	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-28		10,7	n. n.	< 0,5	n. n.	n. n.	59,1	n. n.	6,0
Summe Br3DE		11,3	n. n.	< 0,5	n. n.	n. n.	59,1	n. n.	11,8
BDE-47		3,1	n. n.	1,0	83,1	0,9	350,1	29,2	156,6
Summe Br4DE		8,8	n. n.	1,1	83,1	0,9	368,8	30,3	156,6
BDE-99		112,2	1,5	2,1	99,3	1,6	430,4	59,2	151,9
BDE-100		6,9	1,1	0,6	15,0	< 0,5	67,4	10,8	22,5
Summe Br5DE		126,1	4,5	2,7	114,3	2,0	497,8	70,0	174,4
BDE-153		49,8	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-154		70,2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br6DE		168,0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Biologische Reinigung – Oxidationsgraben						
		Ablauf		Ablauf nach Nachklärung		Schlamm aus Nachklärung		
		Oxidationsgraben		Oxidationsgraben		Oxidationsgraben		
	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]		
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	17,9	192,0	< 10,0	208,0	131,5	620,3	
	Carbamazepin	16,7	771,1	< 5,0	n. n.	n. n.	2190,9	
	Clofibrinsäure	2,4	41,4	< 2,0	58,2	285,4	24,7	
	Diclofenac	133,4	9904,9	< 5,0	263,4	196,5	6879,3	
	Diethyltoluolamid	37,0	< 10,0	7,9	216,7	6,4	198,6	
	Ibuprofen	122,4	19,8	9,7	84,0	37,6	798,6	
Phen-Methode	Bisphenol A	75,7	4411,3	30,4	516,1	512,0	3274,9	
	Butylphenol	72,7	< 10,0	< 5,0	15,0	7,0	32,2	
	o-Hydroxybiphenyl	7,1	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	0,5	n. n.	n. n.	n. n.	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	24,1	< 5,0	28,2	< 5,0	< 10,0	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	359,4	14,6	1000,4	1970,7	12,5	23,4	
	Methylparaben	218,8	1348,8	70,5	1787,5	29,6	1845,4	
	Nonylphenole	26,6	38,7	13,2	562,1	99,3	136,1	
	Octylphenol	17,8	10,2	< 5,0	84,4	12,7	79,1	
	Phthalsäure	314,8	761,2	231,9	3359,3	27,5	1376,7	
	Salicylsäure	71,0	54,2	9,1	583,8	97,8	275,9	
	Terephthalsäure	15,2	2873,4	< 10,0	1147,2	46,2	1028,7	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	1,5	< 1,0	55,9	< 1,0	1,0	
	Triclosan	21,0	8,0	8,9	21,3	3,9	101,6	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	9,2
		BDE-28	n. n.	n. n.	n. n.	6,9	n. n.	9,6
Summe Br3DE		n. n.	n. n.	n. n.	6,9	n. n.	18,8	
BDE-47		n. n.	206,1	< 0,5	47,7	n. n.	61,2	
Summe Br4DE		n. n.	206,1	< 0,5	55,9	n. n.	61,2	
BDE-99		n. n.	683,5	n. n.	137,4	n. n.	48,1	
BDE-100		n. n.	97,2	n. n.	16,7	n. n.	n. n.	
Summe Br5DE		n. n.	780,7	n. n.	154,1	n. n.	48,1	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

Substanz	Biologische Reinigung – Belebungsverfahren							
	Ablauf DN vor Fällung		Ablauf DN nach Fällung		Schlamm	Schlamm DN		
	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	477,8	< 10,0	573,1	131,3	< 10,0	127,4
	Carbamazepin	7,4	330,4	n. n.	70,5	142,9	< 5,0	n. n.
	Clofibrinsäure	< 2,0	9,4	< 2,0	22,9	24,5	< 2,0	< 4,0
	Diclofenac	52,6	25,3	11,3	< 10,0	24,1	n. n.	n. n.
	Diethyltoluolamid	15,1	26,0	< 5,0	< 10,0	< 10,0	260,1	< 10,0
	Ibuprofen	63,7	98,8	81,4	31,6	7,7	57,3	< 4,0
Phen-Methode	Bisphenol A	38,1	148,4	57,9	29,6	16,3	124,6	537,4
	Butylphenol	59,1	< 10,0	< 5,0	40,0	< 10,0	< 5,0	< 10,0
	o-Hydroxybiphenyl	3,6	22,2	5,1	122,3	n. n.	n. n.	n. n.
	p-Hydroxybiphenyl	< 0,5	9,4	1,6	24,5	n. n.	< 0,5	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	16,3	< 5,0	< 10	30,3	< 5,0	93,4
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1073,8	95,5	956,7	130,3	< 10,0	879,7	75,1
	Methylparaben	102,3	11227,6	40,6	6935,6	4325,8	157,6	12257,2
	Nonylphenole	43,9	170,0	37,7	208,2	< 10,0	30,4	175,4
	Octylphenol	< 5,0	17,8	15,8	< 10,0	161,9	< 5,0	< 10,0
	Phthalsäure	178,3	3064,6	165,1	1054,9	893,2	341,3	2527,8
	Salicylsäure	17,2	1465,9	72,8	947,6	87,9	32,5	1603,5
	Terephthalsäure	25,1	3477,7	< 10,0	2821,6	2316,5	21,0	2297,0
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	< 1,0	< 1,0	n. n.	< 1,0	< 1,0	2,0
	Triclosan	7,8	11,4	9,9	4,4	7,9	10,6	10,6
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	3,0	n. n.	6,5	n. n.	n. n.
BDE-28		n. n.	3,3	< 0,5	13,6	n. n.	n. n.	9,2
Summe Br3DE		n. n.	6,3	< 0,5	20,1	n. n.	n. n.	20,2
BDE-47		n. n.	113,9	0,5	138,0	42,4	n. n.	151,6
Summe Br4DE		n. n.	121,4	0,5	138,0	42,4	n. n.	151,6
BDE-99		n. n.	108,2	0,6	128,4	n. n.	n. n.	122,1
BDE-100		n. n.	16,5	n. n.	18,9	n. n.	n. n.	21,8
Summe Br5DE		n. n.	124,7	0,6	147,3	n. n.	n. n.	143,9
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br6DE		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Biologische Reinigung – Belebungsverfahren						
		Schlamm		Schlamm		Schlamm		
		Belebungsbecken 1		Belebungsbecken 2		Belebungsbecken 3		
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	4656,3	< 10,0	3492,7	< 10,0	5561,9	
	Carbamazepin	n. n.	189,5	5,4	33,5	n. n.	n. n.	
	Clofibrinsäure	< 2,0	81,6	< 2,0	39,5	< 2,0	191,9	
	Diclofenac	79,1	90,6	24,5	132,8	< 5,0	114,5	
	Diethyltoluolamid	6,5	< 10,0	< 5,0	63,4	7,4	239,2	
	Ibuprofen	15,2	848,0	40,8	229,0	3,0	373,5	
Phen-Methode	Bisphenol A	28,7	256,7	153,3	187,9	56,3	205,6	
	Butylphenol	< 5,0	69,9	17,5	57,0	< 5,0	45,9	
	o-Hydroxybiphenyl	0,9	129,2	3,2	103,8	< 0,5	86,7	
	p-Hydroxybiphenyl	1,7	n. n.	1,9	n. n.	1,3	n. n.	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	291,0	< 5,0	253,0	< 5,0	46,5	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1154,1	716,6	1064,0	491,2	1224,1	545,1	
	Methylparaben	51,4	90488,4	67,7	48430,4	40,2	63794,5	
	Nonylphenole	21,7	225,2	23,8	189,4	15,7	185,7	
	Octylphenol	< 5,0	29,6	< 5,0	22,2	< 5,0	28,7	
	Phthalsäure	196,1	23597,9	186,0	11728,5	216,2	13876,2	
	Salicylsäure	11,6	10181,2	12,5	7973,8	7,4	8741,0	
	Terephthalsäure	< 10,0	30507,8	< 10,0	16961,3	10,2	23360,5	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	n. n.	< 1,0	n. n.	< 1,0	n. n.	
	Triclosan	13,5	7,5	8,6	4,7	14,3	4,4	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	6,0	n. n.	n. n.	n. n.	10,9
		BDE-28	< 0,5	4,8	< 0,5	n. n.	< 0,5	8,8
Summe Br3DE		< 0,5	10,8	< 0,5	n. n.	< 0,5	19,7	
BDE-47		< 0,5	132,6	0,7	92,6	< 0,5	178,2	
Summe Br4DE		< 0,5	132,6	0,9	92,6	< 0,5	182,0	
BDE-99		1,0	117,6	0,9	284,6	n. n.	171,0	
BDE-100		< 0,5	19,7	< 0,5	n. n.	n. n.	28,0	
Summe Br5DE		1,3	137,3	1,3	284,6	n. n.	199,0	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Biologische Reinigung – Belebungsverfahren							
		Überschuss- schlamm		Faulschlamm		Ablauf Belebung		Ablauf nach Nachklärung Belebung	
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	712,2	10008,5	1530,4	< 10,0	17,0	< 10,0	
	Carbamazepin	< 5,0	644,1	2618,8	13895,2	< 5,0	1029,5	< 5,0	
	Clofibrinsäure	< 2,0	< 4,0	265,4	52,4	< 2,0	16,5	< 2,0	
	Diclofenac	160,7	357,0	180,6	22288,9	< 5,0	n. n.	< 5,0	
	Diethyltoluolamid	6,6	49,2	713,3	170,0	7,2	450,5	< 5,0	
	Ibuprofen	10,2	38,0	4470,3	1741,7	9,1	131,5	22,5	
Phen-Methode	Bisphenol A	75,4	556,3	1984,2	1132,9	25,6	169,2	53,2	
	Butylphenol	43,6	< 10,0	629,2	182,9	133,0	219,8	6,1	
	o-Hydroxybiphenyl	7,9	130,2	8,0	n. n.	12,3	n. n.	2,1	
	p-Hydroxybiphenyl	2,4	n. n.	n. n.	n. n.	1,7	n. n.	1,3	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	113,0	108,8	27,0	7,5	30,6	< 5,0	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	428,0	58,2	1939,3	79,8	1144,4	< 10,0	1548,3	
	Methylparaben	105,5	13802,5	3148,0	17591,1	73,0	599,2	47,7	
	Nonylphenole	35,6	176,0	26086,2	1732,3	31,0	107,3	25,1	
	Octylphenol	< 5,0	12,9	571,5	3647,5	< 5,0	2368,7	< 5,0	
	Phthalsäure	151,8	2811,3	4881,0	3804,3	176,2	1072,0	197,5	
	Salicylsäure	21,8	1413,1	772,8	1303,3	20,5	1047,7	12,2	
	Terephthalsäure	12,7	10096,4	257,5	8367,0	< 10,0	3817,4	10,2	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	6,2	n. n.	5,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	
	Triclosan	18,5	60,4	298,6	134,3	6,0	3,8	13,0	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	6,7	n. n.	9,2	n. n.	4,2	n. n.
		BDE-28	n. n.	5,5	n. n.	56,5	< 0,5	15,8	n. n.
Summe Br3DE		n. n.	12,2	n. n.	95,2	< 0,5	20,0	n. n.	
BDE-47		n. n.	181,8	n. n.	675,5	< 0,5	147,9	n. n.	
Summe Br4DE		n. n.	181,8	n. n.	675,5	< 0,5	147,9	n. n.	
BDE-99		n. n.	162,2	n. n.	267,9	0,8	136,5	n. n.	
BDE-100		n. n.	23,7	n. n.	45,7	< 0,5	26,1	n. n.	
Summe Br5DE		n. n.	185,9	n. n.	313,6	1,4	162,6	n. n.	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Biologische Reinigung – Scheibentauchkörper						
		Zulauf Walze 1		Schlamm Walze 1		Zulauf Walze 2		Schlamm Walze 2
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	993,1	2732,2	< 10,0	1275,1	13592,5	
	Carbamazepin	48,3	577,0	1149,4	< 5,0	n. n.	877,4	
	Clofibrinsäure	< 2,0	102,8	213,0	< 2,0	61,3	13279,6	
	Diclofenac	89,4	111,3	294,4	29,7	722,7	n. n.	
	Diethyltoluolamid	5,2	494,5	< 10,0	11,0	531,5	405,9	
	Ibuprofen	17,0	91,3	72,3	20,1	276,7	740,7	
Phen-Methode	Bisphenol A	15,8	3628,2	61,4	5,4	3749,1	172,8	
	Butylphenol	16,3	362,5	49,4	< 5,0	474,1	n. a.	
	o-Hydroxybiphenyl	16,9	31,4	51,1	0,5	n. n.	n. n.	
	p-Hydroxybiphenyl	1,3	n. n.	80,3	n. n.	52,3	n. n.	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	735,5	65,3	< 5,0	1932,8	237,6	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1215,6	1748,4	36,1	698,0	1205,8	38,9	
	Methylparaben	409,9	22039,1	145711,7	49,4	24627,6	271078,2	
	Nonylphenole	176,7	690,4	408,2	23,6	1790,5	n. a.	
	Octylphenol	< 5,0	105,4	8,9	< 5,0	88,6	336,4	
	Phthalsäure	373,4	76888,5	11758,6	156,8	30888,3	100788,7	
	Salicylsäure	269,7	7820,4	1831,6	8,4	2412,6	4977,1	
	Terephthalsäure	20,8	994,2	69694,0	55,3	2916,6	166362,1	
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	1481,2	241,3	< 1,0	n. n.	< 1,0	
	Triclosan	16,5	42,0	363,9	8,2	36,2	592,1	
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	44,0	7,8	n. n.	n. n.	20,8
		BDE-28	< 0,5	519,4	15,0	n. n.	n. n.	11,8
Summe Br3DE		< 0,5	563,4	22,8	n. n.	n. n.	32,6	
BDE-47		0,7	3933,9	264,2	n. n.	n. n.	211,9	
Summe Br4DE		0,7	4153,6	399,3	n. n.	n. n.	211,9	
BDE-99		1,6	1029,5	284,7	n. n.	n. n.	170,5	
BDE-100		< 0,5	390,5	49,1	n. n.	n. n.	28,4	
Summe Br5DE		1,8	1958,6	333,8	n. n.	n. n.	198,9	
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br6DE		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Biologische Reinigung – Scheibentauchkörper		
		Zulauf Walze 3		Schlamm Walze 3
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	PP [µg/kg]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	10,9	20384,2	4474,2
	Carbamazepin	20,4	n. n.	995,9
	Clofibrinsäure	< 2,0	< 4,0	< 4,0
	Diclofenac	91,7	28181,7	13123,0
	Diethyltoluolamid	179,6	240,8	< 10,0
	Ibuprofen	37,7	1484,9	363,2
Phen-Methode	Bisphenol A	11,1	19607,7	454,6
	Butylphenol	185,6	68,9	31,3
	o-Hydroxybiphenyl	11,1	n. n.	n. n.
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	21,3	125,4	249,3
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1705,9	1240,5	137,7
	Methylparaben	204,4	303259,4	392336,6
	Nonylphenole	39,7	470,5	189,4
	Octylphenol	< 5,0	1700,6	12,4
	Phthalsäure	444,1	448191,0	16474,4
	Salicylsäure	88,7	54605,0	5208,6
	Terephthalsäure	37,7	439380,9	55338,4
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	25420,8	16,2
	Triclosan	15,3	78765,5	339,7
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	n. n.
BDE-28		n. n.	n. n.	8,3
Summe Br3DE		n. n.	n. n.	41,4
BDE-47		n. n.	301,2	372,0
Summe Br4DE		n. n.	301,2	264,2
BDE-99		n. n.	907,9	341,2
BDE-100		n. n.	383,2	55,5
Summe Br5DE		n. n.	1493,4	396,7
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br6DE		n. n.	n. n.	n. n.
BDE-180		n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br7DE		n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Biologische Reinigung – Scheibentauchkörper				
		Ablauf STK		Ablauf nach Nachklärung	Schlamm aus	
		WP [ng/l]	PP [µg/kg]	STK WP [ng/l]	Nachklärung STK WP [ng/l] PP [µg/kg]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	432,0	< 10,0	< 10,0	170,5
	Carbamazepin	< 5,0	75,0	7,0	< 5,0	99,3
	Clofibrinsäure	< 2,0	< 4,0	< 2,0	< 2,0	14,8
	Diclofenac	10,5	6512,4	6,2	42,1	160,5
	Diethyltoluolamid	< 5,0	< 10,0	259,5	86,2	< 10,0
	Ibuprofen	< 2,0	12,4	24,7	3,0	35,3
Phen-Methode	Bisphenol A	10,1	214,8	22,3	13,1	1034,5
	Butylphenol	37,2	32,1	12,7	< 5,0	< 10,0
	o-Hydroxybiphenyl	2,2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	3,2	n. n.	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	7,3	163,5	< 5,0	< 5,0	< 10,0
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1208,7	144,2	1588,3	596,0	< 10,0
	Methylparaben	55,3	18215,4	350,8	88,3	525,6
	Nonylphenole	33,1	161,6	14,2	19,9	81,5
	Octylphenol	< 5,0	15,8	< 5,0	< 5,0	< 10,0
	Phthalsäure	185,3	3143,4	608,2	331,2	253,9
	Salicylsäure	12,4	2061,6	13,1	18,1	845,9
	Terephthalsäure	17,1	12775,3	211,0	21,8	2421,4
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	10,3	< 1,0	< 1,0	n. n.
	Triclosan	10,7	70,1	7,5	1,4	< 1
FSM-Methode	BDE-26	n. n.	7,5	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-28	n. n.	18,9	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br3DE	n. n.	33,4	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-47	n. n.	138,9	n. n.	n. n.	165,4
	Summe Br4DE	n. n.	138,9	n. n.	n. n.	165,4
	BDE-99	n. n.	133,6	n. n.	n. n.	578,8
	BDE-100	n. n.	24,0	n. n.	n. n.	113,4
	Summe Br5DE	n. n.	157,6	n. n.	n. n.	692,2
	BDE-153	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Gesamtablauf Kläranlage			
		Ablauf vor Mikrosieb	Ablauf nach Mikrosieb	Schlamm Mikrosieb	
		WP [ng/l]	WP [ng/l]	WP [ng/l]	PP [µg/kg]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	< 10,0	< 10,0	443,2
	Carbamazepin	< 5,0	< 5,0	5,4	288,1
	Clofibrinsäure	< 2,0	< 2,0	< 2,0	609,2
	Diclofenac	< 5,0	6,5	49,1	442,9
	Diethyltoluolamid	< 5,0	< 5,0	15,5	110,7
	Ibuprofen	< 2,0	6,0	251,6	13,2
Phen-Methode	Bisphenol A	97,2	89,1	357,4	284,6
	Butylphenol	9,1	10,1	15,3	37,5
	o-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	4,0	n. n.
	p-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	4,1	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	< 5,0	< 5,0	26,2
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	2679,7	3181,0	848,5	193,7
	Methylparaben	106,1	103,4	< 10,0	10459,9
	Nonylphenole	13,2	16,8	75,8	202,0
	Octylphenol	< 5,0	< 5,0	< 5,0	92,0
	Phthalsäure	410,7	540,1	409,5	729,2
	Salicylsäure	9,3	7,4	19,7	1040,8
	Terephthalsäure	23,0	35,5	22,9	2056,4
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	< 1,0	13,4	1,1
	Triclosan	16,5	19,5	44,2	32,0
FSM-Methode	BDE-26	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-28	n. n.	n. n.	n. n.	18,3
	Summe Br3DE	n. n.	n. n.	n. n.	18,3
	BDE-47	n. n.	n. n.	n. n.	233,1
	Summe Br4DE	n. n.	n. n.	n. n.	233,1
	BDE-99	n. n.	n. n.	n. n.	199,4
	BDE-100	n. n.	n. n.	n. n.	34,6
	Summe Br5DE	n. n.	n. n.	n. n.	234,0
	BDE-153	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 101: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im LFKW – Fortsetzung

	Substanz	Gewässer vor und nach Kläranlage					
		Bach vor Kläranlage		Bach nach Kläranlage		Fischteich 1	Fischteich 2
		WP [ng/l]	Sediment [µg/kg]	WP [ng/l]	Sediment [µg/kg]	WP [ng/l]	WP [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	< 10,0	59,0	13,4	33,3	10,7	< 10,0
	Carbamazepin	n. n.	n. n.	< 5,0	n. n.	n. n.	n. n.
	Clofibrinsäure	< 2,0	< 4,0	< 2,0	< 4,0	< 2,0	< 2,0
	Diclofenac	n. n.	< 10,0	14,2	53,4	6,3	6,2
	Diethyltoluolamid	14,1	63,4	6,3	169,9	< 5,0	< 5,0
	Ibuprofen	< 2,0	16,8	2,1	29,2	< 2,0	15,6
Phen-Methode	Bisphenol A	32,1	39,6	15,0	63,9	< 10,0	< 10,0
	Butylphenol	14,5	< 10,0	< 5,0	< 10,0	6,1	5,2
	o-Hydroxybiphenyl	n. n.	n. n.	0,8	1,6	n. n.	n. n.
	p-Hydroxybiphenyl	0,5	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	< 5,0	< 10,0	< 5,0	< 10,0	< 5,0	< 5,0
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	1988,6	34,7	1835,9	104,7	2830,9	2339,2
	Methylparaben	637,1	3845,7	195,5	1386,5	90,7	142,5
	Nonylphenole	15,7	34,1	9,2	31,1	16,6	14,9
	Octylphenol	< 5,0	10,4	< 5,0	< 10,0	< 5,0	< 5,0
	Phthalsäure	435,1	402,7	684,3	1190,2	758,5	660,0
	Salicylsäure	27,8	106,9	13,9	88,0	5,4	6,9
	Terephthalsäure	66,1	29,7	17,3	< 15,0	35,0	19,5
	Tetrabrombisphenol A	< 1,0	6,9	< 1,0	3,0	< 1,0	< 1,0
	Triclosan	3,6	1,2	2,1	1,1	3,1	3,8
	FSM-Methode	BDE-26	n. n.	4,9	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-28		< 0,5	8,3	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br3DE		< 0,5	13,2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-47		< 0,5	59,3	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br4DE		< 0,5	59,3	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-99		n. n.	22,2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-100		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br5DE		n. n.	22,2	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-153		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-154		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br6DE		n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
BDE-180	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br7DE	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	

9.5 Ergebnisse der Wochenbeprobungen des LFKW

Tabelle 102: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Zulauf Vorklärung(c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 15 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	15	327,5	11417,8	2207,0	1038,0
	Carbamazepin	14	5,97	848,8	122,7	58,5
	Clofibrinsäure	14	< 2,0	342,8	71,2	30,8
	Diclofenac	14	< 5,0	851,5	190,9	114,2
	Diethyltoluolamid	15	60,0	2076,1	399,3	159,5
	Ibuprofen	15	831,0	11672,8	2939,4	2231,8
Phen-Methode	Bisphenol A	15	364,4	5219,8	1701,8	1502,2
	Butylphenol	15	68,9	16379,8	2084,0	959,7
	o-Hydroxybiphenyl	15	197,5	4987,3	1575,5	949,3
	p-Hydroxybiphenyl	9	n. n.	103,4	25,8	5,9
	Hydroxybutylanisol (BHA)	15	8,8	386,5	58,4	22,5
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	15	670,1	24920,4	4566,9	1422,8
	Methylparaben	15	1060,6	91324,2	13336,9	5252,0
	Nonylphenole	15	236,7	4116,9	1657,4	1137,6
	Octylphenol	15	90,9	900,7	451,4	417,7
	Phthalsäure	15	1402,0	35484,7	12187,7	8443,8
	Salicylsäure	15	340,9	14649,6	3533,5	1911,9
	Terephthalsäure	15	19,5	2624,6	886,0	365,3
	Tetrabrombisphenol A	14	<1,0	76,4	15,5	6,0
	Triclosan	15	79,3	1808,8	586,0	362,6
	FSM-Methode	BDE-26	5	n. n.	1863,4	162,8
BDE-28		14	n. n.	1959,0	407,3	33,8
Summe Br3DE		14	n. n.	3826,1	571,2	33,8
BDE-47		14	< 0,5	5693,5	761,4	115,8
Summe Br4DE		14	< 0,5	5693,5	765,1	115,8
BDE-99		11	n. n.	1183,7	153,2	27,2
BDE-100		10	n. n.	96,4	17,8	3,2
Summe Br5DE		11	n. n.	1280,1	171,0	30,4
BDE-153		4	n. n.	684,1	89,6	n. n.
BDE-154		4	n. n.	1138,0	98,7	n. n.
Summe Br6DE		4	n. n.	1959,1	197,4	n. n.
BDE-180		0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Summe Br7DE		0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 103: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Primärschlamm (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 15 Proben; FSM: n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	15	102,42	1642249,6	115439,5	8399,7
	Carbamazepin	7	< 5,0	480270,1	31943,9	n. n.
	Clofibrinsäure	11	< 2,0	25491,0	2180,3	164,4
	Diclofenac	13	n. n.	29397,0	7626,8	6552,0
	Diethyltoluolamid	11	n. n.	480270,1	36209,2	57,8
	Ibuprofen	15	68,0	145137,6	12109,8	1221,2
Phen-Methode	Bisphenol A	13	126,4	96737,9	32394,6	27603,1
	Butylphenol	11	n. n.	50981,6	12491,4	10044,2
	o-Hydroxybiphenyl	11	n. n.	25062,5	3801,8	1797,4
	p-Hydroxybiphenyl	7	n. n.	1922,9	347,7	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	13	n. n.	85568,8	5988,8	418,5
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	14	< 5,0	436835,4	37580,2	8903,3
	Methylparaben	15	4285,6	2235146,1	326671,3	166139,5
	Nonylphenole	11	n. n.	623344,2	123570,8	49407,5
	Octylphenol	10	n. n.	112161,7	29732,0	11734,2
	Phthalsäure	15	2084,3	787278,6	184667,8	149797,4
	Salicylsäure	15	492,9	279641,9	77532,0	47989,2
	Terephthalsäure	15	710,4	550684,7	63795,2	23561,6
	Tetrabrombisphenol A	12	n. n.	6882,4	562,0	56,4
	Triclosan	15	35,8	34854,0	39674,7	14601,0
FSM-Methode	BDE-26	9	n. n.	422,9	79,8	8,0
	BDE-28	16	218,9	114709,3	9343,5	879,0
	Summe Br3DE	16	226,8	114767,2	9424,3	879,0
	BDE-47	16	4497,9	844778,0	56052,9	2393,5
	Summe Br4DE	16	514,3	844997,0	56177,2	2658,6
	BDE-99	16	99,79	12213,1	4162,1	1624,8
	BDE-100	15	n. n.	2230,7	590,2	250,8
	Summe Br5DE	16	99,79	15095,0	4836,7	1901,2
	BDE-153	10	n. n.	2418,2	364,5	136,0
	BDE-154	9	n. n.	1239,9	338,4	63,3
	Summe Br6DE	10	n. n.	4165,5	822,5	240,5
	BDE-180	1	n. n.	243,3	14,3	n. n.
	Summe Br7DE	1	n. n.	243,3	14,3	n. n.

Tabelle 104: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Zulauf Biologie (c_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 15 Proben; FSM: n = 14 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	15	136,0	43347,2	4253,4	1102,0
	Carbamazepin	11	n. n.	11091,6	773,4	21,1
	Clofibrinsäure	14	< 2,0	207,5	54,3	42,3
	Diclofenac	12	n. n.	306,9	59,6	21,2
	Diethyltoluolamid	15	13,4	6402,2	661,0	192,1
	Ibuprofen	15	822,8	84542,0	8514,4	2910,4
Phen-Methode	Bisphenol A	15	106,4	3602,5	814,3	405,7
	Butylphenol	15	108,3	5008,7	1388,3	853,8
	o-Hydroxybiphenyl	15	284,8	3539,3	1120,4	805,2
	p-Hydroxybiphenyl	3	n. n.	90,3	8,3	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	11	< 5,0	160,6	35,4	15,6
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	15	48,6	7991,9	1943,7	993,2
	Methylparaben	12	356,3	13331,2	3766,6	1483,7
	Nonylphenole	15	28,6	3037,2	953,2	606,8
	Octylphenol	15	107,9	1630,0	427,9	371,1
	Phthalsäure	12	123,4	6842,4	1468,0	524,7
	Salicylsäure	12	229,3	16913,8	4303,3	1528,9
	Terephthalsäure	9	< 10,0	243,5	65,8	42,2
	Tetrabrombisphenol A	12	n. n.	74,3	13,3	3,0
	Triclosan	15	54,5	2144,7	414,6	182,7
FSM-Methode	BDE-26	1	n. n.	2,4	< 0,5	n. n.
	BDE-28	10	< 0,5	18,1	4,7	1,9
	Summe Br3DE	10	1,4	20,5	6,7	1,9
	BDE-47	13	< 0,5	46,6	12,0	6,0
	Summe Br4DE	13	< 0,5	46,6	12,0	6,0
	BDE-99	7	n. n.	3,8	0,9	< 0,5
	BDE-100	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	Summe Br5DE	7	n. n.	4,1	1,0	< 0,5
	BDE-153	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 105: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Oxidationsgraben (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	171,6	19782,4	2955,3	926,8
	Carbamazepin	8	n. n.	948,1	187,6	37,1
	Clofibrinsäure	13	< 2,0	223,1	55,5	35,2
	Diclofenac	13	n. n.	1587,2	327,3	219,8
	Diethyltoluolamid	16	8,6	7131,4	743,7	193,0
	Ibuprofen	16	14,0	1687,6	438,5	375,1
Phen-Methode	Bisphenol A	16	772,6	42436,4	5020,9	1596,7
	Butylphenol	16	208,3	21157,1	2573,1	668,8
	o-Hydroxybiphenyl	16	17,8	3639,2	687,2	200,6
	p-Hydroxybiphenyl	9	n. n.	52,1	7,8	1,2
	Hydroxybutylanisol (BHA)	14	< 5,0	285,3	59,6	32,0
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	1204,5	40873,0	8133,0	6519,7
	Methylparaben	16	1397,0	494361,4	72037,3	11022,1
	Nonylphenole	16	88,8	25850,3	3644,6	1774,1
	Octylphenol	16	29,8	850,2	287,8	308,3
	Phthalsäure	16	1247,1	397383,6	52676,9	17181,3
	Salicylsäure	16	659,2	95679,7	10852,7	2038,3
	Terephthalsäure	16	36,7	159164,7	20954,0	2190,3
	Tetrabrombisphenol A	16	6,4	145,6	42,5	21,9
	Triclosan	16	40,5	4440,1	883,0	233,0
FSM-Methode	BDE-26	13	n. n.	107,1	23,3	14,1
	BDE-28	15	n. n.	2555,1	336,2	136,7
	Summe Br3DE	15	n. n.	2662,3	360,0	166,3
	BDE-47	16	0,7	5995,0	1339,6	840,0
	Summe Br4DE	16	0,7	6119,0	1367,1	871,3
	BDE-99	15	n. n.	3109,2	1270,0	693,0
	BDE-100	14	n. n.	553,4	214,6	116,6
	Summe Br5DE	15	n. n.	3662,7	1489,2	822,7
	BDE-153	10	n. n.	394,2	108,7	62,6
	BDE-154	11	n. n.	312,8	123,3	120,4
	Summe Br6DE	12	n. n.	707,0	251,1	233,6
BDE-180	1	n. n.	511,8	32,0	n. n.	
Summe Br7DE	1	n. n.	511,8	32,0	n. n.	

Tabelle 106: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Nachklärung des Oxidationsgrabens (c_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	11,9	1074,3	171,2	51,6
	Carbamazepin	1	n. n.	18,9	< 5,0	n. n.
	Clofibrinsäure	11	n. n.	402,2	46,9	11,0
	Diclofenac	5	n. n.	323,4	27,7	< 5,0
	Diethyltoluolamid	9	n. n.	2641,5	214,7	6,0
	Ibuprofen	16	5,6	943,4	269,1	51,4
Phen-Methode	Bisphenol A	16	11,5	772,9	229,7	158,0
	Butylphenol	15	< 5,0	1709,1	198,7	41,0
	o-Hydroxybiphenyl	13	n. n.	1004,1	111,8	18,5
	p-Hydroxybiphenyl	4	n. n.	5,3	0,8	n. n.
	Hydroxybutylanisol (BHA)	7	< 5,0	41,7	13,6	< 5,0
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	197,7	10989,2	3732,8	2036,6
	Methylparaben	15	< 10,0	761,1	262,7	183,1
	Nonylphenole	15	< 5,0	183,1	71,6	57,7
	Octylphenol	14	< 5,0	151,5	35,7	28,7
	Phthalsäure	16	12,4	2286,6	641,2	548,3
	Salicylsäure	15	n. n.	1664,2	244,6	125,7
	Terephthalsäure	6	n. n.	494,7	37,9	< 10,0
	Tetrabrombisphenol A	8	n. n.	46,8	6,9	1,2
	Triclosan	16	2,3	107,0	27,0	18,4
FSM-Methode	BDE-26	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-28	5	n. n.	2,0	< 0,5	< 0,5
	Summe Br3DE	5	n. n.	2,0	< 0,5	< 0,5
	BDE-47	12	< 0,5	6,0	1,9	1,0
	Summe Br4DE	12	< 0,5	6,0	1,9	1,0
	BDE-99	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-100	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	Summe Br5DE	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-153	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 107: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Schlamm aus dem Nachklärbecken des Oxidationsgrabens (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 17 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	< 10,0	16077,4	2415,0	1718,4
	Carbamazepin	8	n. n.	1501,3	332,9	n. n.
	Clofibrinsäure	12	n. n.	700,7	135,7	15,8
	Diclofenac	13	n. n.	24384,0	3529,5	623,7
	Diethyltoluolamid	15	n. n.	4831,8	944,8	426,3
	Ibuprofen	16	n. n.	2665,0	832,8	553,7
Phen-Methode	Bisphenol A	16	n. n.	8010,2	2771,9	1727,9
	Butylphenol	16	n. n.	44032,6	3759,4	990,7
	o-Hydroxybiphenyl	11	n. n.	411,1	67,7	9,8
	p-Hydroxybiphenyl	11	n. n.	208,3	30,1	1,3
	Hydroxybutylanisol (BHA)	15	n. n.	1168,6	115,7	35,0
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	n. n.	51002,0	11265,2	6933,6
	Methylparaben	17	471,1	304903,3	57504,0	33289,8
	Nonylphenole	16	n. n.	13451,8	3332,9	2398,9
	Octylphenol	16	n. n.	2362,3	574,3	431,9
	Phthalsäure	17	479,7	196686,6	51351,5	38635,6
	Salicylsäure	17	411,5	55002,5	8910,1	5474,8
	Terephthalsäure	16	< 10,0	108885,0	16276,1	7660,6
	Tetrabrombisphenol A	16	n. n.	62,4	30,5	32,5
	Triclosan	16	n. n.	6635,0	1193,3	484,3
FSM-Methode	BDE-26	15	n. n.	106,5	36,0	24,2
	BDE-28	17	49,9	3631,2	626,7	239,7
	Summe Br3DE	17	64,2	3737,7	667,8	280,2
	BDE-47	17	341,8	10068,9	2309,8	1423,8
	Summe Br4DE	17	341,8	10139,4	2361,2	1468,0
	BDE-99	17	278,5	9193,4	2128,0	1669,1
	BDE-100	17	27,1	1573,2	348,2	224,1
	Summe Br5DE	17	316,4	10766,6	2490,8	1885,9
	BDE-153	11	n. n.	538,0	124,0	108,8
	BDE-154	12	n. n.	876,3	173,0	141,5
	Summe Br6DE	12	n. n.	1489,2	324,2	269,9
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 108: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Denitrifikationsbecken (C_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 8 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	8	76,8	11976,1	3350,5	1258,2
	Carbamazepin	5	< 5,0	78,5	19,7	12,9
	Clofibrinsäure	8	4,4	399,1	121,1	40,7
	Diclofenac	8	68,6	62852,7	10397,9	926,2
	Diethyltoluolamid	8	6,6	4467,6	812,2	39,9
	Ibuprofen	8	157,5	1453,2	808,8	774,2
Phen-Methode	Bisphenol A	8	460,3	31976,7	6978,6	877,4
	Butylphenol	8	49,2	4893,8	1197,3	335,0
	o-Hydroxybiphenyl	8	8,3	614,9	175,7	97,3
	p-Hydroxybiphenyl	6	n. n.	1531,6	204,4	5,8
	Hydroxybutylanisol (BHA)	7	< 5,0	389,7	94,3	42,9
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	8	1582,0	16722,3	5728,0	4502,6
	Methylparaben	8	303,6	988344,7	172693,6	69103,7
	Nonylphenole	8	37,9	4762,1	1098,2	112,2
	Octylphenol	8	46,3	4462,3	1056,9	347,5
	Phthalsäure	8	375,8	575653,2	100501,6	42809,5
	Salicylsäure	8	159,5	80866,2	16703,5	6736,0
	Terephthalsäure	7	< 10,0	366743,5	66124,8	18349,5
	Tetrabrombisphenol A	8	1,0	72,9	22,1	12,8
	Triclosan	8	20,0	2694,7	1166,9	1200,3
FSM-Methode	BDE-26	8	8,2	115,2	29,4	14,3
	BDE-28	8	38,4	4494,3	861,9	225,9
	Summe Br3DE	8	46,6	4609,5	893,5	238,4
	BDE-47	8	773,9	11362,2	3260,6	1544,3
	Summe Br4DE	8	795,9	11455,4	3302,3	1580,4
	BDE-99	8	1356,5	4250,7	2381,8	2260,9
	BDE-100	8	233,1	782,7	395,8	345,2
	Summe Br5DE	8	1610,6	5033,4	2783,7	2641,2
	BDE-153	8	42,6	436,9	146,4	119,6
	BDE-154	8	86,5	702,9	248,6	210,4
	Summe Br6DE	8	138,7	1139,8	413,1	357,1
BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	

Tabelle 109: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Nitrifikationskaskade (C_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	105,7	31675,8	4202,0	1444,6
	Carbamazepin	15	n. n.	948,6	243,6	30,6
	Clofibrinsäure	16	4,2	2288,8	228,9	85,4
	Diclofenac	16	31,0	4385,9	800,6	306,5
	Diethyltoluolamid	16	8,6	1756,6	516,9	398,4
	Ibuprofen	16	16,9	917,6	217,0	135,6
Phen-Methode	Bisphenol A	16	61,4	44250,2	5454,1	2130,8
	Butylphenol	16	27,4	2343,9	1020,1	746,1
	o-Hydroxybiphenyl	15	n. n.	10059,1	883,4	85,5
	p-Hydroxybiphenyl	12	n. n.	6427,0	722,5	2,9
	Hydroxybutylanisol (BHA)	15	< 5,0	155,0	49,3	51,3
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	688,2	9503,6	4737,4	3794,2
	Methylparaben	16	283,4	724497,2	66707,3	14379,0
	Nonylphenole	16	34,2	41643,5	4073,8	1494,7
	Octylphenol	16	42,6	2600,9	679,7	524,6
	Phthalsäure	16	450,1	169907,5	33379,5	23735,1
	Salicylsäure	16	217,9	60002,8	7553,9	2618,7
	Terephthalsäure	16	13,2	191512,0	22332,6	3849,5
	Tetrabrombisphenol A	15	< 1,0	173,8	38,5	22,6
	Triclosan	16	16,6	4403,4	932,3	578,0
FSM-Methode	BDE-26	12	n. n.	277,7	26,8	11,2
	BDE-28	16	32,6	1859,3	327,2	103,8
	Summe Br3DE	16	32,6	2137,1	356,1	116,7
	BDE-47	16	166,6	17854,4	2175,8	762,0
	Summe Br4DE	16	170,4	17854,4	2191,4	780,0
	BDE-99	15	n. n.	20115,7	2329,5	1016,2
	BDE-100	15	n. n.	2553,7	323,3	140,3
	Summe Br5DE	15	n. n.	22669,4	2654,7	1156,5
	BDE-153	11	n. n.	123,5	51,9	67,9
	BDE-154	12	n. n.	250,2	93,9	96,4
	Summe Br6DE	12	n. n.	395,4	152,4	172,7
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 110: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Überschussschlamm des Belebungsverfahrens (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 17 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]	
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	17	11,6	31477,5	4705,6	2237,6	
	Carbamazepin	8	n. n.	8114,0	1113,4	n. n.	
	Clofibrinsäure	16	n. n.	1526,0	353,3	337,8	
	Diclofenac	13	n. n.	90599,3	6471,1	464,9	
	Diethyltoluolamid	15	n. n.	8114,0	1668,1	252,5	
	Ibuprofen	17	124,1	2838,5	746,7	443,4	
Phen-Methode	Bisphenol A	17	599,8	139422,9	17365,1	3005,6	
	Butylphenol	17	113,9	6248,0	1659,9	1232,5	
	o-Hydroxybiphenyl	15	n. n.	712,4	131,5	20,3	
	p-Hydroxybiphenyl	12	n. n.	291,5	66,8	29,2	
	Hydroxybutylanisol (BHA)	14	n. n.	2775,0	253,1	76,5	
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	17	532,0	41271,3	10870,6	8239,9	
	Methylparaben	17	482,4	352634,7	68844,0	50262,2	
	Nonylphenole	16	58,4	27399,5	6614,4	5087,2	
	Octylphenol	12	n. n.	6724,1	2579,3	1605,6	
	Phthalsäure	17	1448,3	286377,7	78233,1	39465,9	
	Salicylsäure	17	511,4	153802,8	16707,0	6416,2	
	Terephthalsäure	17	16,2	353282,3	42998,6	4904,4	
	Tetrabrombisphenol A	17	1,4	105,4	32,2	27,7	
	Triclosan	17	49,5	5170,5	1807,6	1628,1	
	FSM-Methode	BDE-26	13	n. n.	4031,4	294,7	28,7
		BDE-28	17	52,2	15526,4	1669,2	215,6
Summe Br3DE		17	56,7	16056,4	1968,6	255,4	
BDE-47		17	219,4	29344,2	4723,4	2155,7	
Summe Br4DE		17	219,4	29502,5	4779,8	2185,0	
BDE-99		17	344,4	8411,3	2554,4	2287,1	
BDE-100		17	39,1	1299,2	403,2	302,0	
Summe Br5DE		17	388,3	9710,5	2972,4	2712,7	
BDE-153		13	n. n.	683,8	179,1	177,9	
BDE-154		14	n. n.	1151,8	267,8	202,8	
Summe Br6DE		14	n. n.	1929,7	484,5	357,6	
BDE-180		0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.	
Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.		

Tabelle 111: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Nachklärung des Belebungsverfahrens (c_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	10,6	763,6	157,0	77,6
	Carbamazepin	5	n. n.	20,5	3,9	n. n.
	Clofibrinsäure	15	< 2,0	228,8	44,5	16,9
	Diclofenac	11	n. n.	760,4	107,8	25,4
	Diethyltoluolamid	11	n. n.	1345,0	178,5	18,1
	Ibuprofen	16	18,2	553,3	144,7	121,3
Phen-Methode	Bisphenol A	16	27,7	964,3	258,6	215,6
	Butylphenol	16	12,6	3860,7	350,5	55,8
	o-Hydroxybiphenyl	14	n. n.	306,6	50,6	17,8
	p-Hydroxybiphenyl	9	n. n.	10,3	2,3	0,7
	Hydroxybutylanisol (BHA)	8	< 5,0	654,0	59,8	12,8
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	205,5	13685,5	3904,7	3096,6
	Methylparaben	14	< 10,0	2009,0	398,3	111,6
	Nonylphenole	16	13,9	521,3	139,1	86,4
	Octylphenol	16	6,4	455,2	81,0	41,3
	Phthalsäure	15	47,1	6154,0	1495,2	384,0
	Salicylsäure	15	3,0	1414,6	203,5	58,6
	Terephthalsäure	5	n. n.	73,3	10,9	< 10,0
	Tetrabrombisphenol A	9	n. n.	38,2	5,8	1,0
	Triclosan	16	5,6	68,0	27,0	24,2
FSM-Methode	BDE-26	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-28	6	n. n.	1,9	< 0,5	< 0,5
	Summe Br3DE	6	n. n.	1,9	< 0,5	< 0,5
	BDE-47	8	n. n.	12,5	2,7	1,5
	Summe Br4DE	8	n. n.	12,5	2,7	1,5
	BDE-99	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-100	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br5DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-153	1	n. n.	1,2	< 0,5	n. n.
	BDE-154	1	n. n.	6,4	< 0,5	n. n.
	Summe Br6DE	1	n. n.	8,5	0,6	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 112: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Faulschlamm (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 15 Proben; FSM: n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Median- wert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	15	3766,6	133712,3	28235,4	16080,7
	Carbamazepin	7	n. n.	17918,4	3894,7	n. n.
	Clofibrinsäure	14	n. n.	2872,8	706,5	288,6
	Diclofenac	10	n. n.	13829,9	1978,3	921,9
	Diethyltoluolamid	15	42,1	21608,5	5699,3	945,5
	Ibuprofen	15	2143,8	50186,8	11654,3	4645,2
Phen-Methode	Bisphenol A	15	2359,4	212815,3	56939,8	45559,7
	Butylphenol	15	3594,6	54298,4	17671,3	14690,8
	o-Hydroxybiphenyl	15	132,6	8990,7	3680,9	3053,8
	p-Hydroxybiphenyl	15	12,4	5097,7	1270,4	685,9
	Hydroxybutylanisol (BHA)	14	n. n.	5793,5	1310,9	1031,5
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	15	13296,2	211266,5	68832,7	57571,8
	Methylparaben	15	31119,2	2911269,5	586889,9	180500,3
	Nonylphenole	15	8750,9	2144409,4	759308,1	721233,4
	Octylphenol	15	2345,0	355788,3	122370,6	108287,7
	Phthalsäure	15	24788,8	1194741,0	391058,7	178771,4
	Salicylsäure	15	5677,3	310474,0	85954,6	47671,1
	Terephthalsäure	15	2716,2	842085,5	154315,9	51140,6
	Tetrabrombisphenol A	15	28,1	315,7	127,0	82,3
	Triclosan	15	1928,1	208432,0	46219,8	34049,6
FSM-Methode	BDE-26	12	6,2	3834,1	497,0	302,9
	BDE-28	16	16,8	7468,4	2630,2	1722,4
	Summe Br3DE	16	22,9	11302,5	3128,1	1950,7
	BDE-47	16	96,7	72446,9	22736,9	20740,0
	Summe Br4DE	16	99,5	73137,0	23275,6	21539,7
	BDE-99	16	64,8	37825,7	14935,1	13729,1
	BDE-100	15	n. n.	7043,5	2484,8	2091,3
	Summe Br5DE	16	78,9	45830,8	17556,0	15821,0
	BDE-153	9	n. n.	6935,9	1018,4	579,5
	BDE-154	10	n. n.	8054,3	1618,3	1325,3
	Summe Br6DE	10	n. n.	11021,6	2740,3	1735,0
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 113: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Tropfkörper
(C_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	15	< 10,0	904,0	213,2	133,3
	Carbamazepin	3	n. n.	23,4	< 5,0	n. n.
	Clofibrinsäure	15	< 2,0	393,4	56,6	14,1
	Diclofenac	7	n. n.	199,6	21,4	< 5,0
	Diethyltoluolamid	10	n. n.	3323,2	408,0	13,6
	Ibuprofen	16	56,9	2345,1	657,1	375,1
Phen-Methode	Bisphenol A	16	15,5	1621,9	295,8	169,7
	Butylphenol	16	8,4	6377,9	626,9	121,4
	o-Hydroxybiphenyl	15	< 0,5	120,1	30,4	26,8
	p-Hydroxybiphenyl	7	n. n.	53,0	5,4	< 0,5
	Hydroxybutylanisol (BHA)	11	n. n.	208,6	29,1	13,9
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	206,9	7620,9	2319,2	1203,2
	Methylparaben	15	< 10,0	3310,5	464,0	132,8
	Nonylphenole	16	55,4	491,1	227,2	242,5
	Octylphenol	16	10,5	143,8	64,1	49,8
	Phthalsäure	16	16,8	3550,0	865,7	253,7
	Salicylsäure	15	< 2,0	3793,3	415,3	63,7
	Terephthalsäure	6	n. n.	141,4	22,6	< 10,0
	Tetrabrombisphenol A	9	n. n.	120,7	11,3	1,2
	Triclosan	16	3,6	96,8	30,2	17,7
FSM-Methode	BDE-26	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-28	7	n. n.	30,9	2,9	< 0,5
	Summe Br3DE	7	n. n.	31,1	2,9	< 0,5
	BDE-47	12	< 0,5	102,5	11,4	1,5
	Summe Br4DE	12	< 0,5	102,5	11,4	1,5
	BDE-99	1	n. n.	0,6	< 0,5	n. n.
	BDE-100	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br5DE	1	n. n.	0,7	< 0,5	n. n.
	BDE-153	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 114: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf Mikrosieb des Tropfkörpers (C_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	16,4	782,0	215,5	186,6
	Carbamazepin	3	n. n.	17,1	< 5,0	n. n.
	Clofibrinsäure	14	< 2,0	280,7	45,4	20,2
	Diclofenac	6	n. n.	82,9	14,4	n. n.
	Diethyltoluolamid	12	n. n.	6470,4	734,0	16,4
	Ibuprofen	16	50,8	4117,6	814,1	677,6
Phen-Methode	Bisphenol A	16	34,5	9375,0	939,1	234,8
	Butylphenol	16	7,5	4350,9	749,3	215,1
	o-Hydroxybiphenyl	16	1,2	462,8	137,9	67,1
	p-Hydroxybiphenyl	8	n. n.	6,5	1,6	< 0,5
	Hydroxybutylanisol (BHA)	11	n. n.	106,7	22,7	16,0
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	266,6	17357,7	3361,3	1050,8
	Methylparaben	15	< 10,0	2753,6	368,8	131,1
	Nonylphenole	16	53,2	1209,9	339,7	258,9
	Octylphenol	16	5,4	282,1	93,2	57,7
	Phthalsäure	16	26,5	5091,8	824,8	312,6
	Salicylsäure	15	< 2,0	2672,0	322,4	81,8
	Terephthalsäure	6	n. n.	129,1	22,2	< 10,0
	Tetrabrombisphenol A	10	< 1,0	42,0	7,7	1,1
	Triclosan	16	5,1	90,2	30,9	25,6
FSM-Methode	BDE-26	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-28	8	n. n.	39,8	3,7	< 0,5
	Summe Br3DE	8	n. n.	39,9	3,7	< 0,5
	BDE-47	11	< 0,5	123,9	14,5	1,6
	Summe Br4DE	11	< 0,5	123,9	14,5	1,6
	BDE-99	2	n. n.	1,5	< 0,5	n. n.
	BDE-100	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	Summe Br5DE	2	n. n.	1,5	< 0,5	n. n.
	BDE-153	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 115: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf des Scheibentauchkörpers (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 15 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	15	41,3	7765,2	935,3	306,7
	Carbamazepin	7	n. n.	70,6	26,1	n. n.
	Clofibrinsäure	12	n. n.	435,1	50,7	18,3
	Diclofenac	12	n. n.	6837,2	536,9	25,7
	Diethyltoluolamid	15	11,4	2721,6	364,1	61,5
	Ibuprofen	15	29,4	2304,5	506,3	428,7
Phen-Methode	Bisphenol A	15	102,0	6556,5	899,5	505,4
	Butylphenol	15	21,6	2262,5	643,2	536,9
	o-Hydroxybiphenyl	13	n. n.	255,3	69,6	37,3
	p-Hydroxybiphenyl	7	n. n.	34,5	6,0	< 0,5
	Hydroxybutylanisol (BHA)	14	< 5,0	71,3	23,9	11,7
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	15	849,6	20560,7	4014,2	2989,5
	Methylparaben	15	123,9	105283,6	11692,6	1254,2
	Nonylphenole	15	188,8	3301,2	686,3	336,5
	Octylphenol	15	38,2	470,1	171,6	101,1
	Phthalsäure	15	691,8	188986,8	24377,8	4752,0
	Salicylsäure	15	62,7	7477,4	1522,9	285,9
	Terephthalsäure	13	< 10,0	14815,1	2478,1	138,8
	Tetrabrombisphenol A	14	< 1,0	167,8	22,2	6,0
	Triclosan	15	23,2	557,6	133,2	49,7
FSM-Methode	BDE-26	6	n. n.	168,2	20,5	< 0,5
	BDE-28	14	n. n.	8789,4	1155,2	28,9
	Summe Br3DE	14	n. n.	8957,7	1178,0	28,9
	BDE-47	14	< 0,5	14342,2	1924,1	51,0
	Summe Br4DE	14	< 0,5	14342,2	1924,2	51,0
	BDE-99	10	n. n.	1111,6	275,9	19,7
	BDE-100	10	n. n.	456,1	61,7	3,9
	Summe Br5DE	10	n. n.	1303,2	340,7	23,6
	BDE-153	5	n. n.	104,7	18,2	n. n.
	BDE-154	5	n. n.	138,2	22,5	n. n.
	Summe Br6DE	5	n. n.	242,8	46,6	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 116: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Ablauf der Nachklärung des Scheibentauchkörpers (c_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	13,7	1882,4	341,3	87,6
	Carbamazepin	0	n. n.	< 5,0	< 5,0	n. n.
	Clofibrinsäure	12	n. n.	271,4	59,3	7,3
	Diclofenac	6	n. n.	83,3	14,6	n. n.
	Diethyltoluolamid	12	n. n.	4479,6	376,6	16,8
	Ibuprofen	16	19,3	3240,7	668,2	318,6
Phen-Methode	Bisphenol A	16	19,2	7499,1	662,3	130,5
	Butylphenol	16	6,8	1826,1	420,8	148,9
	o-Hydroxybiphenyl	15	n. n.	114,1	35,7	24,2
	p-Hydroxybiphenyl	16	0,5	16,6	4,2	2,2
	Hydroxybutylanisol (BHA)	9	n. n.	99,5	20,8	11,6
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	159,3	16213,8	3227,1	1344,9
	Methylparaben	15	< 10,0	696,8	197,8	70,2
	Nonylphenole	16	17,3	603,0	238,9	191,3
	Octylphenol	14	< 5,0	148,8	54,0	42,1
	Phthalsäure	16	21,2	1984,5	606,5	334,7
	Salicylsäure	14	< 2,0	568,1	138,4	49,0
	Terephthalsäure	5	n. n.	136,9	16,4	< 10,0
	Tetrabrombisphenol A	9	n. n.	52,9	6,4	1,1
	Triclosan	16	7,2	109,3	27,8	21,4
FSM-Methode	BDE-26	1	n. n.	0,8	< 0,5	n. n.
	BDE-28	7	n. n.	42,9	4,0	< 0,5
	Summe Br3DE	7	n. n.	43,1	4,0	< 0,5
	BDE-47	9	< 0,5	250,1	19,3	0,9
	Summe Br4DE	9	< 0,5	250,1	19,3	0,9
	BDE-99	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-100	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br5DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-153	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 117: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Schlamm aus dem Nachklärbecken des Scheibentauchkörpers (c_{Ges})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 15 Proben; FSM: n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	14	< 10,0	12858,6	2779,0	1150,7
	Carbamazepin	7	n. n.	7526,0	633,9	n. n.
	Clofibrinsäure	12	n. n.	818,4	132,0	37,8
	Diclofenac	12	n. n.	109501,5	13573,6	247,3
	Diethyltoluolamid	15	9,3	7526,0	762,5	129,8
	Ibuprofen	15	19,3	5881,5	1102,5	449,8
Phen-Methode	Bisphenol A	15	137,9	259645,1	19376,4	1326,6
	Butylphenol	15	15,6	3692,1	733,4	309,8
	o-Hydroxybiphenyl	12	n. n.	363,9	69,2	13,1
	p-Hydroxybiphenyl	13	n. n.	167,3	49,9	29,8
	Hydroxybutylanisol (BHA)	14	< 5,0	935,5	146,4	35,3
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	15	452,6	20885,7	5125,4	2978,0
	Methylparaben	15	191,8	526053,5	86611,5	22962,7
	Nonylphenole	15	7,2	19866,0	4797,8	2861,4
	Octylphenol	14	< 5,0	5963,6	885,0	334,6
	Phthalsäure	15	461,7	159068,4	48422,5	20755,4
	Salicylsäure	15	115,0	149232,9	14670,0	3131,4
	Terephthalsäure	14	< 10,0	127168,9	26597,2	7379,7
	Tetrabrombisphenol A	14	< 1,0	110,8	23,8	18,9
	Triclosan	15	14,2	48755,8	4577,0	1629,6
FSM-Methode	BDE-26	11	n. n.	334,8	60,1	31,1
	BDE-28	15	n. n.	37659,3	3607,2	745,6
	Summe Br3DE	15	n. n.	37705,7	3682,5	790,9
	BDE-47	16	0,5	20087,9	5465,4	2834,9
	Summe Br4DE	16	0,5	20342,1	5583,1	2888,3
	BDE-99	15	n. n.	16958,6	5029,5	2688,9
	BDE-100	14	n. n.	3056,7	856,8	473,0
	Summe Br5DE	15	n. n.	20015,3	5906,1	3189,8
	BDE-153	11	n. n.	946,2	285,5	217,7
	BDE-154	12	n. n.	1351,2	380,1	281,0
	Summe Br6DE	12	n. n.	3407,6	755,9	505,2
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Tabelle 118: Konzentrationen der organischen Spurenstoffe im Gesamtablauf des LFKW (C_{WP})

	Substanz	Anzahl positiver Befunde (n = 16 Proben)	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]	Mittelwert [ng/l]	Medianwert [ng/l]
AM-Methode	4-t-Butylbenzoesäure	16	11,5	493,9	113,4	76,9
	Carbamazepin	2	n. n.	9,4	< 5,0	n. n.
	Clofibrinsäure	13	n. n.	143,2	39,8	10,0
	Diclofenac	9	n. n.	494,3	93,9	14,6
	Diethyltoluolamid	11	n. n.	1300,0	123,8	11,0
	Ibuprofen	16	6,4	369,8	123,0	62,1
Phen-Methode	Bisphenol A	16	30,1	868,8	254,7	116,4
	Butylphenol	16	6,6	833,9	174,3	66,4
	o-Hydroxybiphenyl	14	n. n.	231,7	39,3	9,9
	p-Hydroxybiphenyl	9	n. n.	28,7	2,9	0,7
	Hydroxybutylanisol (BHA)	10	< 5,0	134,4	25,3	10,3
	Hydroxybutyltoluol (BHT)	16	204,6	27450,7	4877,5	1602,1
	Methylparaben	14	< 10,0	2681,4	321,8	80,1
	Nonylphenole	16	8,0	257,9	112,7	114,0
	Octylphenol	16	5,2	197,7	85,2	93,6
	Phthalsäure	16	23,0	13289,5	1316,7	257,3
	Salicylsäure	15	< 2,0	1901,9	284,3	40,4
	Terephthalsäure	4	n. n.	134,0	15,7	< 10,0
	Tetrabrombisphenol A	9	n. n.	39,6	7,7	1,2
	Triclosan	16	5,5	116,7	35,6	19,5
FSM-Methode	BDE-26	0	n. n.	< 0,5	< 0,5	n. n.
	BDE-28	6	n. n.	1,1	< 0,5	< 0,5
	Summe Br3DE	6	n. n.	1,1	< 0,5	< 0,5
	BDE-47	11	< 0,5	4,6	1,5	1,0
	Summe Br4DE	11	< 0,5	4,6	1,5	1,2
	BDE-99	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-100	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br5DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-153	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-154	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br6DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	BDE-180	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
	Summe Br7DE	0	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.

Lebenslauf

Carmen Schneider
Wilhelm-Gayer-Str. 30
73630 Remshalden
Tel.: 0172-9480518

Persönliches: Geburtsdatum: 31.10.1970
Geburtsort: Mögglingen
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Werdegang: 2000 – voraus. März 2005 Universität Stuttgart
Wissenschaftliche Angestellte

1994 – 2000 Universität Stuttgart
Diplom-Ingenieur Umweltschutztechnik

1993 – 1994 Konz Baustoffe und Baustoff-union Winnenden
Sachbearbeiterin

1991 – 1993 Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
4 Semester Chemie/Diplom

1990 – 1991 messma-kelch-robot GmbH
Sachbearbeiterin

1981 – 1990 Max-Planck-Gymnasium Schorndorf
Allgemeine Hochschulreife

Tätigkeit neben dem Studium:
1996 – 1999
Freie Mitarbeiterin in einem Nachhilfeinstitut

Ausland: 1991
5 monatiger Au-pair-Aufenthalt in Dublin, Irland