



Das Verhalten organischer Spurenstoffe während der Abwasserbehandlung

Sebastian Zühlke, Dortmund; S.Zuehlke@infu.uni-dortmund.de

Zusammenfassung

Arzneimittelrückstände und Inhaltsstoffe aus Körperpflege-mitteln sind organische Abwasserschadstoffe. Werden sie bei der Behandlung des Abwassers nicht effektiv entfernt, besteht die Gefahr der Kontamination des Oberflächenwassers und bei genügender Mobilität und Persistenz sogar des Grundwassers. Biologische Prozesse und die Sorption an den Klärschlamm führen zur Entfernung einer Vielzahl der Schadstoffe. Jedoch passieren einige Verbindungen die Abwasserbehandlung unbeschadet. Nachgeschaltete Verfahren wie Membranfiltration oder oxidative Behandlungen des Abwassers versprechen hier eine effektive Entfernung der öko- und humantoxikologisch bisher nicht ausreichend untersuchten organischen Spurenstoffe.

Einleitung

Industrieabwässer und kommunale Abwässer können vielfältige Verunreinigungen enthalten. Um die als Vorfluter genutzten Gewässer zu schützen, müssen neben den anorganischen Belastungen vor allem organische Schadstoffe durch die Behandlung des Abwassers in den Kläranlagen möglichst entfernt werden. Zu den organischen Umweltkontaminanten die in den letzten Jahren besondere Aufmerksamkeit erhielten, zählen u. a. Arzneimittelrückstände und Inhaltsstoffe aus Körperpflegemitteln (PPCPs : pharmaceuticals and personal care products) [1]. Da viele dieser PPCPs während der Abwasserbehandlung nicht oder nicht vollständig entfernt werden, können sie mit dem gereinigten Wasser in die Oberflächengewässer gelangen. Die hohe Polarität und Persistenz einer Vielzahl dieser Verbindungen kann zum Übergang in die Grundwasserleiter führen und in urbanen Ballungszentren können sie bis in das Trinkwasser gelangen [2-4]. In den letzten Jahren zeigten zahlreiche, weltweit durchgeführte Untersuchungen, dass die Kontamination mit Arzneimittelrückständen sowohl für Oberflächen- als auch für Grundwässer bedeutsam ist [1, 3, 5].

Toxikologische Bewertung

PPCPs können auch in geringer Konzentration öko-toxikologisch wirksam sein und ein humantoxikologisches Langzeitrisiko ist derzeit nicht auszuschließen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen, welche auf das endokrine System wirken (EDC : endocrine disrupting compound), wie das in oralen Kontrazeptiva verwendete Ethinylestradiol. Studien [6, 7] belegen, dass die Exposition von Fischen mit nur 0,1 ng/l Ethinylestradiol eine Verweiblichung wildlebender männlicher Fischarten hervorrufen kann. Vor allem die

Persistenz einiger PPCPs in der Umwelt auf Grund schlechter biologischer Abbaubarkeit stellt ein nicht zu unterschätzendes Gefahrenpotential dar [4]. Für die meisten organischen Wasserschadstoffe ist die toxikologische Datenlage unzureichend. Zudem sollte das Prinzip der Konzentrations-Additivität für z.B. Arzneimittelrückstände generell in Betracht gezogen werden, nach dem Verbindungen auch in Konzentrationen unterhalb ihrer Wirkungsschwelle zur Gesamtoxizität eines Substanzgemisches beitragen können [8].

Instrumentelle Umweltanalytik

Die Bestimmung von PPCPs in der aquatischen Umwelt erfolgt heute zumeist durch die Kopplung von gas- und flüssigchromatographischen Techniken mit empfindlichen und selektiven Detektoren. Zur Verbesserung der gaschromatographischen Eigenschaften können geeignete Derivatisierungen durchgeführt werden [9], welche jedoch den personellen und zeitlichen Aufwand der Methoden beträchtlich erhöhen. Die Kopplung von Gaschromatographie (GC) mit der Massenspektrometrie (MS) hat sich in der Umweltanalytik über viele Jahre bewährt [2]. Flüssigchromatographie (LC) gekoppelt mit der Massenspektrometrie hat sich für die Analytik polarer Kontaminanten durchgesetzt. Besonders die Tandemmassenspektrometrie ermöglicht die empfindliche und selektive Bestimmung ohne komplizierte Probenvorbereitung [10, 11]. Zur sicheren Quantifizierung in Umweltproben sind jedoch geeignete interne Standards zur Kompensation von Matrixeffekten notwendig [12, 13].

Untersuchung der Entfernung von PPCPs bei der kommunalen Abwasserreinigung

Organische Verbindungen können durch biologischen Abbau, Sorption an den Klärschlamm, Stripping oder nachgeschaltete Verfahren (z. B. Membranfiltration, chemische Oxidation) aus dem Abwasserstrom entfernt werden. Das Stripping hat für die meisten PPCPs auf Grund ihrer guten Wasserlöslichkeit nur eine geringe Bedeutung. Lediglich in Membranbioreaktoren mit gasumspülten Membranen wurde ein geringer Effekt z.B. auf Moschusduftstoffe beobachtet [14].

Ein biologischer Abbau ist oftmals Ursache für die Entfernung von organischen Kontaminanten aus dem Abwasser. So wurde das Abbauverhalten von hochpolaren Arzneimittelrückständen vergleichend in einer Großkläranlage und in Membranbioreaktoren untersucht (Tabelle 1) [15]. Es konnten eine Entfernung der Schadstoffe und signifikante Unterschiede zwischen den Anlagen festgestellt werden. Die biologischen Prozesse werden durch Temperatur,

hydraulischer Verweilzeit, Schlammalter und auch durch die Verdünnung des Abwassers wesentlich beeinflusst und können somit noch optimiert werden [14, 15].

Verbindung	mittlere Elimination MBR [%]	mittlere Elimination Kläranlage [%]
Acetylaminoantipyrin	53	30
Formylaminoantipyrin	25	10
Phenazon	39	18
Propyphenazon	27	3

Tabelle 1: Mittlere Elimination der Arzneimittel Phenazon und Propyphenazon sowie der Arzneimittelmetaboliten Acetylaminoantipyrin und Formylaminoantipyrin in einem kommunalen Klärwerk sowie Membranbelebungsanlagen (MBR); n=121; 11.01.2002-29.08.2003; aus [15]

In einem bislang zweiphasigen Projekt des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV) wurde die Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen intensiv betrachtet [16, 17]. Das an aktuelle Problemstoffe und den Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie angelehnte Substanzspektrum umfasst neben PPCPs u. a. auch EDCs wie Weichmacher und Alkylphenole sowie Flammschutzmittel. Neben dem biologischen Abbau der Verbindungen spielt die Sorption der weniger polaren Verbindungen an den Klärschlamm eine erhebliche Rolle bei der Entfernung der Schadstoffe aus der Wasserphase.

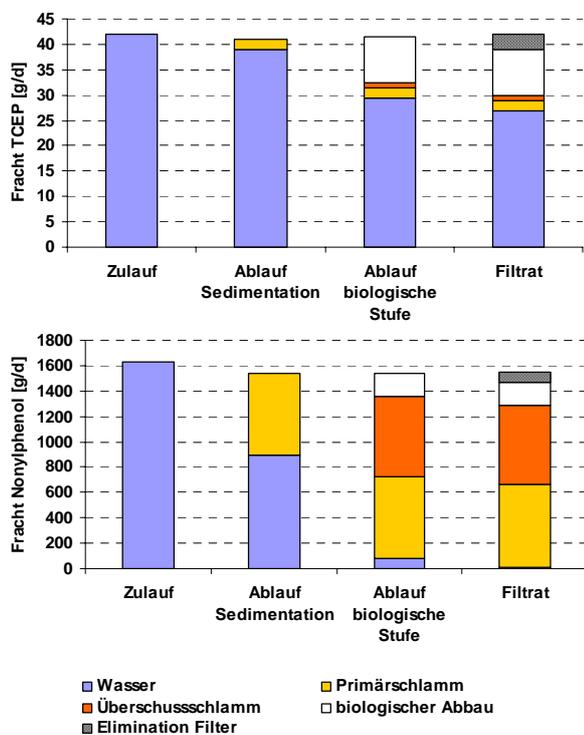


Abbildung 1: (→ [Grafik vergrößern](#)) Frachten des Flammschutzmittels TCEP und des Nonylphenols (Metabolit eines nichtionischen Tensides) in einer untersuchten Kläranlage, aus [17]

Die Ergebnisse dieses Projektes zeigen, dass biologische Prozesse, Sorption und sogar die nachgeschaltete Membraneinheit Einfluss auf die Entfernung von organischen Verbindungen aus dem Abwasser haben.

Oxidative Verfahren (z. B. Ozonierung) können ebenfalls zur Abreicherung organischer Verbindungen aus dem Abwasser führen. Untersuchungen im Rahmen des EU-Projektes Poseidon zeigten, dass eine Vielzahl der PPCPs zu moderaten Kosten aus dem geklärten Abwasser entfernt werden können [14]. Obwohl kommunale Kläranlagen generell schon mehr als 90% der wesentlichen EDCs zurückhalten, kann das estrogene Potential des geklärten Abwassers durch nachgeschaltete Verfahren erheblich verringert werden [14, 15].

Diskussion

Organische Schadstoffe können je nach physikochemischen Eigenschaften durch biologische Abwasserbehandlung, Sorption oder oxidative Verfahren aus dem Abwasser entfernt werden. Im Bereich Biologie und Sorption besteht jahrelange Erfahrung; die Entfernung der organischen Spurenstoffe ist hier jedoch ein positiver Begleiteffekt. In umfassenden Projekten wurden der Einfluss verschiedenster Prozessparameter studiert und generelle Aussagen zu Entfernungsraten bestimmter Stoffgruppen abgeleitet. Besonders mobile Verbindungen, wie einige polare und persistente Arzneimittlrückstände, können jedoch mit der herkömmlichen Abwasserbehandlung nicht entfernt werden und werden regelmäßig im gereinigten Abwasser detektiert. Diese Belastung kann durch nachgeschaltete Verfahren (Aktivkohle, Ozon, Membranen) zum Teil erheblich vermindert werden, was jedoch finanziellen Mehraufwand bedeutet. Die Entfernung organischer Verbindungen auf Grund biotischer und abiotischer Verfahren kann bei der Wasserbehandlung jedoch zur Bildung bisher unbekannter Metaboliten führen [18-20]. Der Untersuchung der toxikologischen Relevanz solcher Metaboliten sollte mehr Aufmerksamkeit zukommen [21]. Besonders nach oxidativer Abwasserbehandlung ist bislang weitestgehend unklar, welche „neuen“, möglicherweise aktiven Metaboliten aus den anthropogenen und natürlichen Wasserinhaltsstoffen entstehen. Weitere Untersuchungen zu den Transformationsprodukten sind somit für eine umfassende Risikoabschätzung unerlässlich.

Danksagung

Der Autor dankt dem Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“.

Literatur

- [1] Daughton, C.G., Ternes, T.A. **1999**, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107(6), 907-938.
- [2] Ternes, T., **2001**, Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 20, 419-434.
- [3] Heberer, Th., **2002a**, Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* 266, 175-189.
- [4] Heberer, Th., **2002b**, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
- [5] Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M.T., Thurmann, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. **2002**, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202-1211.
- [6] Routledge, E. J., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, C. G., Waldock, M., Sumpter, J. P. **1998**, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1559-1565.
- [7] Purdom, C.E., Hardimann, P. A., Bye, V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P., **1994**, Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8, 275-285.
- [8] Cleuvers, M. **2004**, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol. Environ. Safety* 59(3), 309-315.
- [9] Reddersen, K., Heberer, Th., **2003**, Multi-compound methods for the detection of pharmaceutical residues in various waters applying solid phase extraction (SPE) and gas chromatography with mass spectrometric (GC-MS) detection. *J. Sep. Sci.* 26, 1443-1450.
- [10] Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, Th. **2005**, Determination of estrogenic steroids in surface and wastewater applying liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.*, 28, 52-58
- [11] Hilton, M., Thomas, K., **2003**, Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples. *J. Chromatogr. A*, 1015, 129-141.
- [12] Löffler, D., Ternes, T., **2003**, Analytical method for the determination of the aminoglycoside gentamicin in hospital wastewater via liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1000, 583-588.
- [13] Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, Th. **2004a**, Determining polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). *Anal. Chem.*, 76, 6548-6554.
- [14] EU-Poseidon, final report, **2006**, available online under <http://poseidon.bafg.de/servlet>
- [15] Zuehlke, S., Duennbier, U., Lesjean, B., Gnirss, R., Buisson, H. **2006**, Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes. *Water Environ. Res.*, 78(13), 2480-2486.
- [16] Bericht des MUNLV NRW „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“, **2004**, ISBN 3-9808617-6-7
- [17] Abschlußbericht des MUNLV-Projektes „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen – Phase II“, **2006**, BCI Uni Dortmund
- [18] Zühlke, S. **2004**, Behavior of Phenazone-type Pharmaceuticals and their Metabolites as well as Carbamazepine and Estrogenic Steroids during Drinking, Surface and Wastewater Treatment. PhD Thesis, Technical University of Berlin.
- [19] Zuehlke, S., Duennbier, U., Heberer, Th. **2004b**, Detection and identification of phenazone-type drugs and their microbial metabolites in ground- and drinking water applying solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A*, 1050(2), 201-209.
- [20] Batt, A.L., Kim, S., Aga, D.S. **2006**, Enhanced biodegradation of iopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* 40(23), 7367 – 7373.
- [21] Haiss, A., Kummerer, K. **2006**, Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. *Chemosphere* 62(2), 294-302.

Korrespondenzadresse:

Dr. Sebastian Zühlke

Institut für Umweltforschung (INFU) Universität Dortmund,
44221 Dortmund www.infu.uni-dortmund.de