

Mikroverunreinigungen – Abwasserentsorgung vor neuen Anforderungen?

Durch eine verbesserte chemische Analytik werden in den Gewässern vermehrt Arzneimittel und hormonaktive Stoffe nachgewiesen. Sie werden grösstenteils über den Urin ausgeschieden und gelangen so ins Abwasser. In der Kläranlage wird ein Teil der Stoffe durch Sorption und biologischen Abbau eliminiert. Der andere Teil gelangt mit dem geklärten Abwasser in die Gewässer. Dieser Artikel zeigt mögliche Massnahmen auf, mit denen auch die verbleibenden Stoffe eliminiert werden können. Dazu gehören einerseits nachhaltige Massnahmen an der Quelle wie ein Umweltlabel für Arzneimittel, die Vorbehandlung von Spitalabwässern und die getrennte Behandlung von Urin. Da diese jedoch nur längerfristig umgesetzt werden können, ist es andererseits sinnvoll, auch technische Massnahmen wie die Erhöhung des Schlammalters im Belebungsbecken der Kläranlagen und bei kritischen Fällen die Ozonierung des gereinigten Abwassers zu erwägen.

Heute sind in der Europäischen Union (EU) etwa 100 000 verschiedene Chemikalien gemeldet, von denen rund 30 000 in einer Menge von mehr als einer Tonne auf dem Markt vertrieben werden [1]. Es ist unvermeidlich, dass bei der Herstellung und Ent-

sorgung sowie beim Gebrauch der Stoffe auch Anteile in die Umwelt gelangen. Durch die sich ständig verbessernde chemische Analytik findet man im Abwasser, in den Gewässern und im Klärschlamm vermehrt Verbindungen in sehr niedrigen

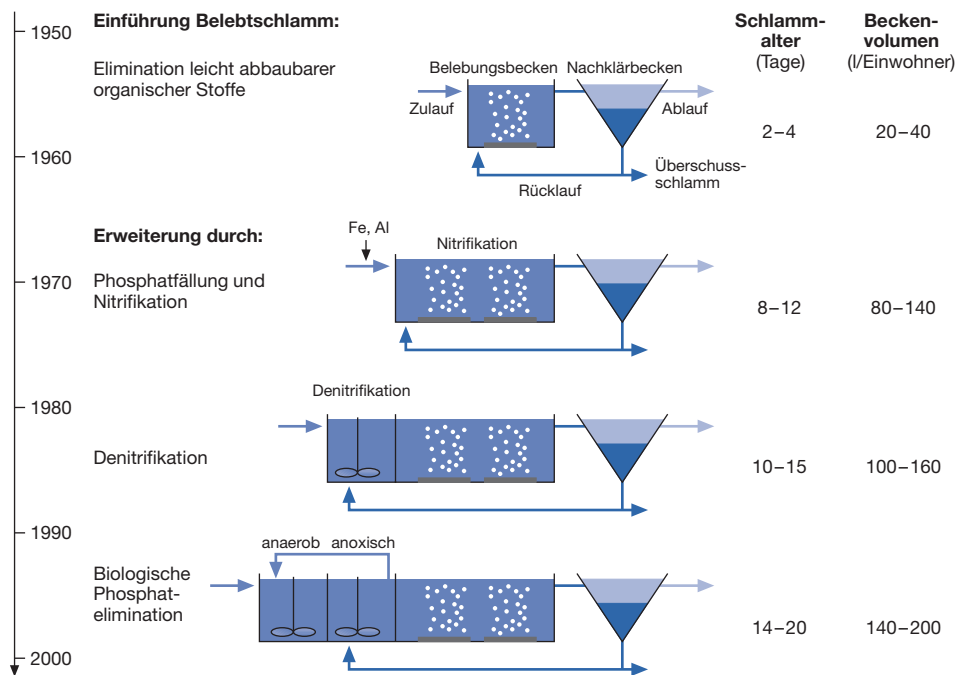
Konzentrationsbereichen (Mikro- und Nanogramm pro Liter), die als Mikroverunreinigungen bezeichnet werden. Dazu gehören so bekannte Vertreter wie das Pestizid Atrazin, der Kunststoffzusatz Bisphenol A und das Benzinantiklopfmittel Methyl-Tertiär-butyl-methyläther. Erst seit einigen Jahren weiss man, dass sich darunter auch Substanzen befinden, die z.B. in Körperpflege- und Arzneimitteln eingesetzt werden. Heute werden in der EU ca. 3300 verschiedene Stoffe als Arzneimittel verwendet. Bedeutsam sind Wirkstoffe, die u.a. als Analgetika, Antibiotika, Antidiabetika, Beta-blocker, Kontrazeptiva, Lipidsenker, Psychopharmaka oder Zytostatika eingesetzt werden.

Arzneimittelrückstände im Wasser – eine nicht zu unterschätzende Gefahr

Arzneimittel gelangen in der Regel über die natürlichen Ausscheidungen wie Urin oder

Geschichtliche Entwicklung des Belebtschlammverfahrens

Im Laufe der Zeit ist es gelungen, mehrere Prozesse in das Belebtschlammverfahren zu integrieren: Anfänglich wurden Kläranlagen nur für den Abbau von organischen Stoffen ausgelegt. Um die Phosphatbelastung der Seen zu reduzieren, wird das Phosphat seit Ende der sechziger Jahre mittels chemischer Fällung entfernt. Der mehrheitlich aus dem Urin stammende Stickstoff führte Ende der siebziger Jahre im Einzugsgebiet von Flüssen zur Einführung der Nitrifikation, bei der das für Fische toxische Ammoniak in das weniger bedenkliche Nitrat umgewandelt wird. Durch Nitrat ist jedoch die Gefahr einer Stickstoffüberdüngung der Meeresküstengewässer gegeben. Daher wird die Nitrifikation seit Mitte der achtziger Jahre meist mit einer partiellen Denitrifikation ergänzt, bei der Nitrat in molekularen Stickstoff umgewandelt wird. In den neunziger Jahren wurde die biologische Phosphatelimination durch Vorschalten einer anaeroben Zone eingeführt. Dadurch reichern sich im Schlamm Polyphosphat speichernde Bakterien an.



Faeces in das Abwassersystem. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil der im Abwasser enthaltenen Arzneimittel wird aber auch durch unsachgemässe Entsorgung über die Toilette eingetragen. Eine deutsche Studie [2] untersuchte das Vorkommen von 55 Arzneimittelwirkstoffen und 9 Metaboliten im Ablauf von 49 Kläranlagen sowie in den jeweiligen Gewässern, in die die geklärten Abwässer eingeleitet werden (Vorfluter). Dabei konnten in den Kläranlagenabläufen 36 Wirkstoffe und 5 Metaboliten in Konzentrationen bis zu mehreren µg/l nachgewiesen werden. In den Gewässern wurden noch Spitzenkonzentrationen von über 1 µg/l (z.B. Betablocker und Antiepileptika) gemessen.

Darüber hinaus machen in den letzten Jahren neuartige Umwelteffekte wie die Verweiblichung von Fischen von sich reden. Sie werden zum Teil auf den chronischen Eintrag hormonaktiver (endokriner) Substanzen zurückgeführt. Dazu gehören neben den körpereigenen Hormonen, die ebenso mit dem Urin ausgeschieden werden, auch diejenigen Arzneimittel, die aufgrund ihrer hormonellen Wirkung eingesetzt werden wie z.B. die Kontrazeptiva und Antidiabetika. Einigen anderen Arzneimittelwirkstoffen, wie z.B. β-Sitosterol (zur Senkung des Cholesterinspiegels) und Clenbuterol (Asthmamedikament), wird zusätzlich zu ihrer nichthormonellen Hauptwirkung, eine hormonelle Nebenwirkung zugeschrieben. Für die meisten Arzneimittel sind jedoch keine endokrinen Wirkungen bekannt. Das mag aber auch daran liegen, dass sie niemals auf etwaige hormonelle Wirkungen getestet wurden. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Gruppe der Arzneimittelwirkstoffe mit ungewollten hormonellen Nebenwirkungen viel grösser ist als angenommen.

Leider weiss man bis anhin nur wenig darüber, wie sich Arzneimittelrückstände beim Durchlaufen des Abwassers in der Kläranlage verhalten und durch welche Prozesse sie aus dem Abwasser eliminiert werden.

Solche Daten wären jedoch einerseits für eine umfassendere Umweltrisikoprüfung unerlässlich, andererseits liefern sie die Grundlage für die Erarbeitung von Massnahmen zur Verbesserung der biologischen und chemischen Abbauleistung in Kläranlagen. Der vorliegende Artikel gibt anhand ausgewählter Beispiele einen Überblick über die Eliminationsprozesse und stellt mögliche Massnahmen zur Diskussion.

Eliminationsprozesse in der kommunalen Kläranlage

Ob Spurenstoffe in einer Kläranlage eliminiert werden, hängt wesentlich vom Ausbaustand der biologischen Reinigungsstufe ab. In den letzten 40 Jahren hat sich die biologische Abwasserreinigung schrittweise an die sich verschärfenden Abwassereinleitbedingungen angepasst. Dies wird anhand des meist eingesetzten Belebtschlammverfahrens beschrieben (siehe Kasten S. 7).

Die wichtigsten Eliminationsprozesse sind:

- die Sorption an suspendierte Feststoffe im Abwasser, die sich im Vor- bzw. Nachklärbecken als Primär- und Sekundärklärslamm absetzen;

- der Abbau von Substanzen durch Bakterien im Belebtschlamm, der als biologische Mineralisation bzw. Transformation bezeichnet wird;

- das Ausgasen mit der Belüftungsluft; allerdings ist dieser Prozess für die betrachteten Spurenstoffe vernachlässigbar, da es sich meist um grössere, lipophile und nur teilweise ungeladene Moleküle mit geringer Flüchtigkeit handelt.

Sorption

Bei der Sorption von organischen Spurenstoffen unterscheidet man:

- die Adsorption: hydrophobe Wechselwirkungen der aliphatischen und aromatischen

Gruppen einer Verbindung mit der lipophilen Zellmembran der Mikroorganismen und den Fettfraktionen des Schlammes;

- die Adsorption: elektrostatische Wechselwirkungen von positiv geladenen Gruppen der Chemikalien mit den negativ geladenen Oberflächen der Mikroorganismen.

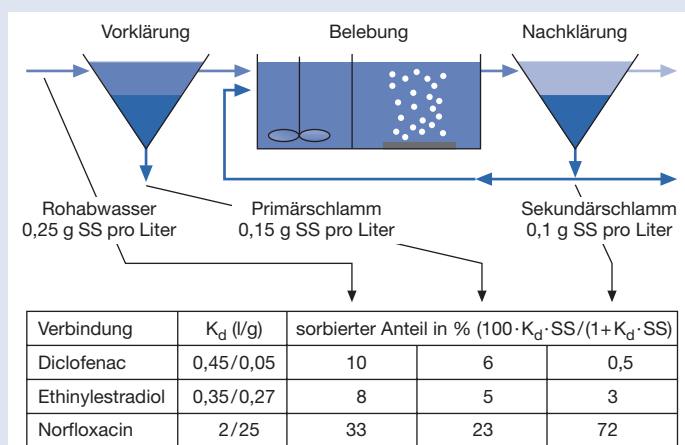
Welche Menge einer Substanz sorbiert (C_{sorbiert}), kann durch ein vereinfachtes lineares Modell ausgedrückt werden. Sie ist abhängig von der Sorptionskonstante K_d , der Konzentration suspendierter Stoffe (SS), an die sich die Substanz anheften kann und dem Anteil der Substanz, der in gelöster Form vorliegt ($C_{\text{gelöst}}$):

$$C_{\text{sorbiert}} = K_d \cdot \text{SS} \cdot C_{\text{gelöst}}$$

Die Sorptionskonstante K_d hat die Einheit l/g. Sie kann bei überwiegend hydrophoben Wechselwirkungen aus dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient abgeschätzt oder muss bei elektrostatischen Wechselwirkungen mittels Sorptionsversuchen bestimmt werden.

Eine Substanz, die relativ gut an suspendierte Feststoffe sorbiert, ist das Antibiotikum Norfloxacin (Abb. 1) [3, 4]. Die Sorption beruht grösstenteils auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der positiv geladenen Aminogruppe von Norfloxacin und den negativ geladenen Oberflächen der Mikroorganismen. In einer Studie, die in der Kläranlage Zürich Werdhölzli durchgeführt wurde, konnte die EAWAG nachweisen, dass bei einer Überschussschlammproduktion von 0,1 g/l Abwasser bis zu 80% Norfloxacin an den Sekundärslamm sorbieren [4]. Der Grund dafür ist, dass Mikroorganismen im Nachklärbecken den überwiegenden Anteil der suspendierten Partikel stellen, was sich in einer relativ hohen Sorptionskonstante $K_d \approx 25$ l/g manifestiert. Im Vorklärbecken dagegen liegt die Sorptionskonstante von Norfloxacin nur bei $K_d \approx 2$, weil der Primärslamm trotz gleicher Feststoffkonzentration wesentlich weniger Mikroorganismen, dafür aber eine grosse Fettfraktion enthält. Daraus ergibt sich, dass nur etwa 20% Norfloxacin an den Primärslamm sorbieren. Bei anderen Sub-

Abb. 1: Sorptionskonstante und sorbierter Anteil ausgewählter Verbindungen an die suspendierten Stoffe im Zulauf sowie im Primär- (bezogen auf Zulauf Vorklärung) und Sekundärslamm (bezogen auf Ablauf Vorklärung) [3, 4]. Spalte K_d : erster Wert für Primärslamm, zweiter Wert für Sekundärslamm.



stanzen, z.B. dem entzündungshemmenden Diclofenac (Wirkstoff von Voltaren) und Stoffen, die zur Gruppe der Estrogene gehören, ist der Anteil, der sorbiert wird, wesentlich kleiner (Abb. 1). Bei diesen Stoffen überwiegen die hydrophoben Wechselwirkungen.

Klärschlamm ist ein wichtiger Indikator, um die anthropogene Belastung des Abwassers durch Problemstoffe zu dokumentieren. Deshalb ist es wichtig, die Qualitätskontrolle auch nach dem landwirtschaftlichen Klärschlammverbot weiter beizubehalten.

Biologischer Abbau

Da die diskutierten Spurenstoffe meist nur in Konzentrationen von 10^{-5} – 10^{-9} g/l im Abwasser vorkommen, ist ein biologischer Abbau nur möglich, wenn den Bakterien ein primäres Substrat zur Verfügung steht. Beim biologischen Abbau von Spurenstoffen unterscheidet man zwischen:

- dem Mischsubstratwachstum, bei dem die Bakterien den Spurenstoff als Kohlenstoff- und Energiequelle verwenden und dabei vollständig mineralisieren, und
- dem Kometabolismus, bei dem die Bakterien den Spurenstoff nur teilweise abbauen bzw. umwandeln und nicht als Kohlenstoffquelle nutzen.

Die Transformation bzw. der Abbau einer Substanz kann unter aeroben und/oder anaeroben Bedingungen geschehen. Er ergibt sich durch die zufällige Affinität eines Spurenstoffs mit den bakteriellen Enzymen im Belebtschlamm. Dabei wird mit steigendem Schlammalter auch die Chance eines Abbaus grösser (Abb. 2). Der Grund ist, dass die bakterielle Lebensgemeinschaft vielfältiger wird, weil auch langsamere wachsende Bakterien in den Belebtschlamm einwachsen können. Dies zeigt sich z.B. bei Diclofenac und dem Kontrazeptivum 17α -Ethinylestradiol. Ein signifikanter Abbau der beiden Substanzen ist erst zu verzeichnen, wenn der Belebtschlamm im aeroben Teil der Anlage etwa 8 Tage alt ist. Bei steigendem Schlammalter konkurrieren die

Bakterien um komplexere, schlechter abbaubare Verbindungen. In Gegenwart von leicht abbaubarem Substrat oder bei starken temporären Substratbelastungen kann der Abbau der Spurenstoffe jedoch trotz hohem Schlammalter beeinträchtigt werden.

Die natürlichen Estrogene 17β -Estradiol und Estron werden sowohl im aeroben als auch im anoxischen Teil der biologischen Reinigungsstufe mineralisiert. Dagegen wird das künstliche 17α -Ethinylestradiol nur unter aeroben Bedingungen abgebaut. Abbildung 3 fasst die Ergebnisse einer Studie zum Verbleib von 17α -Ethinylestradiol zusammen [5].

Bedingt durch die tiefen Konzentrationen der Spurenstoffe erfolgt der Abbau meist als Reaktion erster Ordnung ($r_{\text{Abbau}} = k_{\text{Abbau}} \cdot \text{SS} \cdot C_{\text{Spurenstoff}}$). Dabei ist eine kaskadenartige Anordnung des belüfteten Beckenvolumens von Vorteil, da dies zu tieferen Ablaufkonzentrationen führt als in einem vollaufmischtem Becken.

Massnahmen an der Quelle

Viele Arzneimittelwirkstoffe oder ihre unterschiedlichen Abbauprodukte stellen allerdings polare Substanzen dar, die kaum oder gar nicht biologisch abbaubar sind und ebenso wenig an Partikel sorbieren. Beim

Durchlaufen der Kläranlage werden sie nur unbedeutend eliminiert und gelangen mit dem Kläranlagenabfluss in die Gewässer. Dieses Problem kann nachhaltig nur mit Massnahmen an der Quelle gelöst werden.

Umweltlabel für Arzneimittel: Ein Medikament wird kaum verboten, wenn es in der Umwelt biologisch nicht abbaubar ist. In Schweden wird jedoch unter Mithilfe der chemischen Industrie ein Umweltlabel eingeführt, das dem Arzt und dem Patienten ermöglicht, beim Vorhandensein ähnlich wirkender Medikamente das umweltfreundlichste für eine Behandlung auszuwählen [6].

Verbesserung der Umweltbeurteilung: Bis anhin basierte die ökotoxikologische Beurteilung einer chemischen Verbindung meist auf der Bestimmung der akuten oder chronischen Toxizität in Umweltsystemen. Substanzen jedoch, die aufgrund ihrer hormonellen Wirkung eingesetzt werden, sowie Substanzen, die im Verdacht stehen, zusätzlich zu ihrer Hauptwirkung, eine hormonelle Nebenwirkung auszuüben, müssen eine besondere Beachtung finden [7]. Es sollte berücksichtigt werden, dass hormonaktive Substanzen bereits bei geringsten Konzentrationen wirksam sein können. Weiter sollten bei der Abschätzung der Konzentrationen im Gewässer das Verhalten der

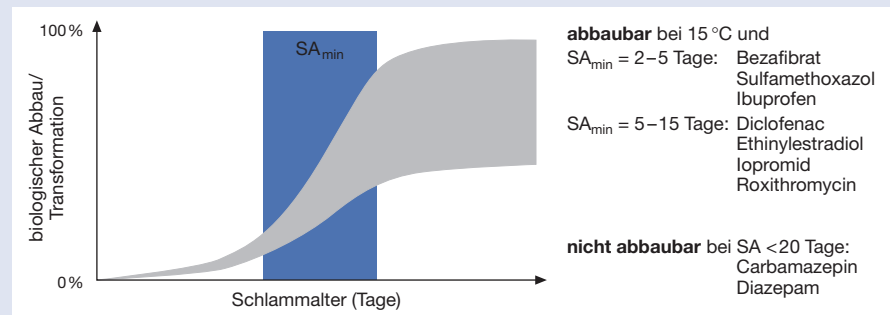


Abb. 2: Der biologische Abbau bzw. die Transformation von Spurenstoffen (grauer Bereich) ist abhängig vom Schlammalter (SA) des Belebtschlamm [3].

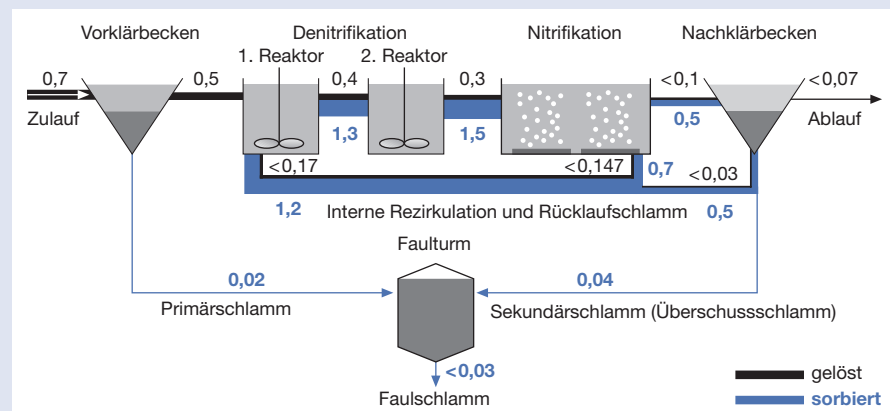


Abb. 3: Stofffluss und Abbau des Kontrazeptivums 17α -Ethinylestradiol in der Kläranlage Wiesbaden, Deutschland [5]. Die Angaben sind in g pro Tag. Der Wert im Zulauf umfasst sowohl das gelöste als auch das in konjugierter Form vorliegende Ethinylestradiol.

Stoffe in der Kläranlage sowie der saisonal schwankende Verbrauch der Arzneistoffe mit einkalkuliert werden, was nicht immer einfach ist.

Vorbehandlung von Spitalabwässern: Spitalabwässer sind meist stark mit Medikamenten kontaminiert. Zudem scheint gerade in Spitalabwässern das Risiko der Resistenzbildung bei Bakterien gegeben, weil sich darin auch beträchtliche Antibiotikamengen finden [8]. Für diese These spricht, dass in Spitalabwässern deutlich mehr antibiotikaresistente Bakterien vorkommen als in häuslichen Abwässern. Eine Vorbehandlung von Spitalabwässern, z.B. mit Membranverfahren zur Abtrennung der Keime und Ozonierung des Ablaufs zur Oxidation der gelösten, persistenten Arzneimittel, ist daher zu erwägen.

Urinseparierung: Da Arzneimittel und Hormone zum grössten Teil über den Urin ausgeschieden werden, würde eine Separierung und separate Behandlung des Urins die Medikamentenbelastung des Abwassers stark reduzieren (siehe auch Artikel von J. Lienert, S.14).

Versickerung von Regenwasser: Eine getrennte Ableitung und Versickerung des Regenwassers reduziert nicht nur die Schwermetallbelastung und die Fracht an organischen Schadstoffen im Abwasser und Klärschlamm, sondern auch die hydraulische Belastung der Kläranlage (siehe auch Artikel von M. Boller, S. 24).

Weitergehende Massnahmen bei der kommunalen Abwasserreinigung

Da die Einführung der beschriebenen Massnahmen an der Quelle jedoch sehr zeitaufwändig ist und sicherlich einige Dekaden benötigt, ist es kurzfristig sinnvoll, weitergehende chemische oder physikalische Verfahren zur Abwasserbehandlung zu entwickeln. Diese technischen Massnahmen dürfen die Massnahmen an der Quelle jedoch nicht ersetzen.

Schlammalter erhöhen: Organische Spurenstoffe werden deutlich besser abgebaut,

wenn das Schlammalter des Belebtschlammes etwa acht Tage oder mehr beträgt (Abb. 3). Doch noch längst nicht alle Kläranlagen in der Schweiz und der EU erfüllen diese Anforderungen. Einem Ausbau der mittleren und grösseren Kläranlagen auf ein totales Schlammalter von 10–15 Tagen – Nitrifikation kombiniert mit Denitrifikation (siehe Kasten S. 7) – ist daher sinnvoll. Dies hätte den weiteren Vorteil, dass Stickstoff effizient eliminiert würde, so dass gleichzeitig die Forderung der EU – 70–80%ige Stickstoffelimination für Kläranlagen im Einzugsgebiet von sensitiven Gewässern wie dem Rhein – erfüllt werden könnte. Würden die Anlagen ausserdem noch mit einer vorgeschalteten anaeroben Zone zur biologischen Phosphorelimination erweitert (siehe Kasten S. 7), ergibt sich die Möglichkeit einer separaten Teilrückgewinnung des Phosphats durch Rücklösung von Polyphosphat aus dem Überschussschlamm kombiniert mit chemischer Fällung. Dies ist eine Technologie, die heute noch wenig grosstechnisch erprobt ist, in Holland jedoch zusammen mit der Phosphatindustrie gefördert wird. Dies würde das Recycling von Phosphor teilweise wieder ermöglichen, welches durch das Verbot der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung unterbrochen wurde [9].

Ozonierung des biologisch geklärten Ablaufs: Bei ökotoxikologischen Bedenken (ungenügende Verdünnung der Abwässer im Vorfluter, starke Vorbelastung und Empfindlichkeit des Gewässers und direkte Infiltration des Abwassers in den Untergrund) ist eine Ozonierung des biologisch gereinigten Abwassers vor dem Kläranlagenablauf zu erwägen. Nach Behandlung mit 5–10 mg Ozon pro m³ Abwasser sind Arzneimittel in der Regel nicht mehr nachweisbar [10]. Lediglich die aus Spitalabwässern stammenden iodierten Röntgenkontrastmittel konnten nicht vollständig oxidiert werden. Die Wirksamkeit des Ozons ist abhängig von der Hintergrundbelastung des Abwassers mit gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen und den chemischen Eigenschaften der verbliebenen Substanzen [11]. Bei den in der Schweiz vorkommenden tiefen Hintergrundbelastungen genügt meist eine Ozonkonzentration von 5 g/m³. Dabei ist zwar nur mit einem Preis von einigen Rappen pro m³ Abwasser zu rechnen, der Energieaufwand liegt jedoch bei etwa 0,1 kWh/m³, ist also im Vergleich zum gesamten Energieverbrauch einer Anlage bedeutend. Daher ist die Anwendung des Verfahrens auf kritische Fälle begrenzt. Vor einer grosstechnischen Anwendung ist in jedem Fall das Schicksal der bei der Ozo-

nierung entstehenden Metaboliten zu untersuchen.

Weitergehende Verfahren wie die Nanofiltration und Aktivkohleadsorption sind zu teuer und nur interessant, wenn das Abwasser zur Grundwasseranreicherung oder direkt als Trinkwasser wieder verwendet wird.

Kurzfristig werden sicherlich bei umweltkritischen Bedingungen weitergehende Massnahmen in der Kläranlage schneller zu einem Erfolg führen. Längerfristig sind jedoch die nachhaltigen Massnahmen an der Quelle zu bevorzugen.



Hansruedi Siegrist, Umweltingenieur, ist Leiter der Abteilung «Ingenieurwissenschaften» und beschäftigt sich mit den chemischen, physikalischen und biologischen Prozessen der kommunalen Abwasserreinigung.

Koautoren: Adriano Joss, Alfredo Alder, Christa McArdeU-Bürgisser, Anke Göbel, Elvira Keller, EAWAG, und Thomas Ternes, Bundesanstalt für Gewässerkunde, D-56068 Koblenz

- [1] Giger W. (2002): Umgang mit Risikofaktoren. EAWAG news 53, 3–5.
- [2] Ternes T. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32, 3245–3260.
- [3] EU-Projekt Poseidon (2002/2003): Periodic Reports. www.eu-poseidon.com.
- [4] Golet E., Xifra I., Siegrist H., Alder A., Giger W. (2003): Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. Environmental Science & Technology 37, 3243–3249.
- [5] Andersen H., Siegrist H., Halling-Sørensen B., Ternes T. (2003): Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. Environmental Science & Technology, in press.
- [6] Wennmalm A. (2003): A proposed environmental classification system for medicinal products. Envirpharma conference, Lyon, France.
- [7] Knacker T. (2003): Preliminary Environmental risk assessment for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). Envirpharma conference, Lyon, France.
- [8] Giger W., Alder A., Golet E., Kohler H., McArdeU C., Molnar E., Pham Thi N., Siegrist H. (2003): Antibiotikaspuren auf dem Weg von Spital- und Gemeindeabwasser in die Fließgewässer: Umweltanalytische Untersuchungen über Einträge und Verhalten. Tutzing Symposium, Deutschland.
- [9] Roeleveld P., Loeffen P., Temmink H., Klapwijk B. (2003): Dutch analysis for P-recovery from municipal wastewater. Proceedings of the international conference: Biosolids 2003 – Wastewater as a resource, Trondheim, Norway, p. 263–270.
- [10] Ternes T., Stüber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M., Teiser B. (2003): Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Research 37, 1976–1982.
- [11] Huber M., Canonica S., Park G., von Gunten U. (2002): Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. Environmental Science & Technology 37, 1016–1024.