



TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DISSERTATION

Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

o.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Helmut Kroiß

Institutsnummer: 2261

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Bauingenieurwesen

von

Manfred Clara

Matr.Nr.: 9140101

Linke Wienzeile 130/24, 1060 Wien

Wien, im Dezember 2003

Kurzfassung

Im Gewässerschutz gewinnen Substanzen an Bedeutung, welche im Verdacht stehen, das Hormonsystem von Mensch und Tier zu beeinflussen, (endokrin wirksame Substanzen) sowie Arzneimittelrückstände. Viele dieser Substanzen gelangen über das Abwasser in die aquatische Umwelt, weshalb vor allem die Abwasserreinigung und die Leistungsfähigkeit von Kläranlagen zur Entfernung organischer Spurenschadstoffe hervorzuheben sind. In der vorliegenden Arbeit wird mit dem Belebtschlammverfahren, das weltweit am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Abwasserreinigung hinsichtlich dieser Fragestellung untersucht. Mit dem Membranbelebungsverfahren wird eine zusätzliche, zukunftsorientierte Technologie berücksichtigt.

Für die Entfernung der beschriebenen Substanzen sind unterschiedliche Prozesse (Strippung, Adsorption, Abbau) relevant. Mittels entsprechender Methoden werden prozesscharakterisierende Parameter bestimmt. Die Untersuchungen wurden in unterschiedlicher Skalierung (Labor- und Pilotmaßstab) durchgeführt und die Ergebnisse an großtechnischen Anlagen angewandt. Das wesentliche Ziel der Arbeit lag in der Untersuchung, ob und in welchem Ausmaß ein Zusammenhang zwischen erreichbaren Restbelastungen und Bemessungs- und Betriebsparametern besteht, wobei hier das Schlammalter hervorzuheben ist. Mit zunehmendem Schlammalter wurden für die meisten der untersuchten Substanzen sinkende Ablaufkonzentrationen gemessen. Als Mindestanforderung wird ein Bemessungsschlammalter von rund 10 Tagen (bei 10°C) angegeben. Neben diesen „abbaubaren“ Verbindungen wurden einige der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe nicht aus dem Abwasser entfernt und die Ablaufkonzentrationen liegen im Bereich der Zulaufkonzentrationen. Da diese Substanzen mit den derzeit eingesetzten Technologien zur Abwasserbehandlung nicht zurückgehalten werden, sind im Sinne einer nachhaltigen Sicherung der Wasserressourcen und vor allem des Trinkwassers entsprechende Technologien zu entwickeln. Auf mögliche zusätzliche Verfahrensschritte wird im Verlauf der Arbeit hingewiesen.

Hinweise auf die vielen offenen Fragen bei der Behandlung der Thematik, welche auf den zukünftigen Forschungsbedarf hinweisen, schließen die vorliegende Arbeit ab.

Abstract

Substances which are suspected to interfere with the hormone system of humans and/or animals, so called endocrine disrupting substances and pharmaceutical active compounds are of increasing importance in water pollution control. Many of these substances in the aquatic environment derive from wastewater, wherefore the potential to remove organic micropollutants in sewage treatment plants is to emphasise. The present work focuses on the activated sludge process as the worldwide widespread technology used in wastewater treatment. By including membrane bioreactors, a new and seminal technology was considered.

For the removal of organic micropollutants different processes as volatilisation, adsorption to the sludge and degradation are of relevance. Parameters describing these processes are derived applying adequate methods. The investigations were performed at different scales and the results were validated at existing sewage treatment plants. The main objective of the work consists in investigating whether a relation between the achievable residual concentrations and design parameters as the solids retention time exists. With increasing solids retention times effluent concentrations were found to decrease for most of the investigated substances. As minimum requirement a design value for the solids retention time of 10 days referred to 10°C can be stated. Beside these "degradable" compounds some of the investigated substances were not removed from the wastewater and effluent concentrations in the range of influent concentrations were measured. As certain substances were not removed by the most commonly used wastewater treatment technologies, adequate treatment techniques have to be developed in order to guarantee sustainable protection and preservation of existing water resources.

The work closes by referring to the open questions related to the presented topic. The uncertainties expressed by the huge number of open questions also give evidence on the needs of further researches.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Behandelte Stoffgruppen und Eigenschaften.....	4
2.1	Endokrin wirksame Substanzen (EDS).....	4
2.1.1	<i>Begriffsbestimmung, Wirkungsweise und Definition</i>	5
2.1.2	<i>Einteilung</i>	6
2.2	Arzneimittel	9
2.2.1	<i>Begriffsbestimmung und Definitionen</i>	9
2.2.2	<i>Einteilung</i>	11
2.3	Ausbreitungspfade	12
2.4	Verhalten bei der Abwasserreinigung.....	16
2.4.1	<i>Persistenz</i>	16
2.4.2	<i>Abiotischer Abbau (Chemische Reaktion)</i>	17
2.4.3	<i>Verflüchtigung und Strippung</i>	17
2.4.4	<i>Anreicherung (Akkumulation) und Adsorption</i>	18
2.4.5	<i>Biologischer Abbau</i>	20
3	Methodik.....	27
3.1	Laborversuche.....	27
3.1.1	<i>Adsorption</i>	27
3.1.2	<i>Abbau</i>	33
3.2	Untersuchte Kläranlagen.....	40
3.2.1	<i>Beschreibung der untersuchten Kläranlagen</i>	40
3.2.2	<i>Beprobung und Datenauswertung</i>	44
4	Ergebnisse.....	47
4.1	Beschreibung der ausgewählten Substanzen	47
4.1.1	<i>Xenohormone</i>	47
4.1.2	<i>Hormone</i>	51
4.1.3	<i>Arzneimittelwirkstoffe</i>	53
4.1.4	<i>Kosmetikainhaltstoffe</i>	55
4.2	Chemische Analytik mittels HPLC.....	56
4.3	Verflüchtigung und Strippung	60
4.4	Laborversuche.....	61
4.4.1	<i>Adsorption</i>	61
4.4.2	<i>Abbau</i>	72
4.5	Untersuchte Kläranlagen.....	96
4.6	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	111
4.6.1	<i>Xenohormone und Hormone</i>	112
4.6.2	<i>Arzneimittelrückstände</i>	119
4.6.3	<i>Kosmetikainhaltstoffe</i>	124
4.6.4	<i>Vergleich Membranbioreaktor – konventionelle Belebung</i>	127
5	Schlussbemerkungen	129
6	Literatur	134

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Endokrin wirksame Substanzen und deren Einsatzbereiche – eine Übersicht (Sattelberger, 2002)	7
Abbildung 2:	Mittlerer jährlicher Arzneimittelverbrauch [Packungen/Jahr] im internationalen Vergleich und Verbrauchsverteilung in Österreich in Abhängigkeit von der Altersgruppe	10
Abbildung 3:	Mögliche Quellen und Eintragspfade von Arzneimittelnrückständen in die aquatische Umwelt (nach Heberer, 2002a).....	13
Abbildung 4:	Pharmakokinetik (nach IAS, 2003).....	14
Abbildung 5:	Metabolismus von Carbamazepin (aus Römbke et al., 1996; zitiert in Reinke, 2003) ..	15
Abbildung 6:	Prozesse bei der Abwasserreinigung, denen organischer Substanzen unterliegen, (aus Rogers, 1996).....	16
Abbildung 7:	Schematische Darstellung des mikrobiologischen Abbaus organischer Verbindungen (Kreuzinger, 2000).....	21
Abbildung 8:	Beziehung zwischen mikrobiologischem Abbau und Substratkonzentration unter Zugrundelegung einer Umsatzkinetik nach Michaelis-Menten.	23
Abbildung 9:	Schematische Darstellung der Kinetik des biologischen Abbaues von Spurenschadstoffen in Abwasserreinigungsanlagen (Siegrist und Kreuzinger, 2003)...	24
Abbildung 10:	Ablaufkonzentration in Abhängigkeit vom Schlammalter.....	25
Abbildung 11:	Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten in Abwasserreinigungsanlagen (nach Ahel et al., 1994).	26
Abbildung 12:	Idealisierte Freundlich Isothermen in Abhängigkeit des Freundlich Exponenten, mit $1/n > 1$ (Fall 1), $1/n = 1$ (Fall 2) und $1/n < 1$ (Fall 3).	29
Abbildung 13:	Schematische Darstellung des Systems Versuchsanlage	38
Abbildung 14:	Fliessschema der Kläranlage 1 (Abwasserlinie).....	40
Abbildung 15:	Schematische Darstellung von Kläranlage 2 (Abwasserlinie)	41
Abbildung 16:	Schematische Darstellung der Kläranlage 3 (Abwasserlinie).....	42
Abbildung 17:	Fließschema des untersuchten Membranbioreaktors	43
Abbildung 18:	Fließschema der Kläranlage 4 (Abwasser und Schlammlinie)	44
Abbildung 19:	Zusammensetzung des bei den Versuchen verwendeten technischen Gemisches von NP _n EO (n=1-9)	49
Abbildung 20:	Transformationen natürlicher Östrogene und Östrogenkonjugate	52
Abbildung 21:	Korrelationen zwischen unterschiedlichen Konzentrationen der eingesetzten Substanzen und den jeweiligen Peakflächen für Bisphenol-A, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol sowie für verschiedene Arzneimittelwirkstoffe (Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen)	57
Abbildung 22:	Mittlere Abweichungen [%] der Messungen vom Sollwert in Abhängigkeit des Konzentrationsbereiches	59
Abbildung 23:	Gestrippter Anteil einer nicht abbaubaren Substanz in Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten K_H und des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten P_{OW} bzw. der Art der Belüftung (für $\log P_{OW}=10$) (nach Struijs et al., 1991)	61
Abbildung 24:	Konzentrationsverlauf verschiedener untersuchter Substanzen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit.....	62
Abbildung 25:	Ergebnisse der Linearisierung nach Freundlich für Belebtschlamm und inaktivierten Schlamm (Messwerte, Regression und Vertrauensbereich für ein 95 % Niveau)	63
Abbildung 26:	Auf den organischen Gehalt des Adsorbens normierter spezifischer Adsorptionskoeffizient K_{OM} für Bisphenol-A in Abhängigkeit von der gelösten Konzentration	64
Abbildung 27:	Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit E ₂ und EE ₂ und inaktiviertem Schlamm, Linearisierung nach Freundlich (Messwerte, Regression und Vertrauensbereich für ein 95 % Niveau)	66
Abbildung 28:	Spezifischer Adsorptionskoeffizient bezogen auf den organischen Gehalt des Adsorbens ($\log K_{OM}$) für E ₂ und EE ₂ in Abhängigkeit von der gelösten Gleichgewichtskonzentration.....	66
Abbildung 29:	Auf den organischen Gehalt des Adsorbens bezogener spezifischer Adsorptionskoeffizient K_{OM} (Mittelwerte, Versuch I n=4, Versuch II n=12) für ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe	67
Abbildung 30:	Konzentrationsverläufe und adsorbierte Stoffmenge in % der maximal adsorbierten Fracht in Abhängigkeit vom pH-Wert (Versuch mit Kalkmilch)	70

Abbildung 31:	Verteilung zwischen gelöster und gebundener Form für 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol.....	71
Abbildung 32:	Stoffumsatzraten für Bisphenol-A in Abhängigkeit der jeweiligen Ausgangskonzentration.....	72
Abbildung 33:	Konzentrationsverlauf von Bisphenol-A in Abhängigkeit von der Belüftungszeit.....	73
Abbildung 34:	Schematische Darstellung des Abbaues von Bisphenol-A (nach Lobos et al., 1992; ERA-BPA, 2002).....	74
Abbildung 35:	Umsatzraten r_{bio} [$\mu\text{g BP-A.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$] für Bisphenol-A mit einmaliger bzw. mehrmaliger (Adaption) Stoffzugabe.....	75
Abbildung 36:	Verlauf der gelösten Konzentrationen [nmol/l] und Summenhäufigkeitsverteilung (gelöst und adsorbiert) [%] bezogen auf den Zeitpunkt $t=0$ h von Nonylphenol (NP), Nonylphenolmono- (NP ₁ EO) und -diethoxylat (NP ₂ EO), sowie Nonylphenoxyethoxymono- (NP ₁ EC) und -diacetat (NP ₂ EC), während eines einwöchigen Zehrversuches.....	75
Abbildung 37:	Konzentrationsverlauf von 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol bezogen auf die jeweilige Anfangskonzentration und in Abhängigkeit von der Belüftungszeit.....	77
Abbildung 38:	Zusammenhang zwischen Substratkonzentration und Umsatzgeschwindigkeit für 17 α -Ethinylöstradiol.....	78
Abbildung 39:	Verlauf der gelösten Konzentrationen der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe bezogen auf die jeweilige Anfangskonzentration über den Versuchszeitraum	79
Abbildung 40:	Umsatzraten [$\text{mg.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$] für Bezafibrat und Ibuprofen in Abhängigkeit von der jeweiligen Anfangskonzentration c_0 [mg/l]	81
Abbildung 41:	Abschätzung einer antibiotikabedingten Hemmung in Abhängigkeit der eingesetzten Antibiotikakonzentration (Referenzprobe mit Antibiotikakonzentration gleich null) ...	81
Abbildung 42:	Darstellung der Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und CSB in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter (bezogen auf 20°C).....	84
Abbildung 43:	Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mittelwert, Minimum und Maximum) und Ergebnis der Bilanzierung für Bisphenol-A.....	85
Abbildung 44:	Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mittelwert, Minimum und Maximum) und Ergebnis der Bilanzierung für Nonylphenol	86
Abbildung 45:	Einfluss des spezifischen Adsorptionskoeffizienten auf die Bilanzierung.....	87
Abbildung 46:	Ergebnisse der Massenbilanzen für die Summe der natürlichen Östrogene (17 β -Östradiol, Östron und Östriol) und für 17 α -Ethinylöstradiol	88
Abbildung 47:	Mittelwerte der gemessenen Restkonzentrationen im Ablauf der Versuchsanlagen in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter	89
Abbildung 48:	Darstellung der Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und CSB in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter	90
Abbildung 49:	Ergebnisse der Massenbilanzen für die untersuchten Arzneimittelrückstände	91
Abbildung 50:	Korrelation zwischen der spezifischen Überschussschlammproduktion (ÜS_p) und den errechneten Entfernungen für Diclofenac in den Versuchsanlagen	92
Abbildung 51:	Volumetrische Umsatzraten $r_{i,bio}$ [$\text{ng.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$] einiger ausgewählter Substanzen, berechnet aus den Ergebnissen der Laborkläranlagen.....	95
Abbildung 52:	Gegenüberstellung der Frachten der untersuchten Stoffe in Zulauf, Ablauf und Überschussschlamm von Kläranlage 1	97
Abbildung 53:	Summenhäufigkeiten von NP, NP ₁ EO, NP ₂ EO, NP ₁ EC und NP ₂ EC in Zu- und Ablauf der Kläranlage 1 (100 % = Zulauf = 30,52 nmol/l)	97
Abbildung 54:	Gegenüberstellung der Frachten in Zulauf, Ablauf und Überschussschlamm der untersuchten Stoffe für die Kläranlage 2	98
Abbildung 55:	Summenhäufigkeiten von NP, NP ₁ EO, NP ₂ EO, NP ₁ EC und NP ₂ EC (100 % = 66,61 nmol/l) und OP, OP ₁ EO und OP ₂ EO (100 % = 2,22 nmol/l) in Zu- und Ablauf von Kläranlage 2. Die 100 %-Werte entsprechen den Zulaufwerten.....	99
Abbildung 56:	Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor (TP) und Kohlenstoff (CSB) für Kläranlage 3 und den Membranbioreaktor	100
Abbildung 57:	Gemessene Diclofenac Konzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichung) und Gegenüberstellung der Ergebnisse der Bilanzierung	102
Abbildung 58:	Verteilung von NP, NP ₁ EO, NP ₂ EO, NP ₁ EC und NP ₂ EC in Zu- und Ablauf der konventionellen Kläranlage und des Membranbioreaktors.....	103
Abbildung 59:	Vergleich der gerechneten Ablaufkonzentrationen mit den gemessenen Werten für Diclofenac und Bisphenol-A in Kläranlage 3 und dem Membranbioreaktor.....	104
Abbildung 60:	Bestimmung von Temperaturkorrekturfaktoren für die biomassespezifische Umsatzgeschwindigkeit k_{bio} für Bisphenol-A, NP und NPEO und Galaxolid.....	105

Abbildung 61:	Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und Kohlenstoff der ersten und der zweiten Stufe und TS-Bilanz der Schlammlinie	106
Abbildung 62:	Massenbilanz für Tonalid und Kläranlage 4	108
Abbildung 63:	Summenhäufigkeiten von NP, NP ₁ EO, NP ₂ EO, NP ₁ EC und NP ₂ EC in Zu- und Ablauf der Kläranlage 4 (100 % = Zulauf = 27,11 nmol/l)	110
Abbildung 64:	Beobachtete Bisphenol-A Entfernungen [%] und Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] in Abhängigkeit vom jeweiligen Schlammalter (Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C)	114
Abbildung 65:	Beobachtete Entfernungen [%] und Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] für die natürlichen Östrogene in Abhängigkeit vom jeweiligen Schlammalter (Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C)	116
Abbildung 66:	Beobachtete Entfernungen [%] und Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] für 17 α -Ethinylöstradiol in Abhängigkeit vom jeweiligen Schlammalter (Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C)	117
Abbildung 67:	Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Ibuprofen in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C	122
Abbildung 68:	Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Bezafibrat in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C	122
Abbildung 69:	Berechnete Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Tonalid in den beprobten Kläranlagen in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter bei 10°C	125
Abbildung 70:	Berechnete Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Galaxolid in den beprobten Kläranlagen in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter bei 10°C	125
Abbildung 71:	Einteilung der Membranverfahren nach der Porengröße und dem Betriebsdruck	127
Abbildung 72:	Verteilung zwischen gelöster Ablauffracht und Gesamtfracht in Abhängigkeit von der Schwebstoffkonzentration im Anlagenablauf und dem spezifischen Adsorptionskoeffizienten K _D	128
Abbildung 73:	Vereinfachte schematische Darstellung einer Risikoanalyse und -bewertung	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Auswahl von Stoffen mit (potenzieller) endokriner/hormoneller Wirkung (Sattelberger, 2002)	8
Tabelle 2:	Übersicht über in Österreich zugelassene Arzneimittelspezialitäten (ÖAK, 2003)	10
Tabelle 3:	Verbrauch von Arzneimittelwirkstoffen (> 5.000 kg) in Österreich nach Indikationsgruppen und deren Leitsubstanzen im Jahr 1997 (Sattelberger, 1999).	11
Tabelle 4:	Charakterisierung der Laborversuchsanlagen	36
Tabelle 5:	Zusammensetzung des synthetischen Abwassers	37
Tabelle 6:	Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 1 im Jahr 2002 (soweit Informationen verfügbar waren)	40
Tabelle 7:	Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 2 im Jahr 2002	41
Tabelle 8:	Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 3 im Jahr 2002	42
Tabelle 9:	Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 4 im Jahr 2002	44
Tabelle 10:	Anteil [%] der adsorbierten Fraktion an der Gesamtfracht in Abhängigkeit der Schwebstoffkonzentration und des spezifischen Adsorptionskoeffizienten	46
Tabelle 11:	Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Octyl- und Nonylphenol	47
Tabelle 12:	Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Octyl- und Nonylphenoethoxylaten und von Nonylphenolcarboxylaten	48
Tabelle 13:	Anwendung von NPEOs in der EU größer bzw. gleich 5.000 t im Jahre 1997 (aus ERA-NP, 1999)	49
Tabelle 14:	Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Bisphenol-A	50
Tabelle 15:	Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von 17 β -Östradiol, Östron, Östriol	51
Tabelle 16:	Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von 17 α -Ethinylöstradiol	53
Tabelle 17:	Zusammenfassung physikalisch-chemischer Eigenschaften der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe (ECT, 2003)	54

Tabelle 18:	Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Tonalid und Galaxolid (Balk und Ford, 1999).....	56
Tabelle 19:	Maximal gemessene Tonalid- und Galaxolidkonzentrationen [mg/kg] in verschiedenen Artikeln nach Produktkategorien geordnet (aus Hohenblum, 2003).....	56
Tabelle 20:	HPLC-Konfiguration zur Analyse verschiedener Spurenschadstoffe.....	57
Tabelle 21:	Vergleich der experimentell bestimmten Konzentrationen mit den theoretischen Werten, wobei $t_{TAB}(FG=4, \alpha=0,05)=2,776$ und $n=5$	58
Tabelle 22:	Potential für die Strippung (Emission in die Luft) der ausgewählten Substanzen nach Rogers (1996).....	60
Tabelle 23:	Gegenüberstellung der Koeffizienten der Freundlich Isotherme für den inaktivierten Schlamm (IAS), den Belebtschlamm (BS) und aller experimentell bestimmter Werte (IAS und BS zusammen).....	63
Tabelle 24:	Verteilungskoeffizienten K_D [l/kg] für NP, NP ₁ EO und NP ₂ EO.....	65
Tabelle 25:	Adsorptionskennwerte K_D , K_{OM} und K_{OC} der untersuchten Substanzen in l/kg.	69
Tabelle 26:	Auswertung der Zehrversuche im hohen Konzentrationsbereich.....	72
Tabelle 27:	Auswertung der Zehrversuche mit unterschiedlichen Bisphenol-A Anfangskonzentrationen.....	73
Tabelle 28:	Auswertung der Zehrversuche im hohen Konzentrationsbereich.....	78
Tabelle 29:	Zusammenfassung der aeroben Batchversuche für 17 β -Östradiol und 17 α -Etinylostradiol.....	79
Tabelle 30:	Zusammenfassung der Ergebnisse des aeroben Batchversuches für die ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe.....	80
Tabelle 31:	Zusammensetzung des Zulaufs der Versuchsanlagen (n=15).....	82
Tabelle 32:	Sollkonzentrationen und gemessene Wert der zugegebenen Xenohormone (n=6) und Hormone (n=9).....	83
Tabelle 33:	Eingestellte Schlammalter (t_{TS}), mittlere Betriebstemperaturen $T_{Reaktor}$ und errechnete Vergleichsschlammalter $t_{TS,VG}$ der verschiedenen Versuchsansätze.....	84
Tabelle 34:	Zusammensetzung des Zulaufs der Versuchsanlagen (n=42).....	89
Tabelle 35:	Sollkonzentrationen und gemessene Werte der zugegebenen Arzneimittelwirkstoffe in den Zuläufen der Laborkläranlagen (n=9).....	89
Tabelle 36:	Eingestellte Schlammalter, mittlere Betriebstemperaturen und errechnete Vergleichsschlammalter bei 20°C der verschiedenen Versuchsansätze mit Arzneimittelwirkstoffen.....	90
Tabelle 37:	Aus den Ergebnissen der Laborkläranlagen berechnete aerobe Umsatzgeschwindigkeiten $k_{i,bio}$ verglichen mit den in Kapitel 4.4.2.1 bestimmten.....	94
Tabelle 38:	Qualitative Zusammenfassung des beobachteten Entfernungspotentials der Versuchskläranlagen bezüglich der untersuchten Substanzen.....	96
Tabelle 39:	Betriebsschlammalter (t_{TS}), Temperatur im Belebungsbecken (T_{BB}) und Vergleichsschlammalter ($t_{TS,VG}$) bei 10°C, sowie die Ergebnisse der Massenbilanzen für Kläranlage 3 und den Membranbioreaktor während der Beprobungskampagnen.....	101
Tabelle 40:	Näherungswerte für eine Temperaturkorrektur für Bisphenol-A, Nonylphenol und Nonylphenolethoxylate und Galaxolid.....	106
Tabelle 41:	Schlammalter t_{TS} , mittlere Ablauftemperatur T und berechnete Vergleichsschlammalter $t_{TS,VG}$ der zwei biologischen Stufen der untersuchten Kläranlage.....	107
Tabelle 42:	Zusammenfassung der Ergebnisse der Bilanzierung der untersuchten Substanzen für die Kläranlage 4. Die angegebenen Entfernungen sind auf den Zulauf zur Biologie (Ablauf Sandfang) bezogen.....	108
Tabelle 43:	Zusammenfassung der beobachteten Entfernungen (qualitativ) für die Xenohormone und die natürlichen und synthetischen Hormone in den untersuchten Anlagen.....	113
Tabelle 44:	Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen s_e (ng/l bzw. nmol/l für die Summe der Nonyl- und Octylphenolethoxylate sowie die natürlichen Östrogene).....	113
Tabelle 45:	Zusammenfassung der beobachteten Entfernungen (qualitativ) der untersuchten Arzneimittelrückstände in den verschiedenen Anlagen.....	119
Tabelle 46:	Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe in den untersuchten Kläranlagen.....	120
Tabelle 47:	Zusammenfassung der beobachteten Entfernungen (qualitativ) der polyzyklischen Moschusverbindungen in den untersuchten Anlagen.....	124
Tabelle 48:	Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen für Tonalid und Galaxolid in den untersuchten Kläranlagen.....	125

Abkürzungen und Symbole

A	[m ³ kg ⁻¹]	spezifische Oberfläche des Adsorbens
BSB	[mg.l ⁻¹]	Biochemischer Sauerstoffbedarf
B _{TS}	[g CSB.gTS ⁻¹ .d ⁻¹]	CSB-Schlammbelastung
b _X	[d ⁻¹]	Zerfallsrate
CSB	[mg.l ⁻¹]	Chemischer Sauerstoffbedarf
C		Kohlenstoff
c	[mg.l ⁻¹], [mmol.l ⁻¹]	gesamte Konzentration
c _{i, 1-Oktanol}	[mg.l ⁻¹], [mmol.l ⁻¹]	Konzentration eines Stoffes i in 1-Oktanol
c _{i, Wasser}	[mg.l ⁻¹], [mmol.l ⁻¹]	Konzentration eines Stoffes i in Wasser
CO ₂	[mg.l ⁻¹]	Kohlendioxid
f _{om}	[kg OM kg ⁻¹]	organischer Masseanteil des Adsorbens
f _{oc}	[kg OC kg ⁻¹]	Gehalt des Adsorbens an organischem Kohlenstoff
f _{korrr}	[-]	Korrekturfaktor für Adsorption
f _p	[-]	Temperaturkorrektur für die endogene Atmung
F _i	[ng.d ⁻¹], [nmol.d ⁻¹]	Fracht eines Stoffes i
θ _R	[h ⁻¹], [d ⁻¹]	hydraulische Aufenthaltszeit
η	[-], [%]	Entfernung
H		Wasserstoff
H ₂ O	[mg.l ⁻¹]	Wasser
H ₂ S	[mg.l ⁻¹]	Schwefelwasserstoff
HCl		Salzsäure
K _H	[Pa.m ³ .mol ⁻¹]	Henry-Konstante
K _F	[mg ^{1-1/n} .l ^{1/n} .kg ⁻¹]	Adsorptionskoeffizient nach Freundlich
1/n	[-]	Exponent nach Freundlich
K _D	[l.kg TS ⁻¹]	spezifischer Adsorptionskoeffizient
K _{CC}	[l.kg Kolloide ⁻¹]	spezifischer Adsorptionskoeffizient
K _{OC}	[l.kg OC ⁻¹]	spezifischer Adsorptionskoeffizient bezogen auf den organischen Kohlenstoff des Adsorbens
K _{OM}	[l.kg OM ⁻¹]	spezifischer Adsorptionskoeffizient bezogen auf die organische Fraktion des Adsorbens
K _M	[mg.l ⁻¹]	Halbsättigungskonstante nach Monod
K _{MM}	[mg.l ⁻¹]	Halbsättigungskonstante nach Michaelis-Menten
K _{Luft, Wasser}	[-]	Luft zu Wasser Verteilungskoeffizient
k _{app}	[h ⁻¹], [d ⁻¹]	beobachtete Umsatzgeschwindigkeit
k _{bio}	[l.g oTS ⁻¹ .d ⁻¹]	Biomassespezifische Umsatzgeschwindigkeit
k _S	[d ⁻¹]	Reaktions-, Umsatzgeschwindigkeit (allgemein)
μ	[d ⁻¹]	Wachstumsrate
M _i	[ng], [nmol]	Masse eines Stoffes i
MW	[g.mol ⁻¹]	Molekulargewicht
n	[-]	Anzahl
N		Stickstoff
N _{Ges}	[mg.l ⁻¹]	Gesamtstickstoff
NaOH		Natronlaug
O ₂	[mg.l ⁻¹]	molekularer Sauerstoff
OV	[mg.d ⁻¹]	Sauerstoffzehrung, Atmung
OVC _g	[mg.l ⁻¹ .h ⁻¹]	endogene Atmung, Kohlenstoffgrundatmung
OVN _{max}	[mg.l ⁻¹ .h ⁻¹]	Nitrifikationsatmung, Stickstoffmaximalatmung
p	[Pa]	Dampfdruck
pH	[-]	pH-Wert
pK _a	[-]	Säureexponent, Dissoziationskonstante
P _{OW}	[-]	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient
P _{Ges}	[mg.l ⁻¹]	Gesamtphosphor
PO ₄	[mg.l ⁻¹]	Orthophosphat
PO ₄ -P	[mg.l ⁻¹]	Orthophosphat-Phosphor
Q	[m ³ .d ⁻¹]	Volumenstrom
R	[Pa.m ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹]	Gaskonstante R=0,8314
r _{bio}	[g.l ⁻¹ .d ⁻¹]	volumetrische Umsatzrate
s	[mg.l ⁻¹], [mmol.l ⁻¹]	gelöste Konzentration
S	[mg.l ⁻¹]	Löslichkeit in Wasser

σ_{ic}	[mol Oberflächenladung m ⁻²]	Konzentration an Bindungsstellen mit geeigneter Ladung an der Oberfläche des Adsorbens
σ_{rxn}	[mol rxn-Bindungsstellen m ⁻²]	Konzentration von Bindungsstellen mit reversiblen Potential an der Oberfläche des Adsorbens
t	[-]	statistische Prüfgröße
t ₅₀	[h ⁻¹], [d ⁻¹]	Halbwertszeit
t _{iq}	[h]	erforderliche Kontaktzeit zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes
t _R	[min]	Retentionszeit HPLC
t _{TS}	[d]	Schlammalter
t _{TS, VG}	[d]	Vergleichsschlammalter
T	[°C], [K]	Temperatur
T _{Ref}	[°C]	Referenztemperatur
TOC	[mg.l ⁻¹]	gesamter organischer Kohlenstoff
oTS	[g.l ⁻¹]	Glühverlust, organische Trockensubstanz
TS	[g.l ⁻¹]	Schlamm Trockensubstanz
ÜS		Überschussschlamm
V _{w,x}	[l.kg ⁻¹]	Restwassergehalt abgetrennter Feststoffe
x	[mg.g ⁻¹], [mmol.g ⁻¹]	Partikulär gebundene Konzentration, adsorbiert
X _{BM}	[g.l ⁻¹]	Biomassekonzentration (Glühverlust, oTS)
X _{cc}	[g.l ⁻¹]	Kolloidkonzentration
X _{SS}	[mg.l ⁻¹]	Schwebstoffkonzentration
Y _H	[g.g ⁻¹]	Zellertrag, Ausnutzungskoeffizient

Indizes

0	Anfangswert, Zulauf, Input
AB	Ablauf
app	beobachtet, scheinbar
BB	Belebungsbecken
c	gesamt
cc	Kolloide
e	Ablauf
eq	Gleichgewicht
i	Substrat (spezifisch)
max	maximal
oc	organischer Kohlenstoff
om	organisches Material
korr	korrigiert
s	gelöst
S	Substrat (allgemein)
t	zum Zeitpunkt t
ÜS	Überschussschlamm
x	adsorbiert
ZU	Zulauf

Abkürzungen Substanzen

DDT	Dichlor-diphenyl-trichlorethan
PCB	Polychlorierte Biphenyle
NP	Nonylphenol
NPEO	Nonylphenolethoxylate
NP _n EO	Nonylphenolpolyethoxylate (n=1-99)
NP ₁ EO	Nonylphenolmonoethoxylat
NP ₂ EO	Nonylphenoldiethoxylat
NP ₁ EC	Nonylphenolmonocarboxylat
NP ₂ EC	Nonylphenoldicarboxylat
OP	Octylphenol
OPEO	Octylphenolethoxylat
OP ₁ EO	Octylphenolmonoethoxylat
OP ₂ EO	Octylphenoldiethoxylat

BP-A	Bisphenol-A
E ₂	17β-Östradiol
E ₁	Östron
E ₃	Östriol
EE ₂	17α-Ethinylöstradiol

Sonstige Abkürzungen

ARCEM	Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators
BCF	Bioconcentration factor
BG	Bestimmungsgrenze
BS	Belebtschlamm
CAS	Chemical Abstract Service der ACS
EC	Effect concentration
EDS	Endokrin wirksame Substanzen
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances
ERA	Environmental Risk Assessment
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IAS	inaktivierter Schlamm
KA	Kläranlage
LC	Letal concentration
LOEC	Lowest observed effect concentration
MBR	Membranbioreaktor
PEC	Predicted environmental concentration
PNEC	Predicted no effect concentration
POSEIDON	Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse
SBR	Sequencing Batch Reactor
VALIUM	Verhalten von bestimmten Arzneimittelrückständen, Industrie- und Umweltchemikalien in Membranbioreaktoren
WGK	Wassergefährdungsklasse

Organisationen

ACS	American Chemical Society
ATV-DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
EC	Europäische Kommission
ECB	European Chemical Bureau
EU	Europäische Union
EWG	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
IPCS	International Programme for Chemical Safety
ILO	International Labour Organisation
IMS	Institut für medizinische Statistik
OECD/OCDE	Organisation for Economic Cooperation and Development
ÖAK	Österreichische Apothekerkammer
SCVPH	Scientific committee on veterinary measures relating to public health
UNEP	United Nations Environment Programme
USA-EPA	Environmental Protection Agency (Umweltbehörde in den Vereinigten Staaten)
WTO	World Trade Organisation (Welthandelsorganisation)
WHO	World Health Organisation (Weltgesundheitsorganisation)

1 Einleitung

Im Gewässerschutz gewinnen mit Arzneimittelrückständen, Inhaltsstoffen von Kosmetika und mit bestimmten umweltrelevanten Industriechemikalien zusehends Stoffe an Bedeutung, die neue Anforderungen an die Abwasserreinigung stellen.

In den vergangenen Jahrzehnten lagen die Hauptziele der biologischen Abwasserreinigung in der weitgehenden Oxidation der Kohlenstoffverbindungen und der Reduktion des Nährstoffeintrags in die Gewässer. Diese Ziele sind eng verknüpft mit ökosozialen Anforderungen, welche aus dem Erkennen der jeweils dringlichsten Missstände hervorgingen. Im 19. Jahrhundert wurde jeglicher abschwemmbarer Unrat in öffentliche Gewässer eingeleitet. Die Industrialisierung und die Konzentration großer Bevölkerungsteile in Städten verschärfte diese Situation. In amtlichen Berichten werden Gewässer, vor allem während der Sommermonate, als „kochende, stinkende Masse“ beschrieben. Diese stellten Spielplätze für Kinder dar, denen es Vergnügen bereitere, die aufsteigenden Gasblasen zu entzünden. Diese Missstände führten zu ersten Erhebungen über Flussverunreinigungen und in weiterer Folge zur Errichtung der ersten Abwasserreinigungsanlagen. Einen ersten Schritt zur Errichtung entsprechender Strukturen bildete das englische Gesetz über die öffentliche Gesundheitspflege (Public Health Act) von 1872 durch die Bildung von Genossenschaften zur Verhütung von Flussverunreinigungen. Die ersten Anlagen zur Abwasserreinigung waren Rieselfelder, jedoch schon Ende des 19. Jahrhunderts waren biologische Verfahren bekannt. Auf diesen beruht auch das Belebtschlammverfahren, das heute weltweit gebräuchlichste Verfahren in der Abwasserreinigung.

Die ersten Einrichtungen zur Abwasserreinigung hatten die Oxidation von Kohlenstoffverbindungen zum Ziel, um die Sauerstoffzehrung im Gewässer zu reduzieren. Der nächste Schritt lag in der Reduktion der Nährstoffeinträge in die Gewässer, wobei hier vor allem Stickstoff und Phosphor von Interesse waren (Eutrophierung, Ammoniak- und Nitrittoxizität, usw.). Die praktischen Umsetzungen sind auf gesetzliche Anforderungen des Gewässerschutzes zurückzuführen, die diese geschichtliche Entwicklung widerspiegeln. Aus diesem Zusammenhang sind die heute in Österreich verankerten Strategien zur Gewässerreinigung hervorgegangen (Emissions- und Immissionsprinzip). Diese Strategien stellen verschiedene Aspekte des Vorsorgeprinzips dar.

Die Anwendung des Vorsorgeprinzips führt dazu, Leitlinien vorzuschlagen, die ein hohes Niveau des Schutzes der Umwelt und der Gesundheit von Menschen, Tieren und Pflanzen gewährleisten, auch wenn die verfügbaren wissenschaftlichen Daten eine umfassende Risikobewertung nicht zulassen. Das Vorsorgeprinzip in dieser Form ist international anerkannt.

Obgleich das Vorsorgeprinzip im Vertrag der Europäischen Union nur im Zusammenhang mit dem Umweltbereich ausdrücklich erwähnt wird, ist sein Anwendungsbereich wesentlich weiter. So ist es in jenen Fällen anwendbar, in denen die wissenschaftlichen Beweise nicht ausreichen, keine eindeutigen Schlüsse zulassen oder unklar sind, in denen jedoch aufgrund einer vorläufigen und objektiven wissenschaftlichen Risikobewertung begründeter Anlass zu der Besorgnis besteht, dass die möglicherweise gefährlichen Folgen für die Umwelt und die Gesundheit von

Menschen, Tieren und Pflanzen mit dem hohen Schutzniveau der Gemeinschaft unvereinbar sein könnten (COM 01, 2000). Auf internationaler Ebene wurde das Vorsorgeprinzip erstmals 1982 in der Weltnaturcharta der Generalversammlung der Vereinten Nationen anerkannt und ist auch in der Präambel des Übereinkommens zur Errichtung der World Trade Organisation (WTO) festgeschrieben.

Laut COM 01 (2000) können zwei Aspekte des Vorsorgeprinzips unterschieden werden. Einerseits ist zu prüfen, aus welchem Anlass auf das Vorsorgeprinzip zurückgegriffen wird (Ebene der politischen Entscheidung) und andererseits ist festzustellen, welche Maßnahmen auf der Grundlage des Vorsorgeprinzips getroffen werden (Ebene der praktischen Umsetzung) sollen. Die Wahl der entsprechenden Maßnahmen beruht auf einem von der Gesellschaft als „akzeptabel“ angesehenen Risikoniveau. Im Falle eines potentiellen Risikos ist es möglich, sich auf das Vorsorgeprinzip zu berufen. Ein potentielles Risiko kann dann vorliegen, wenn dieses nicht zur Gänze nachweisbar ist, wenn nicht messbar ist, in welchem Umfang ein Risiko besteht oder wenn wegen unzureichender oder nicht eindeutiger wissenschaftlicher Daten nicht feststellbar ist, wie sich das Risiko auswirken kann.

Sowohl potentiell hormonell wirksame Substanzen als auch Arzneimittelrückstände sind dem Vorsorgeprinzip entsprechend zu behandeln. Die Umsetzung eines problemorientierten Lösungsansatzes muss mit einer möglichst umfassenden wissenschaftlichen Risikobewertung beginnen. Für die Durchführung einer Risikoanalyse und Risikobewertung ist die Erfassung der in der Umwelt auftretenden Konzentrationen von grundlegender Bedeutung, wobei dem Verhalten dieser Substanzen bei der Abwasserreinigung eine zentrale Rolle zukommt. Die Abwassersammlung und -ableitung stellt den wichtigsten Entsorgungspfad von im Alltag verwendeten, entsorgten und ausgeschiedenen Substanzen dar. Die Abwasseraufbereitung als Barriere und wichtiger Bestandteil des Gewässerschutzes ist somit hinsichtlich ihres Rückhalte- und Entfernungspotentials bezüglich dieser Risikosubstanzen ein zentraler Parameter.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird versucht, das Verhalten potentieller Risikostoffe bei der Abwasserreinigung zu bewerten. Im ersten Abschnitt wird vor allem auf Basis von Literaturangaben auf die einzelnen Stoffgruppen eingegangen und eine Zusammenfassung der wichtigsten umweltrelevanten Parameter erstellt. Im zweiten Teil werden mögliche Verhaltensweisen der behandelten Stoffgruppen bei der Abwasserreinigung dargelegt. Um diese Verhaltensweisen zu beschreiben, müssen entsprechende Parameter bestimmt und definiert werden. Die dafür gewählten Methoden werden beschrieben und anhand ausgewählter Substanzen demonstriert. Diese Parameterbestimmungen wurden im Labor unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt. An mehreren Kläranlagen wurde die Anwendung der Laborergebnisse auf existierende Abwasserreinigungsanlagen umgesetzt. Dabei wurden verschiedenen Verfahrens-, unterschiedliche Betriebsweisen und Anlagenkonzeptionen berücksichtigt. Es werden jedoch auch die Grenzen des gewählten Ansatzes aufgezeigt, um die auftretenden Unsicherheiten zu illustrieren. Ein kritischer Punkt bei allen angestellten Betrachtungen ist, dass die umweltrelevante Behandlung potentieller Risikosubstanzen erst durch die Erarbeitung von chemischen Analysenmethoden zum Nachweis dieser Verbindungen in der Umwelt möglich wurde. All diesen Substanzen ist gemein, dass sie

nur in sehr geringen Konzentrationen in der Umwelt vorkommen, jedoch bereits in diesen geringen Konzentrationen wirksam sind. So liegen die Konzentrationen üblicherweise im Bereich weniger Nanogramm pro Liter (ng/l). Zur besseren Veranschaulichung dieser Dimension dient der Vergleich, dass diese Konzentration einem in ca. 3 Milliarden Liter Wasser (in etwa das Volumen des Lechtalstausees) gelösten Stück Würfelzucker entspricht. Toxikologische Daten zu Wirkungsmechanismen und Wirkschwellen sind jedoch nur für einige wenige Stoffe verfügbar, wobei nahezu keine Aussagen über Auswirkungen langfristiger Exposition getroffen werden können. Aus dem Fehlen einer Substanz auf dem Prüfbericht eines Labors kann also nicht auf ein Nichtvorkommen in der untersuchten Probe geschlossen werden. Noch unzulässiger ist die Negation eines potentiellen Risikos aufgrund fehlenden oder unvollständigen Datenmaterials. Dies sind einige Schwierigkeiten bei der Ausarbeitung eines Zulassungsverfahrens. Ein derartiges Verfahren soll die Möglichkeit beschränkender Maßnahmen für gefährliche Stoffe vorsehen, auch wenn eine Gefährdung nicht bewiesen ist, jedoch ein diesbezüglicher Verdacht besteht. Diese Aspekte sollen auch in der Ausarbeitung eines Schemas zur Bewertung umweltrelevanter Risiken (ERA - Environmental Risk Assessment) berücksichtigt werden.

Diese Arbeit beruht auf Daten, Ergebnissen und daraus resultierenden Schlussfolgerungen mehrerer Forschungsprojekte über hormonell wirksame Substanzen und Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Zu nennen sind das nationale Projekt ARCEM („Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators“) und das von der Europäischen Union finanzierte Projekt POSEIDON (EVK1-2000-00546: „Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse“).

Im Projekt ARCEM werden natürliche Hormone und Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung behandelt. Das Ziel liegt in der Vermittlung eines möglichst umfassenden Eindrucks über die Situation endokrin wirksamer Substanzen in der aquatischen Umwelt. An dem Projekt nehmen 13 verschiedene Forschungseinrichtungen und Institutionen teil. Das Modul IV – „Risikomanagement“ enthält die Untersuchungen zum Verhalten bei der Abwasserreinigung. Untersucht wurden drei natürliche und ein synthetisches Hormon und neun Industriechemikalien mit endokriner bzw. hormoneller Wirkung.

Das Projekt POSEIDON ist ein über das 5. Rahmenprogramm finanziertes EU-Projekt. Im Rahmen dieses Projektes werden acht Arzneimittelwirkstoffe, ein synthetisches Hormon und zwei Kosmetikainhaltstoffe untersucht. Die durchgeführten Studien befassen sich sowohl mit der Leistungsfähigkeit konventioneller Kläranlagen hinsichtlich der Entfernung der genannten Stoffe als auch mit dem Verhalten bei der Infiltration in das Grundwasser.

Beide Projekte beziehen sich auf konventionelle Belebtschlammanlagen. Das Belebtschlammverfahren mit nachgeschalteter Sedimentation zur Abtrennung des Belebtschlammes ist weltweit das gebräuchlichste Verfahren in der kommunalen Abwasserreinigung. Eine neuere Entwicklung stellt das Membranbelebungsverfahren dar. Der Einsatz der Membrantechnologie in der Abwasserreinigung findet zunehmende Verbreitung. Vor allem die Kombination Membrantrennstufe und Belebungsverfahren

(Membranbelebungsverfahren) hat in den letzten Jahren eine rasche Entwicklung genommen. Dies zeigt sich in der zunehmenden Anzahl der verwirklichten großtechnischen Anlagen und in den zahlreichen Neuentwicklungen auf diesem Gebiet. Die Vorteile des Membranbelebungsverfahrens liegen vor allem in einer kleinräumigen Bauweise und in der Verbesserung der Ablaufqualität. Diese Verbesserung ist durch einen weitgehend keim- und trübungsfreien Ablauf gekennzeichnet und wird durch die Barrierewirkung der Membran erreicht. Vor allem in Gebieten mit kritischen Vorflutbedingungen (bei Immissionsfällen) bzw. in wasserarmen Gebieten, wo eine Wiederverwendung des Wassers angestrebt wird, stellen Membranbioreaktoren eine mögliche Lösung dar.

Um auch diese „neue“ Technologie in die Bewertung einzubeziehen, wurde im Rahmen des Projektes VALIUM („Verhalten von bestimmten Arzneimittelrückständen, Industrie- und Umweltchemikalien in Membranbioreaktoren“) ein Membranbioreaktor (MBR) untersucht. Es wurden die gleichen Stoffe analysiert wie bei den zwei beschriebenen Projekten. Anhand dieser Substanzen wird ein Vergleich der zwei Verfahrenstechnologien durchgeführt.

2 Behandelte Stoffgruppen und Eigenschaften

Zu den potentiellen Risikostoffen zählt eine Vielzahl von Stoffen, die in allen Bereichen des menschlichen Lebens zum Einsatz kommen. Im Folgenden wird zwischen Stoffen, die das Hormonsystem beeinflussen, so genannten endokrin wirksamen Stoffen (EDS - Endocrine Disrupting Substances), und Arzneimittelwirkstoffen unterschieden. Inhaltsstoffe von Kosmetika werden zu den Arzneimitteln gezählt.

Die in dieser Arbeit näher behandelten Substanzen sind in Tabelle 1 und in Tabelle 3 besonders hervorgehoben und entsprechen den in den genannten Projekten (ARCEM, POSEIDON) behandelten Stoffen. Eine Schnittstelle stellt das Kontrazeptivum 17 α -Ethinylöstradiol dar, der Wirkstoff in der „Pille“. Diese Substanz ist einerseits ein Arzneimittelwirkstoff und andererseits eine endokrin wirksame Substanz.

2.1 Endokrin wirksame Substanzen (EDS)

Industriechemikalien und Inhaltsstoffe von Artikeln des täglichen Gebrauchs wie Textilien, Reinigungsmitteln, Kunststoffprodukten, Geldscheinen oder Kinderspielzeug fallen in diese Kennzeichnung potentieller Gefahrenstoffe. Viele dieser Substanzen haben krebserregende, erbgutverändernde oder hormonelle Wirkungen. In der Europäischen Union wurde eine Liste von Stoffen erarbeitet, die bezüglich ihrer endokrinen Wirkung bewertet werden sollen. Aus einer Gesamtzahl von 564 Substanzen wurden 66 Verbindungen als für die Umwelt und den Menschen relevant hervorgehoben. In Abhängigkeit ihrer Umweltrelevanz wurden diese 66 Stoffe in drei Kategorien eingeteilt. Diese Substanzen sind im Annex 15 („List of 66 substances with classification high, medium or low exposure concern“) des BKH-Berichtes zusammengefasst (BKH-Consulting-Engineers, 2000a).

In den folgenden Abschnitten wird auf die Definition, die Wirkungsweise und eine grobe Einteilung von endokrin wirksamen Substanzen eingegangen. Einzelne

Substanzen werden näher beschrieben. Alle diese Stoffe sind in der genannten Liste zu finden.

2.1.1 Begriffsbestimmung, Wirkungsweise und Definition

Bei höheren Organismen erfolgt die Steuerung körpereigener Prozesse über zwei Hauptsysteme, die miteinander verknüpft sind:

- über das Nervensystem basierend auf elektrischen Signalen
- über das endokrine System basierend auf chemischen Botenstoffen (Hormonen)

Endokrin bedeutet laut Roche (1999) die Absonderung von Stoffen in den Blutkreislauf im Allgemeinen und im engeren Sinn die Absonderung von Hormonen. Der Begriff Endokrinologie bezeichnet die Lehre von der Funktion der endokrinen Drüsen und der von ihnen abgesonderten Hormone. Das endokrine System besteht aus drei Hauptkomponenten, den endokrinen Drüsen, den Hormonen und den Hormonrezeptoren. Hormone sind vom Körper selbst hergestellte Wirkstoffe, die von Drüsen oder Geweben produziert und direkt in die Blut- oder Lymphbahn abgegeben werden. Sie steuern die Funktion der Organe und beeinflussen die Stoffwechselvorgänge. Wichtige vom endokrinen System gesteuerte Körperfunktionen sind z.B. Energiehaushalt, Reproduktion, Wachstum und Entwicklung (EUROPA, 2003).

Die von diesen endokrinen Drüsen mittels innerer Sekretion hergestellten Wirkstoffe werden auch Inkrete genannt. Sie werden vom Hypothalamus-Hypophysensystem gesteuert. Die wichtigsten endokrinen Drüsen neben der Hypophyse (Hirnanhangdrüse) sind Schild- und Nebenschilddrüse, Hoden und Eierstöcke, Inselzellen der Bauchspeicheldrüse, Nebennierenrinde und Nebennierenmark. Viele natürliche Hormone können heute chemisch hergestellt werden. Über- oder Unterfunktion erzeugt endokrine Krankheiten (Roche, 1998). Hormonrezeptoren sind in die Zellhaut eingelagerte Stoffe, die in der Lage sind, die für das betreffende Organ wichtigen Hormone aus der Blutbahn auszusondern, zu binden und die enthaltenen Informationen an den Zellkern weiterzugeben (Roche, 1998). Bestimmte Hormonrezeptoren können nur bestimmte Hormone binden. Die Reaktion („response“) der jeweiligen Zelle ist abhängig vom Rezeptor und vom Zelltyp. So kann ein Hormon bei verschiedenen Zellen unterschiedliche Reaktionen hervorrufen (EUROPA, 2003). Es wird vermutet, dass ein derartiger „response“ auch durch so genannte Umwelthormone hervorgerufen werden kann und somit eine bestimmte Substanz wie ein Hormon wirkt. Die Beeinflussung kann auf drei unterschiedlichen Wegen erfolgen (COM 706, 1999):

- *durch Imitation (mimicking) der Wirkung eines natürlich produzierten Hormons, wie Östrogen oder Testosteron, wodurch ähnliche chemische Reaktionen im Körper ausgelöst werden;*
- *durch Blockierung der Rezeptoren in Zellen, die die Hormone aufnehmen (Hormonrezeptoren), wodurch die normale Hormonwirkung verhindert wird;*
- *durch Beeinflussung der Synthese, des Transports, des Stoffwechsels und der Ausschüttung von Hormonen, wodurch die Konzentrationen natürlicher Hormone geändert werden.*

Die verschiedenen Definitionen für endokrin wirksame Substanzen versuchen diese unterschiedlichen Wirkungsweisen zusammenzufassen.

Laut Kavlock et al. (1996) definiert die US-EPA (United States Environmental Protection Agency) eine endokrin wirksame Substanz als "exogenous agent that interferes with the synthesis, secretion, transport, binding, action, or elimination of natural hormones in the body which are responsible for the maintenance or homeostasis, reproduction, development and or behaviour".

Das Internationale Programm zur Sicherheit von Chemikalien (IPCS – unter Beteiligung von WHO, UNEP und ILO) hat sich zusammen mit Sachverständigen aus Japan, den Vereinigten Staaten, Kanada, der OECD und der EU für seine Arbeit auf folgende Definitionen für hormonell wirksame Stoffe geeinigt (COM 706, 1999):

- *Ein chemischer Stoff mit potentieller Wirkung auf das Hormonsystem ist ein exogener Stoff oder eine Mischung exogener Stoffe, die Eigenschaften besitzen, die vermuten lassen, dass es in einem intakten Organismus oder seinen Nachkommen oder in Zielgruppen zu einer Störung des Hormonsystems kommt;*
- *ein chemischer Stoff mit Wirkung auf das Hormonsystem ist ein exogener Stoff oder eine Mischung exogener Stoffe, die schädliche gesundheitliche Wirkungen in einem intakten Organismus oder seinen Nachkommen oder in Zielgruppen auslösen, als Folge von Veränderungen der endokrinen Funktion.*

2.1.2 Einteilung

Hormonell aktive Substanzen können wie folgt eingeteilt werden (COM 706, 1999):

- *Natürliche Hormone, die Östrogene, Progesteron und Testosteron umfassen und im Körper von Menschen und Tieren natürlich vorkommen, sowie Phytoöstrogene, die in Pflanzen wie Alfalphasprossen und Sojabohnen vorkommen und im menschlichen Körper östrogenartige Wirkung haben;*
- *Künstlich hergestellte Stoffe:*
 - *Synthetisch hergestellte Hormone, einschließlich der Hormone, die mit natürlichen Hormonen identisch sind, wie orale Kontrazeptiva, Austauschhormone und verschiedene Tierfutterzusätze, mit denen absichtlich auf das Hormonsystem eingewirkt und dieses moduliert werden soll, sowie*
 - *künstlich hergestellte Chemikalien, die zur Verwendung in der Industrie, z.B. in bestimmten Gebäudereinigungsmitteln, in der Landwirtschaft, z.B. in bestimmten Pestiziden, und in Konsumgütern, z.B. in bestimmten Kunststoffzusätzen, bestimmt sind. Hierzu gehören auch Chemikalien, die als Nebenprodukte bei bestimmten industriellen Verfahren anfallen, wie Dioxine, die im Verdacht stehen, Störungen im Hormonsystem des Menschen und der frei lebenden Tiere hervorzurufen.*

Die Untersuchung von Isoflavonen und anderen Phytoöstrogenen hat ergeben, dass diese sich günstig auf die menschliche Gesundheit auswirken können, indem sie zur Verhütung von Herz-Kreislauf-erkrankungen, Osteoporose und einigen Krebsarten beitragen (Spreitzer, 2000; Friedman und Brandon, 2001; Rosenberg-Zand et al., 2002; Duncan et al., 2003). Diese Autoren vertreten die Auffassung, dass der menschliche

Körper diese Substanzen leicht abbaut und ausscheidet. Ihre Verweilzeit im Körper ist sehr kurz und daher kommt es nicht zur Akkumulation im Körpergewebe, wie dies bei einigen künstlich hergestellten Stoffen der Fall sein kann. Die Änderung des Lebensstils, z.B. der Ernährungsgewohnheiten kann zu einem größeren Verbrauch von Lebensmitteln führen, welche diese Stoffe enthalten. Damit können Risiken verbunden sein, wobei zurzeit keine Studien über langfristige Auswirkungen verfügbar sind.

Synthetisch hergestellte Hormone sind Stoffe, die zum Zweck der Beeinflussung und Modellierung des Hormonsystems entwickelt und produziert werden. Dosis-Wirkungsbeziehungen werden gemessen, und die Hersteller sind verpflichtet, alle verfügbaren Informationen über mögliche Nebenwirkungen zu veröffentlichen, die sich bei der Verwendung dieser Stoffe ergeben können. Risiken sind mit der direkten oder indirekten Exposition verbunden. So kann eine unbeabsichtigte Aufnahme durch Nichtzielgruppen aufgrund von Rückständen synthetischer Hormone in Lebensmitteln erfolgen. Am 30. April 1999 hat der Wissenschaftliche Ausschuss "Veterinärmedizinische Maßnahmen im Zusammenhang mit der öffentlichen Gesundheit (SCVPH)" eine Stellungnahme zu den potentiellen Gesundheitsrisiken durch Hormonrückstände in Rindfleisch und Rindfleischprodukten abgegeben. Der Ausschuss gelangte zu dem Schluss, dass für sechs der untersuchten Hormone endokrine, entwicklungsrelevante, neurobiologische, immuntoxische, gentoxische und karzinogene Wirkungen angenommen werden können (EC, 2002).

Diese mögliche Belastung über die Nahrung trifft hauptsächlich terrestrisch lebende Tiere und den Menschen. Bei aquatischen Organismen liegt die Hauptexposition in der direkten Aufnahme von im Wasser gelösten Stoffen über die Nahrung, über die Atmung und über die Körperoberfläche. Als zusätzlicher Expositionsfaktor ist der im Wasser ablaufende Fortpflanzungszyklus zu beachten. Mögliche auf Xenohormone zurückzuführende negative Auswirkungen auf aquatische Organismen sind in zahlreichen Literaturstellen zu finden, wobei hier nur einige wenige aufgezählt sind (Tabak et al., 1981; Routledge et al., 1998; Sheffield et al., 1998; Sonnenschein und Soto, 1998; Sumpter, 1998; Larsson et al., 1999).

In Tabelle 1 sind Stoffe mit potenzieller hormoneller Wirkung in Abhängigkeit der Wirkungsweise und der Stoffgruppe zusammengefasst und Abbildung 1 zeigt eine Übersicht der Einsatzbereiche endokrin wirksamer Substanzen.

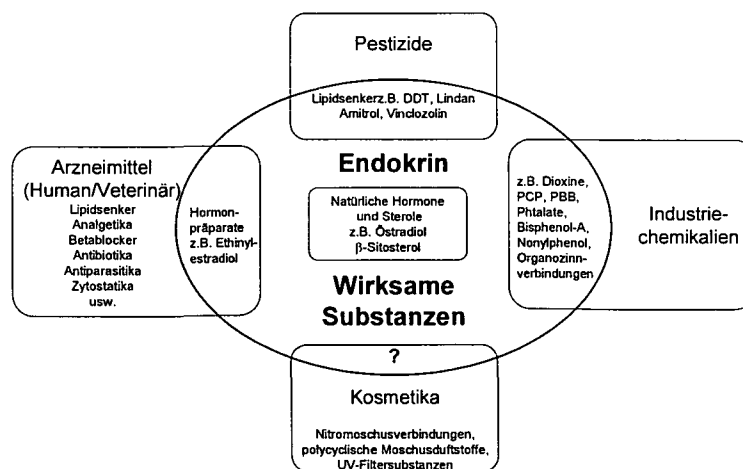


Abbildung 1: Endokrin wirksame Substanzen und deren Einsatzbereiche – eine Übersicht (Sattelberger, 2002)

Tabelle 1: Auswahl von Stoffen mit (potenzieller) endokriner/hormoneller Wirkung (Sattelberger, 2002)

Wirkungsweise	Stoffgruppe	Substanzen
Stoffe mit östrogen ¹ Wirkung	Phytoöstrogene (natürliche Stoffe in Pflanzen)	Biochanin, Butin, Citral, Coumestrol, Daidzein, Equol, Formononetin, Genistein, Luteolin, Naringenin, Panoferyl, Quercetin, Tetrahydrocannabinol, β -Sitosterol
	Mykoöstrogene (natürliche Stoffe in Pilzen)	Zearalenon, Zearalenol
	Natürliche Östrogene	17β-Östradiol, Östron Östriol
	Pestizide	Aldrin, Alachlor, Atrazin, Chlordan, 2,4-Dochlorphenol, Dicophol, DDT (o,p'-DDT), Dieldrin, Endosulfan, Heptachlor, Hexachlorcyclohexan (Lindan), Hexachlorbenzol (HCB), Chlordecon (Kepon), Methoxychlor, Mirex, Phosmet, Toxaphen
	Industriechemikalien	Alkylphenole (4-Nonylphenol , 4-tert.-Oktylphenol), Alkylphenoethoxylate (APEO), Benzphenon, Bis-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), Bisphenol-A , Butylbenzol, 4-Nitrotoluol, Styrol, Phenolrot, Phtalate (BBP, DBP, DEHP), Polychlorierte Biphenyle, Polychlorierte Hydroxybiphenyle
	Pharmazeutika	17α-Ethinylöstradiol , Mestranol
Stoffe mit anti-östrogen ¹ Wirkung	Naturstoffe	Indol-3-carbinol, Indol-[3,2-b]-carbazol
	Pharmazeutika	Tamoxifen, Aminoglutethimid
	Industriechemikalien	Polychlorierte Biphenyle (einige Kongenere), Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF; einige Kongenere), Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
Stoffe mit androgen ² Wirkung	Naturstoffe	Testosteron
	Pharmazeutika	Prasteron, Mesterolone
	Industriechemikalien	Tributylzinn (TBT), Tetrabutylzinn (TTBT), Tri-n-propylzinn, Triphenylzinn (TPT)
Stoffe mit anti-androgen ² Wirkung	Pharmazeutika	Flutamid, Cyproteron
	Pestizide	p,p'-DDE, 3,4-Dichloranilin, Linuron, Vinclozilin
Stoffe mit (anti)-thyreoid ³ Wirkung	Pestizide, Industriechemikalien	Amitrol, Maneb, Nitrofen, Thiram, Zineb, Ziram, polybromierte Biphenyle (PBB's, PCB's)

¹ Östrogen = weibliches Keimdrüsenhormon

² Androgen = männliches Keimdrüsenhormon

³ Thyreoid und antithyreoid Wirkung = stimulierende bzw. hemmende Wirkung auf die Funktion der Schilddrüse

2.2 Arzneimittel

2.2.1 Begriffsbestimmung und Definitionen

Laut §1 des Arzneimittelgesetzes (BGBl. 185, 1983) sind Arzneimittel *Stoffe oder Zubereitungen aus Stoffen, die nach der allgemeinen Verkehrsauffassung dazu dienen oder nach Art und Form des Inverkehrbringens dazu bestimmt sind, bei 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*
- *die Beschaffenheit, den Zustand oder die Funktionen des Körpers oder seelische Zustände zu beeinflussen.*

Als „Stoffe“ sind im Arzneimittelgesetz definiert:

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

In Österreich waren im Jänner 2003 laut Spezialitäten-Informationssystem (SIS) des Österreichischen Apothekerverlages insgesamt 12.049 Humanarzneispezialitäten und rund 1.095 Veterinärpräparate zugelassen (ÖAK, 2003). In diesen Arzneimittelspezialitäten sind rund 1.800 Wirkstoffe enthalten (Sattelberger, 1999). Entsprechend dem Arzneimittelgesetz BGBl. 185 (1983) sind Arzneimittelspezialitäten *Fertigarzneimittel, die im voraus stets in gleicher Zusammensetzung in einer zur Abgabe an den Verbraucher oder Anwender bestimmten Form in Verkehr gebracht werden.* Diese sind von den apothekeneigenen Arzneyspezialitäten oder Hausspezialitäten zu unterscheiden, von denen im Jänner 2003 insgesamt 2051 Präparate zugelassen waren (ÖAK, 2003).

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die im Jänner 2003 in Österreich zugelassenen Arzneimittelspezialitäten.

Tabelle 2: Übersicht über in Österreich zugelassene Arzneimittelspezialitäten (ÖAK, 2003)

	Anzahl	[%]
Spezialitäten insgesamt	12.049	100,0
Monopräparate	8.957	74,3
Kombinationspräparate	3.092	25,7
Rezeptfreie Spezialitäten	2.306	19,1
Rezeptpflichtige Spezialitäten	9.743	80,9
davon ne repetatur	3.406	28,3
davon Suchtmittel	286	2,4
Normale Zulassungen	8.895	73,8
Biogene Spezialitäten	198	1,6
Homöopathische Spezialitäten	195	1,6
Radioaktive Spezialitäten	17	0,1
Paragraph 17a Spezialitäten	1.006	8,4
Veterinär-Präparate	1.095	9,1
Parallelimporte	643	5,3

Der mittlere jährliche Verbrauch lag 1999 in Österreich bei 20,5 Packungen (Pkg) pro Einwohner. Damit liegt Österreich im europäischen Mittelfeld. Am geringsten war der Arzneimittelverbrauch in Dänemark (12,1 Pkg/a) und in Schweden (12,5 Pkg/a), wohingegen die größten auf den Einwohner bezogenen Verbrauchsmengen in Frankreich (48,8 Pkg/a) auftraten. Innerhalb der Bevölkerung ist eine deutliche Abhängigkeit des Arzneimittelverbrauchs vom Alter festzustellen, wobei dieser mit steigendem Alter überproportional ansteigt. Die Altersgruppe der über 70-jährigen verbraucht ca. 50%, die Altersgruppe jünger als 40 Jahre weniger als 10% der jährlich ausgegebenen Packungen (ÖAK, 2003). Diese Informationen sind in Abbildung 2 zusammengefasst. Demzufolge ist mit der Verschiebung der Bevölkerungszusammensetzung hin zu einem höheren prozentuellen Anteil an älteren Menschen ein zunehmend steigender Arzneimittelverbrauch zu erwarten.

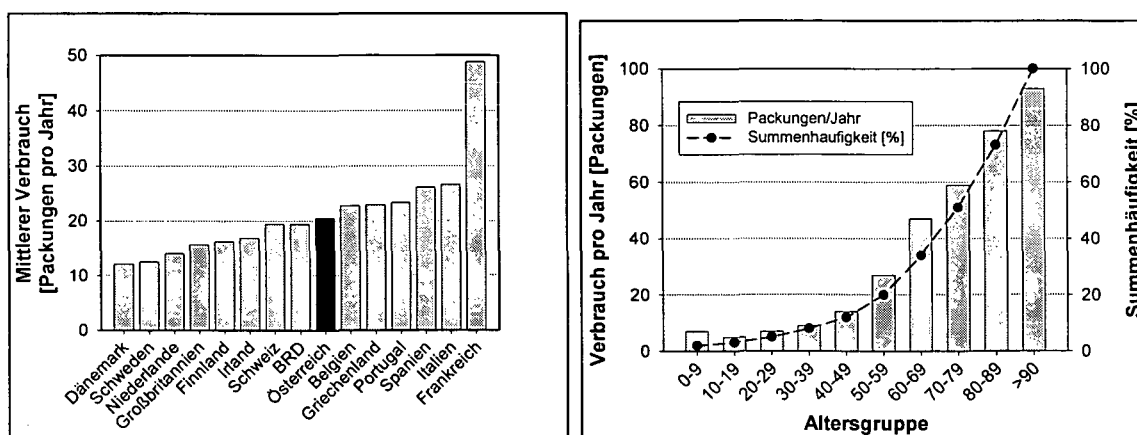


Abbildung 2: Mittlerer jährlicher Arzneimittelverbrauch [Packungen/Jahr] im internationalen Vergleich und Verbrauchsverteilung in Österreich in Abhängigkeit von der Altersgruppe

2.2.2 Einteilung

Die verschiedenen Pharmazeutika können nach ihrer Wirkungsweise in unterschiedliche Indikationsgruppen eingeteilt werden. In Tabelle 3 ist getrennt nach Indikationsgruppen der Verbrauch von Wirkstoffen zusammengefasst. Für die verschiedenen Indikationsgruppen sind zudem die wichtigsten Vertreter der einzelnen Kategorien und deren Verbrauchsmengen angegeben. Die angegebenen Zahlen sind auf den österreichischen Verbrauch im Jahr 1997 bezogen und stammen vom Institut für medizinische Statistik (IMS). Die Daten sind einem Bericht über Arzneimittelrückstände in der Umwelt des Umweltbundesamtes GmbH Wien entnommen (Sattelberger, 1999).

Jene Substanzen, welche im Laufe dieser Arbeit näher behandelt werden, sind in der folgenden Tabelle hervorgehoben. Eine detaillierte Beschreibung der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe findet sich in Kapitel 4.1.3.

Tabelle 3: Verbrauch von Arzneimittelwirkstoffen (> 5.000 kg) in Österreich nach Indikationsgruppen und deren Leitsubstanzen im Jahr 1997 (Sattelberger, 1999).

Indikationsgruppe	Verbrauch	Wirkstoff	Verbrauch
Analgetika (Schmerz- und Migränemittel)	163.373	Acetylsalicylsäure	78.454
		Propyphenazon	13.306
		Mefenaminsäure	13.170
		Ibuprofen	6.696
		Diclofenac	6.143
Röntgenkontrastmittel	53.739	Iopromid	5.386
Antibiotika (systemisch)	49.264	Amoxicillin	11.558
		Sulfamethoxazol	693
		Roxithromycin	k.A.
Husten- und Erkältungsmittel	45.706	Acetylcystein	7.152
Antidepressiva und Psychotonika	30.706	Piracetam (Nootropikum)	22.070
		Lithiumacetat (-carbonat)	2.381
Antirheumatika (topisch und systemisch)	36.785	Paracetamol	35.075
Antidiabetika	28.763	Metformin	26.377
Antazida (Magen-/Darmerkrankungen)	k.A.	Sucralfat	23.721
Neuroleptika, Tranquilizer und Hypnotika	19.089	Diazepam	125
Herztherapeutika	18.988	Pentoxifyllin (Vasodilatator)	17.909
Antiepileptika	13.302	Carbamazepin	6.334
Lipidsenker	11.096	Bezafibrat	4.474
Gichtmittel	9.072	Allopurinol	8.984
Bronchodilatoren und Antiasthmatica	9.357	Theophyllin	7.455
Beta-Blocker (Blutdrucksenker)	7.626	Metoprolol	2.442
Kalziumantagonisten (Blutdrucksenker)	6.054	Verapamil	3.162

2.3 Ausbreitungspfade

Die verabreichten Arzneistoffe werden in unveränderter oder in konjugierter Form hauptsächlich über Urin und Faeces ausgeschieden und gelangen so ins Abwasser. Einige Pharmazeutika werden als Inhaltsstoffe von Salben genutzt und können deshalb auch direkt durch Abwaschen von der Haut ins Abwasser gelangen. Neben diesen medizinischen Anwendungen stellt die unsachgemäße „Entsorgung“ von Arzneimitteln über die Toilette einen möglichen Eintragspfad in das Abwasser dar. Über die Sammlung der Abwässer gelangen diese Substanzen in die Kläranlagen und im Falle einer unvollständigen Elimination über den Kläranlagenablauf in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer. Durch den Austausch zwischen Oberflächengewässern und Grundwasserkörpern erfolgt ein Eintrag in das Grundwasser. Sickerwässer undichter Deponien stellen eine zusätzliche Belastung des Grundwassers mit Arzneimittelrückständen dar. Dieser Eintragspfad ist nicht zu vernachlässigen, weil nach geltender EU-Richtlinie (91/689/EWG vom 22.12.1994 über gefährliche Abfälle 94/904/EWG) Altarzneimittel nicht zu den gefährlichen Abfällen zu rechnen sind, und demnach über den Hausmüll entsorgt werden können (aus Ternes, 2001). Von dieser Regelung ausgenommen sind nur wenige Arzneimittelgruppen wie z.B. Zytostatika, schwermetallhaltige Arzneimittel, Lebendimpfstoffe, etc. Laut der Österreichischen Apothekerkammer (ÖAK, 2003) wurden in Österreich im Jahr 2000 rund 4,5 % der abgegebenen Packungen nicht oder nur teilweise aufgebraucht und von diesen ca. 25 % über den Hausmüll entsorgt. Altbestände von Apotheken und Krankenhäusern werden Sondermüllverbrennungsanlagen oder –deponien zugeführt.

Getrennt von den Humanarzneimitteln sind die Veterinärpharmazeutika und die Futtermittelzusatzstoffe zu nennen. Aufgrund der Verwendung von Gülle und Mist als Dünger sind bei diesen Produkten schwerpunktmäßig Boden- und Grundwasserbelastungen zu erwarten. Nach intensiven Regenereignissen kann durch eine Abschwemmung von landwirtschaftlich genutzten Flächen eine Verfrachtung in Drainagegräben und Oberflächengewässer erfolgen. Einen Sonderfall stellen Aquakulturen dar (Ternes, 2001). Belastungen von Gewässern durch derartige Anlagen sind durch Futtermittelreste, Ausscheidungen der Fische, Desinfektionsmittel und Rückstände von Fischtherapeutika bedingt, wobei hier vor allem Antibiotika und Antiparasitika zu nennen sind. In Österreich sind die Abwasseremissionen aus Aquakulturanlagen in der Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Anlagen zur Erzeugung von Fischprodukten geregelt (BGBl. 1075/1994; aus Sattelberger, 1999).

Neben diesen diffusen Einträgen aus der Verwendung von Arzneimitteln in der Landwirtschaft sind noch die Industrieabwässer der Arzneimittelproduzenten zu nennen. Nach einer eventuellen betrieblichen Vorreinigung werden diese Abwässer entweder in das öffentliche Kanalnetz eingespeist oder direkt in einen Vorfluter abgegeben. Im Falle einer direkten Einleitung in ein Oberflächengewässer stellen Abläufe von betrieblichen Abwasserreinigungsanlagen wichtige Punktquellen dar.

Die möglichen Eintragspfade von Arzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt ist in Abbildung 3 schematisch zusammengefasst.

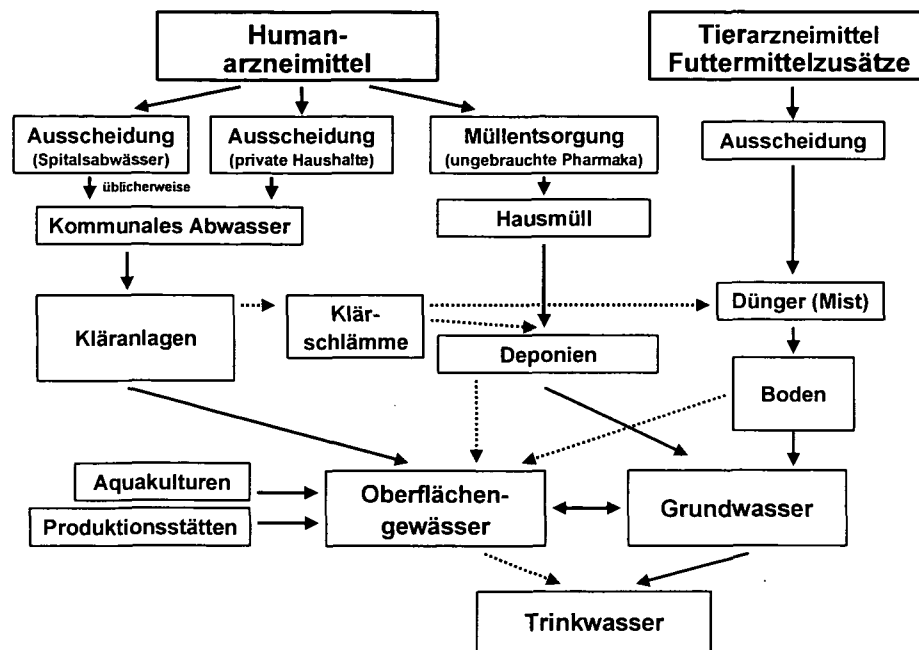


Abbildung 3: Mögliche Quellen und Eintragspfade von Arzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt (nach Heberer, 2002a)

Für natürliche und synthetische Hormone sind die gleichen Ausbreitungspfade relevant wie für Arzneimittel. Im Wesentlichen gelten diese auch für Xenohormone, wobei der Unterschied darin besteht, dass der Haupteintragspfad nicht über die Ausscheidung erfolgt, sondern unmittelbar über den Gebrauch. Pestizide können nach der Anwendung mit dem Niederschlag abgespült und in Oberflächengewässer („run-off“) oder ins Grundwasser (Versickerung) verlagert werden. Da die meisten Pestizide eine hohe Tendenz zur Bindung an Partikel aufweisen, können die Aufenthaltszeiten in den verschiedenen Umweltkompartimenten lang sein. Viele östrogen wirkende Industriechemikalien finden sich in Artikeln des täglichen Gebrauchs wie Kosmetika- und Hygieneartikeln, Wasch- und Reinigungsmitteln, Lösemitteln, Farben usw. und gelangen nach Gebrauch zu einem gewissen Teil ins Abwasser. Somit gelten auch für diese Substanzen die in Abbildung 3 dargestellten Eintragspfade in die aquatische Umwelt.

Pharmakokinetik

Für die Form, in welcher Arzneimittelrückstände ins Abwasser und somit in die Umwelt gelangen ist deren Pharmakokinetik wichtig. Laut Roche (1998) ist die Pharmakokinetik die Lehre von der Wirkung des Organismus auf das Pharmakon. Wichtig dabei ist die Beschreibung der Vorgänge der Resorption, der Verteilung, der Proteinbindung und der Ausscheidung, die den zeitlichen Verlauf der Pharmakonkonzentration im Körper bestimmen. Diese unterschiedlichen Vorgänge und die auftretenden Wechselwirkungen sind stark vereinfacht in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

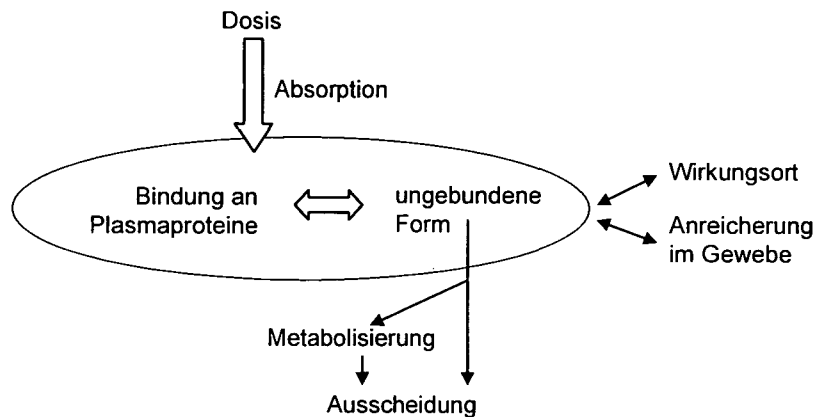


Abbildung 4: Pharmakokinetik (nach IAS, 2003)

Ein Pharmakon wird entsprechend seinen Eigenschaften entweder unverändert ausgeschieden oder zuerst metabolisiert und dann ausgeschieden. Die dabei auftretenden Vorgänge werden in eine Phase-I-Metabolisierung und eine Phase-II-Metabolisierung eingeteilt. Unter Phase-I-Metabolisierungen sind Veränderungen durch Oxidation, Reduktion oder Hydrolyse zu verstehen. Phase-II-Metabolisierungen bestehen aus Koppelungsvorgängen (Konjugatbildung) mit hochpolaren endogenen Bausteinen. Hierbei sind vor allem die Glukuronsäurekonjugation, die Sulfatkonjugation, die Glycinkonjugation, die Glutaminkonjugation, die Acetylierung, die Methylierung oder die Gluthathionkonjugation zu nennen (IAS, 2003). Diese Metabolisierungen dienen zum Teil dazu, die Wasserlöslichkeit zu verbessern und damit die Ausscheidung zu erleichtern. Die gebildeten Metaboliten können weiterhin Wirkungsträger und somit biologisch aktiv sein, wie z.B. der Diazepam-Metabolit Desmethyldiazepam (Hafner, 2000). Von einer derartigen Metabolisierung sind nicht nur Arzneimittelwirkstoffe betroffen, sondern auch Hormone, wie z.B. das natürliche Östrogen 17 β -Östradiol. Dieses weibliche Sexualhormon wird einerseits zu Östron oxidiert und ist andererseits einer Glukuronierung aber auch einer Sulfatkonjugation unterworfen. Diese Metabolisierung kann reversibel sein. So ist in Kläranlagen eine enzymatische Abspaltung der Glukuronsäure- oder des Sulfatrestes zu erwarten. Diese Wechselwirkungen wurden für die Östrogene von Ternes et al. (1999b) beschrieben.

Zur Veranschaulichung der möglichen Transformationen einer Substanz im menschlichen Körper ist in Abbildung 5 der Metabolismus für Carbamazepin dargestellt. Dieses Antiepileptikum ist in Kapitel 4.1.3 näher beschrieben. Von der verabreichten Dosis werden rund 2-3 % in unveränderter Form ausgeschieden. Dies stellt nur einen geringen Teil der Gesamtmenge dar. Aufgrund der Transformationen der einzelnen Metaboliten (z.B. Deglukuronierung) ist die Festlegung eines definierten Ausgangszustandes für den Belastungszustand einer Kläranlage mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Bei der Interpretation von Ergebnissen z.B. von Massenbilanzen sind diese Unsicherheiten zu berücksichtigen.

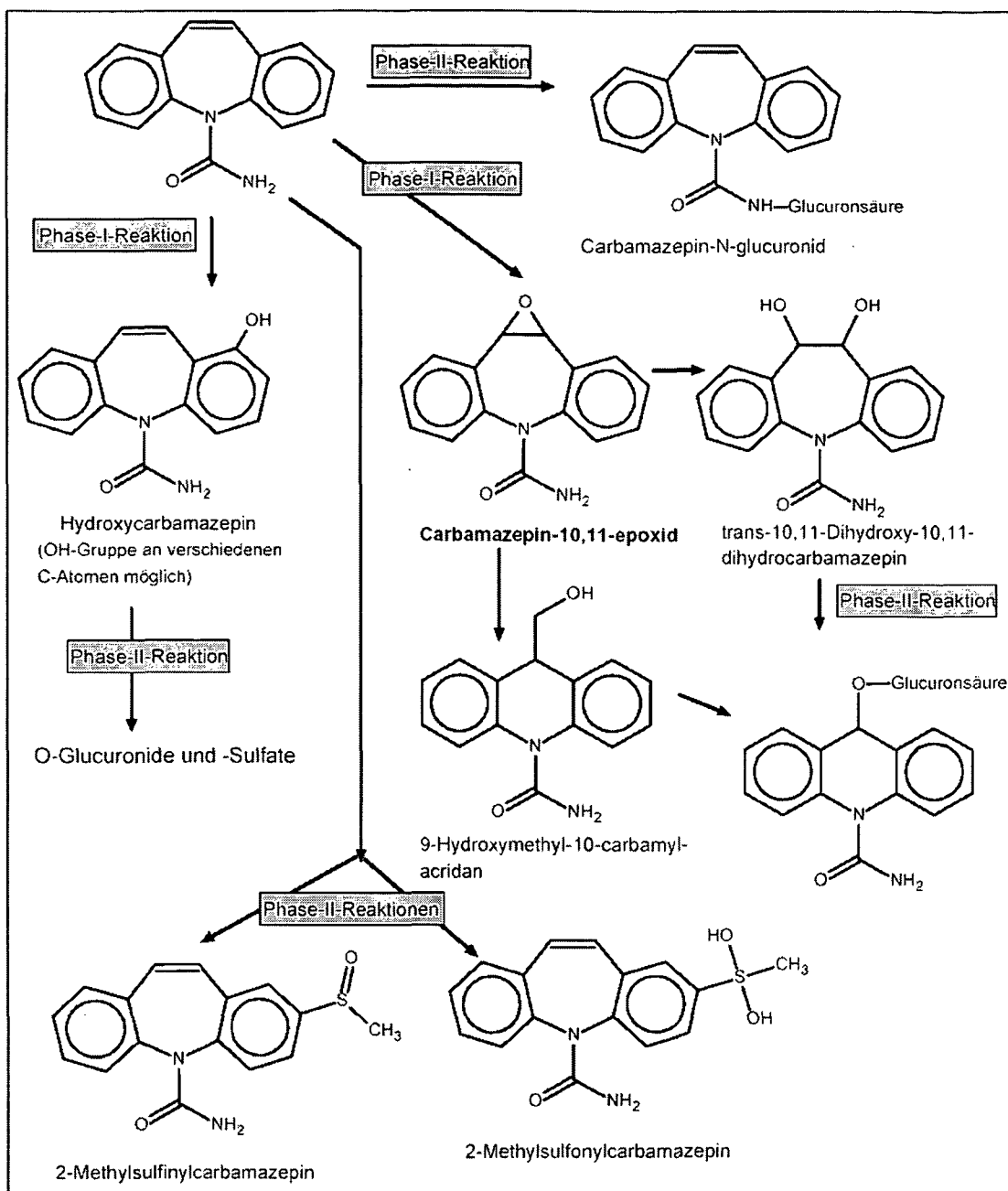


Abbildung 5: Metabolismus von Carbamazepin (aus Römke et al., 1996; zitiert in Reinke, 2003)

Für die Beurteilung des Verhaltens dieser Substanzen bei der Abwasserreinigung stellen diese Transformationen ein Problem dar. So ist die Erstellung von Massenbilanzen schwierig, weil zum einen nicht Einzelsubstanzen betrachtet werden können (z.B. natürliche Östrogene) und zum anderen kein eindeutiger Anfangszustand definiert werden kann. Durch eine eventuelle Konjugatspaltung ist es möglich, dass die gemessenen Konzentrationen eines bestimmten Stoffes im Ablauf einer Kläranlage höher sind als im Zulauf. Diese Unsicherheiten beeinflussen auch die Bewertung der Abbaubarkeit bei der Abwasserreinigung. Für viele Substanzen sind die beim Abbau auftretenden Metaboliten nicht bekannt, diese können jedoch toxischer sein als die Ausgangsprodukte (z.B. Abbauprodukte der Alkylphenolpolyethoxylate). Werden die Zwischenprodukte jedoch nicht erfasst, sind keine Aussagen über einen Abbau möglich.

Da bei den Untersuchungen keine Metaboliten bestimmt wurden, wird bei der Darstellung der Ergebnisse das Wort Abbau auch als Synonym für das Verschwinden einer Substanz aus der flüssigen Phase verwendet, auch wenn keine Mineralisierung auftritt.

2.4 Verhalten bei der Abwasserreinigung

Beim Durchlaufen der verschiedenen Stufen der Abwasserreinigung unterliegt eine organische Substanz unterschiedlichen Prozessen (siehe Abbildung 6). Chemisch-physikalische Stoffeigenschaften geben Aufschluss über den Einfluss eines gewissen Prozesses auf das Verhalten der Substanz. Die verschiedenen Prozesse und die für den jeweiligen Prozess wichtigsten Stoffeigenschaften werden im Folgenden kurz beschrieben.

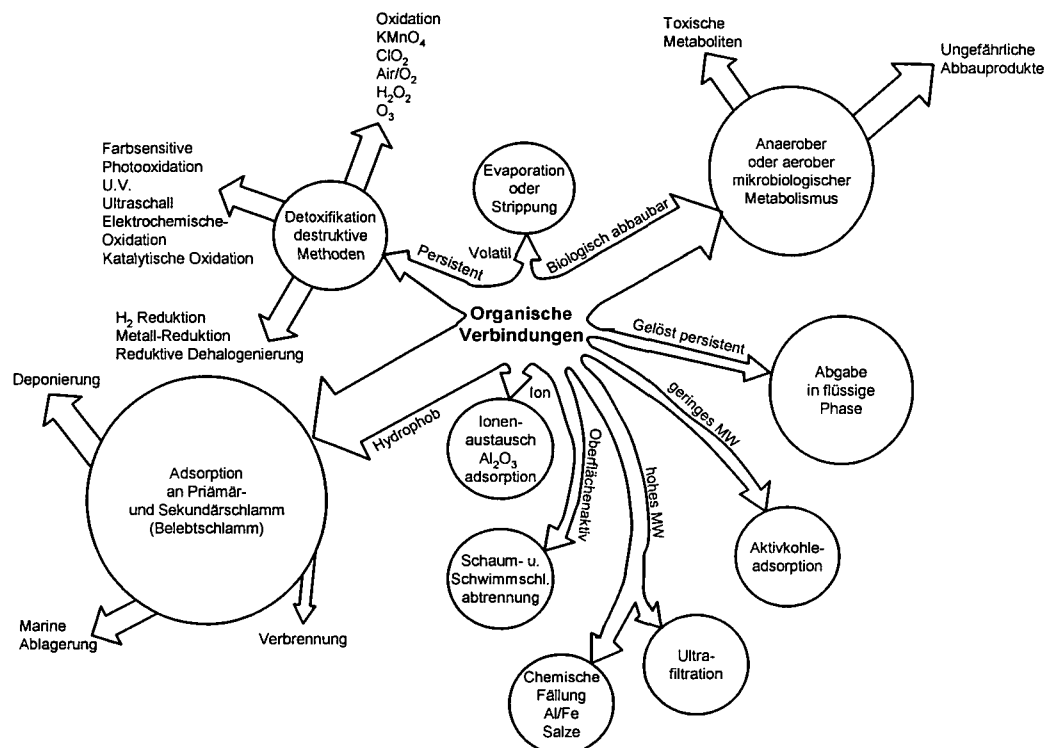


Abbildung 6: Prozesse bei der Abwasserreinigung, denen organischer Substanzen unterliegen, (aus Rogers, 1996)

2.4.1 Persistenz

Unter Persistenz ist die Eigenschaft eines Stoffes zu verstehen, über längere Zeiträume hinweg in der Umwelt zu verbleiben, ohne physikalisch, chemisch oder biologisch verändert zu werden. Persistenz ist demnach der Widerstand eines Stoffes gegen Abbau und Umbau in der Umwelt. Bei synthetischen organischen Verbindungen ist zwischen beabsichtigter und unerwünschter Persistenz zu unterscheiden. Die Persistenz synthetischer Stoffe ist optimal, wenn sie mit dem Ende der gewünschten Wirkung aufhört. Tenside sollen während der Lagerung stabil bleiben, jedoch nach dem ordnungsgemäßen Verbrauch abbaubar sein. Wenn die Stabilität einer Verbindung länger andauert, wird von unerwünschter Persistenz gesprochen. Typische unerwünscht persistente Stoffe sind zahlreiche chlororganische Verbindungen (z.B. das Insektizid DDT – Dichlor-diphenyl-trichlorethan oder andere Pestizide). Wenn der biotische

Abbau nur bis zu bestimmten Zwischenprodukten erfolgt, wird von sekundärer oder tertiärer Persistenz gesprochen (Bliefert, 2002). Dabei können Abbauprodukte entstehen, die toxischer sind als die Ausgangsprodukte (z.B. Alkylphenolpolyethoxylate und Alkylphenol).

2.4.2 Abiotischer Abbau (Chemische Reaktion)

Ein abiotischer Abbau liegt vor, wenn eine Substanz ohne den Einfluss von Organismen durch chemische Reaktion ab- oder umgebaut wird. Organische Abwasserinhaltsstoffe unterliegen zahlreichen chemischen Transformationen. Die wichtigste Reaktion ist die Hydrolyse, die Spaltung eines Moleküls durch die Aufnahme von Wasser. Weiters sind Fällungs- und Flockungsvorgänge von Bedeutung sowie die chemische Oxidation mit Wasserstoffperoxyd oder Ozon. Bei vielen organischen Spurenverunreinigungen sind rein chemische Transformationen wichtige Voraussetzungen für die Entfernbarkeit (Abbau) einer Substanz. Dies gilt z.B. für die Entfernung von Chlorverbindungen. Eine reduktive Dehalogenierung (Abspaltung von Chloratomen) reduziert das Niveau der Chlorierung und macht somit eine Substanz zugänglicher für den mikrobiologischen Abbau. Auch photochemische Reaktionen (z.B. durch UV-Licht induziert) bilden einen möglichen abiotischen Abbaupfad.

Diese verschiedenen Reaktionen können gezielt in einer rein chemischen Reinigungsstufe eingesetzt werden. Dabei sind Einstellung und Erhaltung definierter Umweltbedingungen wichtig. Faktoren wie Temperatur, pH-Wert, Gehalt an anorganischen Stoffen usw. sind wichtige Einflussfaktoren auf den abiotischen Abbau.

2.4.3 Verflüchtigung und Strippung

Unter Verflüchtigung ist der Übergang einer Substanz aus der flüssigen Phase in die Atmosphäre zu verstehen. Dieser Prozess ist vor allem für die Strippung über die Belüftung des Belebungsbeckens verantwortlich. Dieser Entfernungspfad kann für nicht polare Substanzen mit geringem Molekulargewicht, geringer Löslichkeit in Wasser und geringem Dampfdruck von Bedeutung sein (Langford und Lester, 2003). Die Bedeutung dieses Entfernungspfades für organische Verbindungen kann mittels des Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten (P_{OW}) und des Henry Koeffizienten (K_H) abgeschätzt werden. Die nähere Beschreibung und Bestimmung von P_{OW} erfolgt in Abschnitt 2.4.4. Das Henry'sche Gesetz beschreibt die physikalische Löslichkeit von Gasen in Wasser und setzt die gelöste Konzentration s eines Gases i in Wasser (s_i) in Relation zum Dampfdruck p_i . Die Henry-Konstante $K_{H,i}$ bezeichnet den Proportionalitätsfaktor und ist substanzspezifisch (Schwarzenbach et al., 1993). Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks ist auch K_H in hohem Maße abhängig von der Temperatur.

$$\text{Gl. 2-1} \quad K_{H,i} = \frac{p_i}{s_i} \text{ [Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

Die Henry-Konstante ist in Nachschlagewerken mit umweltrelevanten Daten tabelliert oder kann nach folgender Formel berechnet werden (EC, 2003a):

$$\text{Gl. 2-2} \quad K_{H,i} = \frac{p_i \cdot MW_i}{S_i} \text{ [Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

p_i ...Dampfdruck [Pa]; MW_i ...Molekulargewicht [g/mol]; S_i ...Löslichkeit in Wasser [mg/l]

Mit der nach Gl. 2-2 berechneten Henry-Konstanten kann der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient für eine Substanz errechnet werden (EC, 2003a):

$$\text{Gl. 2-3} \quad K_{\text{Luft,Wasser}} = \frac{K_H}{R \cdot T} \quad [-]$$

$K_{\text{Luft,Wasser}}$	Luft zu Wasser Verteilungskoeffizient [-]
K_H	Henry-Konstante [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
R	Gaskonstante $R=8,314$ [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
T	Temperatur [K]

Laut Langford und Lester (2003) ist die Strippung ein möglicher Entfernungspfad für Substanzen mit K_H -Werten größer als $10^{-3} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (rund $100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Rogers (1996) gibt in Abhängigkeit von P_{OW} und K_H ein spezifischeres Kriterium an:

- $K_H > 10$ und $K_H/P_{\text{OW}} > 1 \cdot 10^{-4}$ hohes Verflüchtigungspotential
- $K_H < 10$ und $K_H/P_{\text{OW}} < 1 \cdot 10^{-4}$ geringes Verflüchtigungspotential

Nach diesem Kriterium weisen z.B. verschiedene chlorierte Lösungsmittel (1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, usw.) oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (Anthracen, Naphtalin, usw.) ein hohes Potential für die Entfernung durch Strippung auf. Von den in weiterer Folge näher beschriebenen Substanzen erfüllt z.B. Nonylphenol mit $K_H = 435 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\log P_{\text{OW}} = 4,48$ (siehe Tabelle 11) obiges Kriterium. Mit steigendem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten verringert sich die Emission in die Luft.

Nichtsdestotrotz ist die Strippung von flüchtigen Komponenten in Kläranlagen gegenüber Adsorption und mikrobiologischem Abbau von untergeordneter Bedeutung (Langford und Lester, 2003).

2.4.4 Anreicherung (Akkumulation) und Adsorption

Unter Anreicherung ist der Vorgang zu verstehen, dass Substanzen in gewissen Umweltkompartimenten in höheren Konzentrationen auftreten als in anderen. Dabei kann zwischen biologischer und geologischer Anreicherung unterschieden werden (Bliefert, 2002). Die biologische Anreicherung (Bioakkumulation) bezeichnet die Akkumulation bestimmter z.B. organischer Fremdstoffe in Organismen oder bestimmten Organen von Lebewesen. Die Adsorption an Phasengrenzflächen ist dem Bereich der geologischen Anreicherung zuzuordnen.

Die Beschreibung der Bioakkumulation erfolgt über den Bioakkumulationsfaktor oder Biokonzentrationsfaktor (Bioconcentration factor BCF). Dieser beschreibt das Verhältnis eines Stoffes in einem Lebewesen zur Konzentration des Stoffes im umgebenden Medium. Die Bioakkumulation kann auf die Frisch-, Trocken oder Fettmasse bezogen werden und ist ein wichtiger Faktor im Rahmen der Risikoanalyse (Environmental Risk Assessment ERA). Da der Bioakkumulation in der Abwasserreinigung keine Bedeutung zukommt, wird auf diesen Punkt nicht detaillierter eingegangen.

Demgegenüber spielen Adsorptionsprozesse bei der Abwasserreinigung eine wichtige Rolle. Einerseits werden im Wasser gelöste Verbindungen an den Belebtschlamm adsorbiert und mit dem Überschussschlamm aus dem System entfernt. Andererseits

werden viele Verbindungen zuerst adsorptiv an die Belebtschlammflocken gebunden, bevor ein enzymatischer Abbau stattfinden kann.

Die Adsorption stellt einen physikalisch-chemischen Prozess dar, der an Phasengrenzflächen stattfindet. In Abhängigkeit von den Eigenschaften des adsorbierenden Materials (Adsorbens) und der zu adsorbierenden Substanz (Adsorbat) erfolgt eine mehr oder weniger starke Bindung. Allgemein gilt, dass mit abnehmender Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit und Polarität, sowie mit zunehmendem Molekulargewicht die Adsorbierbarkeit steigt. Diese Bindung kann reversibel sein, wobei die Stärke der Bindung relevant ist. Nach der Art bzw. Stärke der Bindung wird zwischen physikalischer und chemischer Sorption unterschieden. Die physikalische Adsorption wird hauptsächlich durch Van-der-Waalsche-Kräfte bewirkt. Bei diesem Vorgang bleibt die adsorbierte Verbindung chemisch unverändert. Die physikalische Adsorption ist reversibel, d.h. die adsorbierten Substanzen können unter bestimmten Bedingungen wieder im Originalzustand von der Oberfläche gelöst werden. Bei der Chemisorption tritt eine chemische Bindung zwischen adsorbierter Substanz und Oberfläche ein, wodurch das adsorbierte Molekül in seiner chemischen Natur verändert wird. Die Chemisorption ist nicht direkt reversibel (IUV, 2003). Weitere wichtige Einflussgrößen auf die Adsorption sind Temperatur, Redoxbedingungen und pH-Wert. Durch Änderung der Umweltbedingungen (z.B. pH-Wert) innerhalb der verschiedenen Stufen der Abwasserreinigung und der Schlammbehandlung kann die Rücklösung (Desorption) eines gebundenen Stoffes erfolgen.

Belebtschlamm stellt ein heterogenes Gemisch verschiedenster organischer und anorganischer Komponenten mit großer Oberfläche und somit ausgeprägtem Adsorptionspotential dar. Die Beschreibung der Adsorption erfolgt über Adsorptionsisothermen oder über Verteilungskoeffizienten.

Wie erwähnt, steigt die Adsorbierbarkeit mit sinkender Wasserlöslichkeit einer Substanz. Ein Maß für die Wasser- oder Fettlöslichkeit eines Stoffes ist der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (P_{OW}). Dieser Verteilungskoeffizient ist definiert durch das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen einer gelösten Substanz in einem Zweiphasensystem bestehend aus zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln (OECD/OCDE, 1989). Dieses Zweiphasensystem besteht aus dem schwach polaren Lösungsmittel 1-Oktanol und dem polaren Lösungsmittel Wasser.

Gl. 2-4
$$P_{OW,i} = \frac{c_{i,1-Oktanol}}{c_{i,Wasser}} [-]$$

$c_{i,1-Oktanol}$... Gleichgewichtskonzentration in Oktanol, $c_{i,Wasser}$... Gleichgewichtskonzentration in Wasser

Je größer P_{OW} desto lipophiler bzw. hydrophober ist eine Substanz. Hohe P_{OW} -Werte weisen demnach auf eine relativ hohe Tendenz zur Bio- oder auch Geoakkumulation hin (Bliefert, 2002). Rogers (1996) gibt in Abhängigkeit des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ein Kriterium für die Affinität einer organischen Substanz zur Adsorption an Belebtschlamm an:

- $\log P_{OW} < 2,5$ geringes Adsorptionspotential
- $\log P_{OW} > 2,5$ und $< 4,0$ mittleres Adsorptionspotential
- $\log P_{OW} > 4,0$ hohes Adsorptionspotential

Je größer der P_{OW} -Wert ist, also je lipophiler eine Substanz ist, umso mehr wird diese im Schlamm angereichert. Mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ist eine grobe Abschätzung darüber möglich, welche Bedeutung der Entfernung einer bestimmten Substanz über den Abzug mit dem Überschussschlamm zukommt.

Eine genauere Beschreibung des Adsorptionsverhaltens eines Stoffes am Belebtschlamm erfolgt über den spezifischen Adsorptionskoeffizienten K_D . Weitere Adsorptionskennwerte sind die auf den organischen Anteil bzw. auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff bezogenen Adsorptionskoeffizienten K_{OM} und K_{OC} . Definition und Bestimmung dieser adsorptionsspezifischen Faktoren sind in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben.

Liegen keine experimentell bestimmten Werte für K_{OC} vor, kann dieser Parameter mit Hilfe des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten rechnerisch ermittelt werden. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\log P_{OW}$ und $\log K_{OC}$. Für verschiedene chemische Gruppen wurden unterschiedliche Korrelationen zwischen diesen zwei Koeffizienten bestimmt (Sabljić et al., 1995; EC, 2003b). Für nicht polare organische Stoffe mit $\log P_{OW}$ -Werten von $\log P_{OW} = 1$ bis $\log P_{OW} = 7,5$ wird im „Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment“ der Europäischen Kommission (EC, 2003b) die Verwendung der folgenden Korrelation vorgeschlagen:

$$\text{Gl. 2-5} \quad \log K_{OC} = 0,81 \cdot \log P_{OW} + 0,10$$

Die Adsorption einer bestimmten Substanz an den Belebtschlamm und der Abzug aus dem System Abwasserreinigungsanlage über den Überschussschlamm stellen einen relevanten Entfernungspfad dar. Dieser Entfernungspfad ist vor allem für Substanzen wichtig, die aerob nicht abbaubar sind, jedoch ein hohes Adsorptionspotential aufweisen, wie z.B. einige Organozinnverbindungen. Aerob abbaubare Substanzen werden in Abwasserreinigungsanlagen hauptsächlich dann über den Schlamm ausgetragen, wenn das Schlammalter (t_{TS}) nicht ausreicht, um entsprechende Abbaupfade zu etablieren (Hochlaststufen mit niedrigem Schlammalter).

2.4.5 Biologischer Abbau

Unter Abbaubarkeit wird allgemein die Eigenschaft eines Stoffes verstanden, durch biochemische, chemische oder physikalische Prozesse in einfachere Bestandteile zerlegt zu werden. Abbaubarkeit und Persistenz (siehe 2.4.1) sind somit gegensätzliche und einander ausschließende Stoffeigenschaften. Der biologische Abbau bezeichnet die Veränderung einer Substanz durch den Stoffwechsel von Organismen (Bliefert, 2002). Eine bestimmte Substanz wird vollständig abgebaut, wenn eine Mineralisierung der Ausgangssubstanz erfolgt. Die Mineralisierung bezeichnet die Umsetzung einer organischen Substanz in anorganische Grundstoffe (CO_2 , H_2O , H_2S , PO_4 , usw.). Unter der Metabolisierung eines Stoffes ist die im Rahmen des Organismenstoffwechsels auftretende biochemische Transformation eines Stoffes zu verstehen. Dabei tritt ein Umbau bzw. teilweiser Abbau auf.

Die Abbaubarkeit ist abhängig von der Verwertbarkeit eines Substrates durch bestimmte Organismen. Dabei sind einerseits die chemische Struktur bzw. die chemischen Eigenschaften des betrachteten Substrats von Bedeutung. Andererseits

muss die vorhandene Biomasse an das jeweilige Substrat adaptiert sein, um das für den Abbau benötigte Enzymrepertoire bereitzustellen (Kreuzinger, 2000).

Dem Ernährungstypus nach werden Bakterien, die den Zellkohlenstoff aus organischen Verbindungen beziehen, als heterotroph bezeichnet. Im Gegensatz dazu stehen autotrophe Mikroorganismen, welche den Zellkohlenstoff durch Fixierung von Kohlendioxid zu gewinnen vermögen (z.B. Nitrifikanten) (Schlegel, 1969).

Die von den heterotrophen Mikroorganismen aufgenommenen organischen Nährstoffe werden zu einem Teil in Bakterienbiomasse umgewandelt. Der Rest wird veratmet und liefert Energie für den Bau- und Betriebsstoffwechsel (siehe Abbildung 7). Der Zellertrag ($Y_H = \text{yield}$) der heterotrophen Biomasse kennzeichnet dabei die Ausbeute des eingesetzten Substrats in Hinblick auf die Synthese von Biomasse, also diejenige Menge an Biomasse in Gramm, die pro Gramm Substrat gebildet wird.

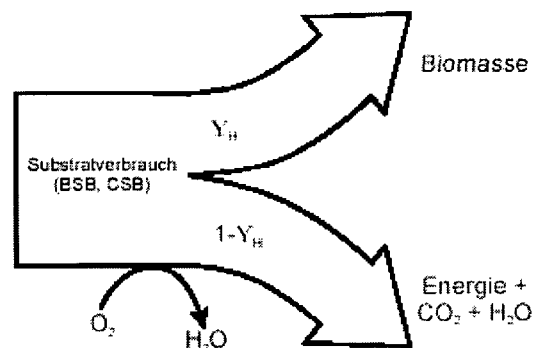


Abbildung 7: Schematische Darstellung des mikrobiologischen Abbaus organischer Verbindungen (Kreuzinger, 2000)

Das Wachstum ist somit abhängig vom Substrat (S). Die Abhängigkeit der Wachstumsrate (μ) von der Substratkonzentration (c) folgt einer Sättigungskurve. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe des empirischen Ansatzes nach Monod beschrieben werden. Wird in dieser Beziehung die absolute Konzentration (c) durch die relative Restkonzentration (c/c_0) ersetzt, so wird deutlich, dass bei gleicher Wachstumsrate unabhängig von der Zulaufkonzentration c_0 die gleiche Ablaufkonzentration erreicht wird. In dieser Beziehung entspricht r der Restverschmutzung bei halbmaximalem Wachstum und bestimmt mit $\mu_{\max}$ die Geschwindigkeit des Abbaues.

$$\text{Gl. 2-6} \quad \mu = \mu_{\max} \cdot \frac{c}{K_M + c} \quad [\text{d}^{-1}] \quad \text{mit } K_M = r \cdot c_0 \quad \mu = \mu_{\max} \cdot \frac{c/c_0}{r + c/c_0} \quad [\text{d}^{-1}]$$

Die Wachstumsrate und somit die erreichbare Restkonzentration im Ablauf ist mit dem Schlammalter (t_{RS}) verbunden. Das Schlammalter stellt ein Maß für die mittlere Verweilzeit des Belebtschlammes im System Belebungsanlage dar und ist indirekt proportional der Wachstumsrate. In der Kläranlage können nur Mikroorganismen angereichert und gehalten werden, die sich während dieser mittleren Aufenthaltszeit entsprechend vermehren können. Diese Kopplung von Schlammalter und Wachstumsrate und die damit verbundene erreichbare Restkonzentration im Ablauf wird bei der Bemessung von Abwasserreinigungsanlagen genutzt (ATV-DVWK, 2000).

Die volumetrischen Umsatzraten r_{bio} [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$] eines bestimmten Substrates können in Anlehnung an Gl. 2-6 wie folgt beschrieben werden. In Gl. 2-7 und Gl. 2-10 bezeichnen X_{BM} die Biomassekonzentration [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$], Y_H den Zellertrag [$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$] und K_M [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] die Halbsättigungskonstante für das jeweilige Substrat. Unter der Annahme eines konstanten Zellertrages entspricht diese Schreibweise jener nach Michaelis-Menten (siehe Gl. 2-8).

$$\text{Gl. 2-7} \quad r_{bio} = \mu_{\max} \cdot \frac{X_{BM}}{Y_H} \cdot \frac{c}{K_M + c} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$$

Dieser Ansatz nach Monod ist nur gültig, wenn das Wachstum ausschließlich auf einem spezifischen Substrat erfolgt und dieses für den jeweiligen Stoffwechsel verwertbar ist (Energie- und/oder Biomasseausbeute). Eine der Bedingungen ist eine ausreichend hohe Konzentration des jeweiligen Stoffes (Schwarzenbach et al., 1993). Im Allgemeinen wird angenommen, dass diese Konzentrationsschwelle im unteren Mikrogrammbereich liegt (siehe Abbildung 9).

Zudem müssen die für den Abbau relevanten Mikroorganismen angereichert werden können. In der Abwasserreinigung bedeutet dies, dass ein ausreichendes Schlammalter gewährleistet sein muss. Das Schlammalter muss größer als der Kehrwert der maximalen Wachstumsrate der spezifischen Bakterien sein ($t_{TS} > 1/\mu_{\max}$).

Unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes für die Konzentration eines Stoffes ist dieser nicht mehr bestimmend für die Biomassebildung. In diesem Konzentrationsbereich wird die jeweilige Substanz als Kosubstrat veratmet und das Wachstum erfolgt auf einem Mischsubstrat. Ein bestimmter Spurenschadstoff wird nur dann abgebaut, wenn die für den Abbau des Primärsubstrates erforderlichen enzymatischen Abbauwege etabliert sind. Demzufolge ist in diesem Fall das Schlammalter so zu wählen, dass die für den Abbau des Primärsubstrates relevanten Bakterien angereichert werden. Das gewählte bzw. eingestellte Schlammalter muss größer als der Kehrwert der maximalen Wachstumsrate dieser Bakterien sein. Dieses Schlammalter steht in keinem Zusammenhang mit dem erforderlichen Schlammalter im Falle eines substratspezifischen Wachstums.

Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass der genannte Schwellenwert im unteren Mikrogrammbereich liegt. Konzentrationen vieler organischer Belastungen wie z.B. jener von Arzneimitteln oder Hormonen liegen im Abwasser im Bereich von Nanogramm pro Liter. In diesen Konzentrationsbereichen ist davon auszugehen, dass der Ab- bzw. Umbau dieser Spurenstoffe zu keinen Schlammzuwächsen führt. Zur Beschreibung der Abbaukinetik dieser Verbindungen ist demnach die auf der Substratverwertung beruhende Enzymkinetik nach Michaelis-Menten gegenüber der wachstumsbezogenen Kinetik nach Monod vorzuziehen. Auch in der praktischen Umsetzung ist dies sinnvoll, weil in der Abwasserreinigung zumeist nicht Wachstumsraten, sondern Substratumsatzgeschwindigkeiten bestimmt werden. In der mathematischen Expression entspricht die Funktion nach Michaelis-Menten jener nach Monod (siehe Gl. 2-8) und ist in Abbildung 8 dargestellt. In Gl. 2-8 entsprechen v der Substratumsatzrate dc/dt , $v_{\max}$ der maximalen Substratumsatzrate und K_{MM} der Substratkonzentration c bei halbmaximalem Umsatz.

Gl. 2-8

$$v = \frac{dc}{dt} = r_{bio} = v_{max} \cdot \frac{c}{K_{MM} + c} \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$$

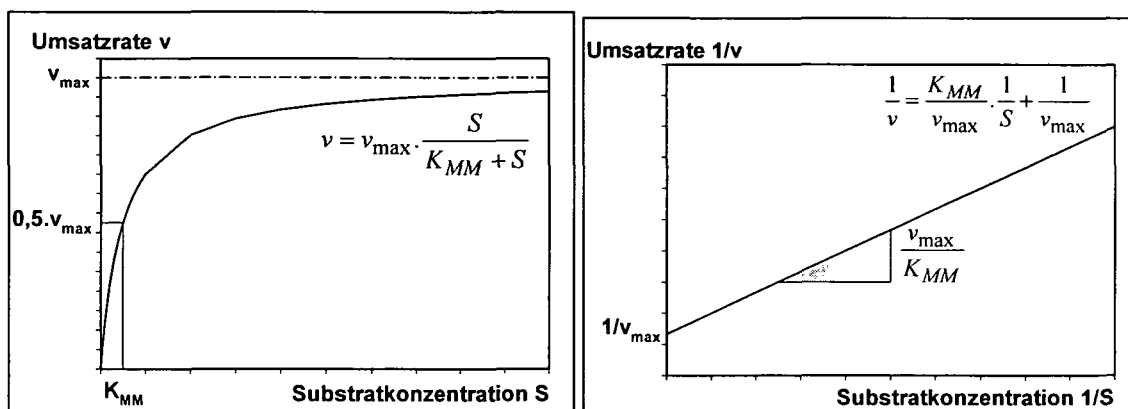


Abbildung 8: Beziehung zwischen mikrobiologischem Abbau und Substratkonzentration unter Zugrundelegung einer Umsatzkinetik nach Michaelis-Menten.

Diese Beziehung zur Beschreibung des mikrobiologischen Abbaus wird auf eine Kinetik erster Ordnung reduziert, wenn die Konzentration (c) des untersuchten Stoffes um vieles geringer ist, als die Halbsättigungskonstante (K_{MM}). Diese Vorgehensweise ist nur dann gültig, wenn davon ausgegangen werden kann, dass K_{MM} nicht im Picomolbereich liegt. Für die meisten organischen Stoffe gilt diese Annahme als erfüllt. kann jedoch aufgrund der eingeschränkten Datenbasis nicht generell übertragen werden (Schwarzenbach et al., 1993). Die Etablierung und Erhaltung von Abbaupfaden basierend auf sehr niedrigen Halbsättigungskonstanten wäre unter extremen Nährstoffbedingungen (Hungerzustand) durchaus vorstellbar. Dieser Punkt kann im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen nicht beantwortet werden. Zudem wird davon ausgegangen, dass die organische Restbelastung in der Kläranlage nie die Kriterien für diese extreme Nährstoffsituation erfüllt, außer vielleicht in Anlagen mit extrem hohen Schlammaltern von mehreren hundert Tagen. Demzufolge wird der Beschreibung des Spurenstoffabbaues eine Kinetik erster Ordnung zugrunde gelegt, unter Annahme, dass K_{MM} in Vergleich zur Substratkonzentration erheblich größer ist.

In Gl. 2-9 entspricht k_S dem Quotienten aus v_{max} und K_{MM} . Die Änderung der Konzentration einer bestimmten Substanz mit der Zeit ist proportional der vorhandenen Menge im System.

Gl. 2-9:

$$\frac{dc}{dt} = r_{bio} = k_S \cdot c \quad [\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$$

Bei der experimentellen Bestimmung wird ein Näherungswert für k_S bestimmt, der aufgrund versuchstechnischer Gegebenheiten mit Unsicherheiten versehen ist. Um diesen Sachverhalt zu veranschaulichen, werden die experimentell bestimmten Näherungswerte für k_S in weiterer Folge mit k_{app} bezeichnet. Aus diesem beobachteten Wert wird unter Berücksichtigung der Biomassekonzentration eine für das jeweilige Kosubstrat spezifische Umsatzkonstante k_{bio} in Liter pro Biomasse- und Zeiteinheit $[\text{l} \cdot \text{g oTS}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$ bestimmt. Der Wert für k_{bio} ergibt sich aus dem Quotienten aus k_{app} und der Biomassekonzentration X_{BM} im jeweiligen Versuchsansatz (nach Schwarzenbach et al., 1993).

Gl. 2-10

$$r_{bio} = \frac{dc}{dt} = k_{app} \cdot c = k_{bio} \cdot X_{BM} \cdot c \text{ [g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}]$$

Eine zusammenfassende Darstellung dieser Ausführungen zum biologischen Abbau organischer Spurenschadstoffe ist in Abbildung 9 veranschaulicht. Die Enzyminduktion eines wachstumsbedingten Substratumsatzes folgt einer Hysteresis. Liegen in der Lösung sehr niedrige Konzentrationen vor, so beginnt die für den Abbau erforderliche Enzymsynthese erst langsam nach dem Überschreiten der erforderlichen Konzentrationsschwelle. Wird von einem hohen Konzentrationsniveau ausgegangen, so erfolgt ein substratspezifisches Wachstum auch noch bei niedrigeren Konzentrationen. Das Enzymniveau sinkt nur langsam auf ein bestimmtes Basisniveau. Die Angabe der genauen Grenzkonzentration, bei der substratspezifisches Wachstum eintritt, kann nicht angegeben werden. Einerseits laufen beide Prozesse in einem bestimmten Konzentrationsbereich parallel ab, wobei die Grenzen fließend verlaufen. Andererseits ist für viele synthetische organische Verbindungen nicht bekannt, ob und welche spezialisierten und adaptierten Mikroorganismen auf diesem Substrat als alleiniger Kohlenstoffquelle wachsen können. Dies ist ein weiterer Grund für die Anwendung der umsatzbezogenen Kinetik nach Michaelis-Menten.

Im untersten Konzentrationsbereich wird davon ausgegangen, dass der Substratumsatz auf einer Kinetik erster Ordnung beruht. Im hohen Konzentrationsbereich hingegen wird eine Kinetik nullter Ordnung angesetzt.

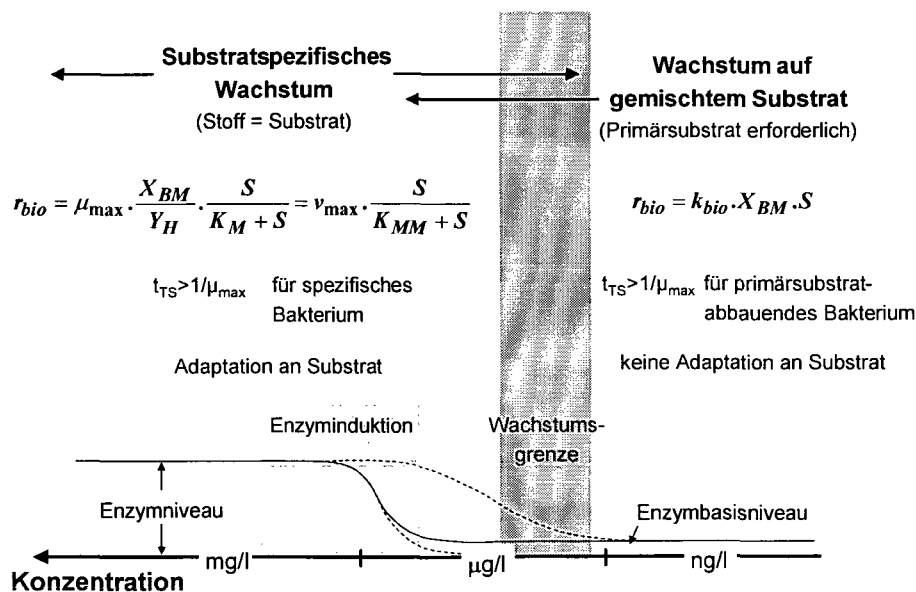


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Kinetik des biologischen Abbaues von Spurenschadstoffen in Abwasserreinigungsanlagen (Siegrist und Kreuzinger, 2003)

Neben dem Baustoffwechsel können Spurenschadstoffe für die Energiegewinnung der Zelle genutzt werden, wobei eine enzymatische Transformation (Metabolisierung) des Stoffes auftritt. Für diesen Fall gelten die gleichen Bedingungen wie für den Abbau als Kosubstrat. Auch die Beschreibung der Umsetzung (Umsatzraten) der Substanz kann in derselben Weise erfolgen. Bei dieser Umsetzung wird ein primäres Substrat benötigt. Die Anforderungen an das Schlammalter sind von den Bakterien abhängig, welche dieses Primärsubstrat umsetzen. Dieser Kometabolismus ist weitgehend unabhängig von der Konzentration des Spurenschadstoffes, wenn keine konzentrationsabhängige

Hemmung des primären Stoffwechsels auftritt. Dieser Abbaumechanismus wurde bei verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoffen beobachtet. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass ab einer bestimmten Grenzkonzentration die Energieausbeute aus dem Abbau der entsprechenden Verbindung so gering wird, dass kein weiterer Umsatz mehr erfolgt.

Ist eine bestimmte Substanz mikrobiologisch abbaubar und dieser Abbau entsprechend einer Umsatzkinetik nach Michaelis-Menten beschreibbar, so sollte die Angabe eines Grenzschlammalters für diesen spezifischen Stoff möglich sein (siehe Abbildung 9). Im Falle des Spurenstoffabbaues als Kosubstrat sind für die Festlegung des Grenzschlammalters die kinetischen Parameter für den Abbau des Primärsubstrates bestimmend. Wird das Schlammalter entsprechend diesen Anforderungen gewählt, ist davon auszugehen, dass die Ablaufkonzentration bei Betriebsschlammaltern unterhalb des erforderlichen Grenzschlammalters im Bereich der Zulaufkonzentration liegt. Wird ein Schlammalter größer dem Grenzschlammalter gewählt, ist mit einem weitgehenden Abbau zu rechnen. Bei einer sehr gleichmäßigen Belastung tritt im Bereich des Grenzschlammalters ein deutlich ausgeprägter Sprung in der Ablaufkonzentration auf (siehe Abbildung 10). Bei stark schwankender Zulaufbelastung kann kein exaktes Grenzschlammalter definiert werden. In diesem Fall ist in der Regel ein Schlammalterbereich abgrenzbar, in dem eine ausgeprägte Streuung der Ablaufwerte auftritt.

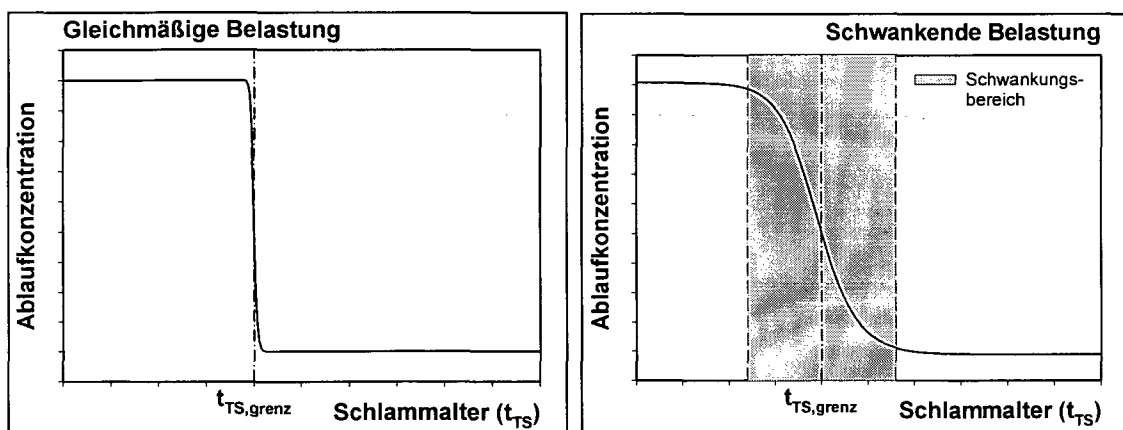


Abbildung 10: Ablaufkonzentration in Abhängigkeit vom Schlammalter

Die wichtigsten Einflussfaktoren auf den biologischen Abbau sind Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffkonzentration. Diese Parameter bestimmen sowohl die chemisch-physikalischen als auch die biologischen Vorgänge wesentlich. Allgemein gilt, dass die biologischen Umsatzraten mit zunehmender Temperatur steigen. Dabei ist zu beachten, dass alle Bakterien bei einem bestimmten Temperaturoptimum maximalen Umsatz erreichen.

Von entscheidender Bedeutung ist der pH-Wert. Die meisten Mikroorganismen haben ihr pH-Optimum im neutralen Bereich. Schwache Säuren oder Basen dringen leichter in die Zelle ein als deren Dissoziationsprodukte und sind daher physiologisch wirksam (Schlegel, 1969). Somit hat der pH-Wert in Abhängigkeit der Art und Zahl von dissoziativen Gruppen einer Substanz einen Einfluss auf den Ab- bzw. Umbau. Die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff entscheidet, ob ein bestimmtes Substrat von Bakterien

mit obligat aerobem oder mit strikt anaerobem Stoffwechsel umgesetzt wird. Bei hochmolekularen organischen Verbindungen ist es möglich, dass bei bestimmten Umweltbedingungen nur ein teilweiser Abbau erfolgt. Damit ein vollständiger Abbau erfolgen kann, bedarf es eines mehrmaligen Wechsels der bestimmenden Umgebungsbedingungen. Ein Beispiel hierfür ist der Abbau der Nonylphenolpolyethoxylate.

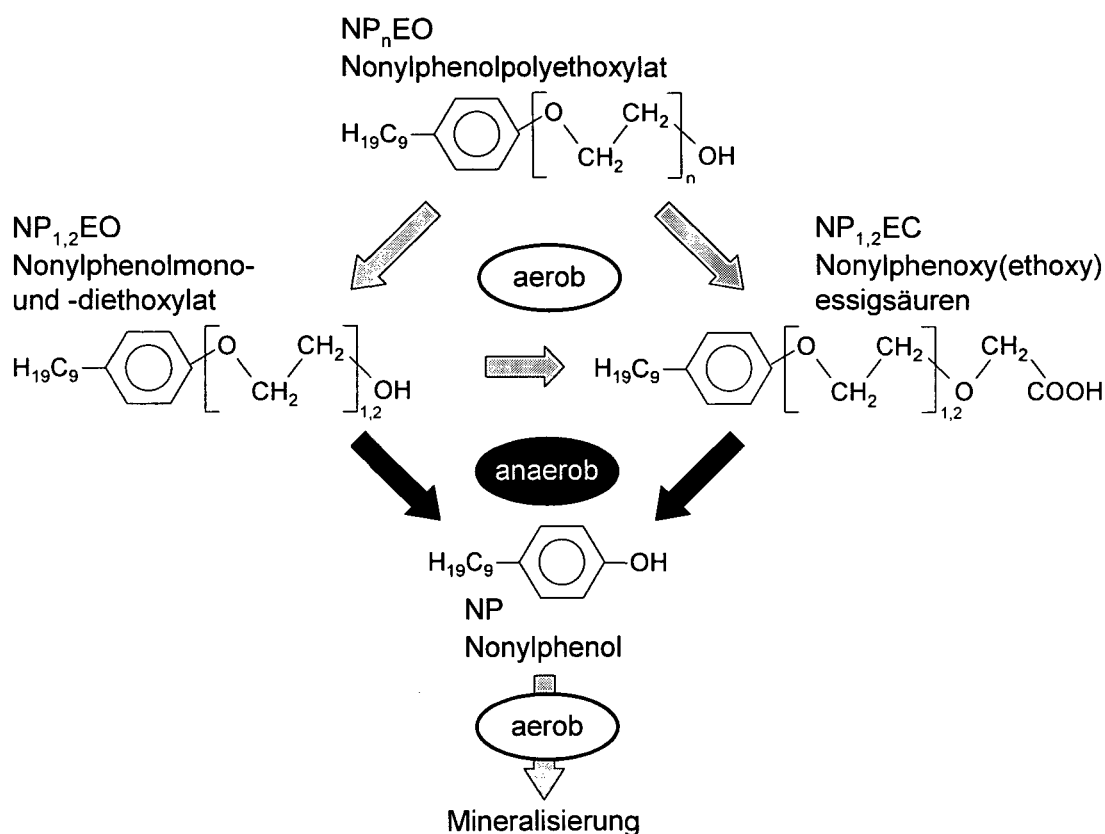


Abbildung 11: Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten in Abwasserreinigungsanlagen (nach Ahel et al., 1994).

Der biologische Abbau der Nonylphenolpolyethoxylate (NP_nEO, n=1-99) zu kurzkettigen Verbindungen wie Nonylphenolmonoethoxylat (NP₁EO), Nonylphenoxyessigsäure (NP₁EC) und Nonylphenol (NP) wurde in mehreren Studien beschrieben (Ahel et al., 1994; Staples et al., 1999; Ying et al., 2002, etc.). Zunächst findet eine sukzessive Abspaltung der Ethoxylatkette bis zum NP₂EO und NP₁EO durch enzymatische Hydrolyse statt. Anschließend kommt es zur Oxidation zu NP_nEC, vor allem NP₂EC und NP₁EC. Eine zweite Theorie besagt, dass unter aeroben Bedingungen langkettige NP_nEO in einem ersten Abbauschritt vermutlich zu langkettigen NP_nEC oxidiert werden. In einem zweiten Schritt werden kurzkettige NP_nEO und NP_nEC gebildet. Bei beiden Theorien zum Abbauweg von langkettigen Nonylphenolpolyethoxylaten sind kurzkettige NP_{1,2}EO und NP_{1,2}EC wichtige Zwischenprodukte des Abbaus. Unter aeroben Bedingungen findet außerdem eine Carboxylierung der Alkylkette statt, so dass so genannte CNP_nEC gebildet werden. Unter anaeroben Bedingungen werden die kurzkettigen Verbindungen (NP_{1,2}EO und NP_{1,2}EC) vorrangig zu NP abgebaut (Metzger, 2000). In rein aeroben Systemen würde demnach eine Anreicherung von Nonylphenolmonocarboxylat auftreten, weil ein weiterer Abbau zum Nonylphenol nur unter anaeroben Bedingungen erfolgt.

Laut einer Risk-Assessment-Studie der EU zu NP passiert der weitere Abbau von NP wie folgt. Der abiotische Abbau durch Hydrolyse und Photolyse ist in der aquatischen Umwelt vernachlässigbar gering. Ein biologischer Abbau wurde beobachtet, wobei die Halbwertszeit des Abbaus im Boden auf 300 Tage und in Oberflächenwasser auf 150 Tage geschätzt wurde. Bei Laborversuchen mit Belebtschlamm wurde ein Abbau von NP nur bei adaptierten Schlämmen beobachtet (ERA-NP, 1999). Unter aeroben Bedingungen wird Nonylphenol in Gewässern und im Boden mineralisiert (Leisewitz und Schwarz, 1997).

3 Methodik

Im vorhergehenden Abschnitt wurden mögliche Verhaltensweisen einer bestimmten Substanz bei der Abwasserreinigung und die wichtigsten Einflussfaktoren beschrieben. Die erforderlichen Bestimmungsstücke zur mathematischen Beschreibung der relevanten Verhaltensweisen sind mit Hilfe entsprechender Versuchsanordnungen zu bestimmen und zu prüfen. In diesem Abschnitt werden die gewählten Methoden zur Bestimmung der Adsorption und zur Beschreibung des Abbauverhaltens beschrieben. Auf die Verflüchtigung/Strippung und den abiotischen Abbau wird nicht näher eingegangen. Die Strippung ist gegenüber Adsorption und Abbau nur für einige wenige organische Spurenstoffe (z.B. chlorierte Lösungsmittel) von Bedeutung (siehe Kapitel 4.3). Der Hydrolyse als abiotischem Prozess kommt eine wesentliche Bedeutung zu. Durch die Einlagerung von Wasser kann eine Spaltung von Makromolekülen erfolgen und diese für den biologischen Abbau besser verfügbar machen. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden keine Hydrolyseraten für die untersuchten Substanzen bestimmt.

3.1 Laborversuche

3.1.1 Adsorption

Wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, stellt die Adsorption einen an Phasengrenzflächen auftretenden physikalischen Prozess dar. Es ist zwischen reinen Adsorptionsprozessen und Biosorption (Bioakkumulation) zu unterscheiden. Zur Bestimmung dieses Unterschiedes wurden die Laborversuche zur Ermittlung von Adsorptionskennwerten sowohl mit Belebtschlamm als auch mit inaktiviertem Schlamm durchgeführt. Die Inaktivierung des Belebtschlammes erfolgte mittels Quecksilbersulfat. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, weil die Substanz toxisch auf den Schlamm wirkt, jedoch gegenüber anderen Möglichkeiten der Inaktivierung die Struktur des Schlammes erhalten bleibt. Der Erfolg der Inaktivierung wurde mittels der Messung der Sauerstoffzehrung bewertet. Alle durchgeführten Berechnungen beruhen auf der Messung der gelösten Konzentrationen. Bei den Versuchen mit inaktiviertem Schlamm wurde von einem Fehlen biologischer Aktivität ausgegangen. Des Weiteren wurde angenommen, dass die Differenz zwischen eingesetzter Stoffmenge und gemessener gelöster Konzentration an den Adsorbens (Schlamm) angelagert wurde. Der Schlamm der für die Adsorptionsversuche verwendet wurde, stammte immer von derselben Kläranlage. Die Kläranlage ist in Abschnitt 3.2 beschrieben (KA 3). Zur Bewertung des Einflusses der Versuchseinrichtungen wurden immer Blindwerte und interne

Standardlösungen mitbehandelt. Die Versuche wurden in verschiedenen Konzentrationsbereichen durchgeführt.

Die Analyse im hohen Konzentrationsbereich (mg/l) erfolgte mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) am Institut für Wassergüte. Für diese Alternativbestimmung wurde eine entsprechende Methode entwickelt (siehe Kapitel 4.2).

3.1.1.1 Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes

Nach einer bestimmten Kontaktzeit (t_{eq}) wird ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem am Adsorbens angelagerten und dem in Lösung verbliebenen Adsorbat erreicht. Ab diesem Zeitpunkt liegt eine definierte Verteilung des Adsorbates zwischen der festen und der flüssigen Phase vor. Die Bestimmung der erforderlichen Kontaktzeit erfolgte mit inaktiviertem Schlamm, um einen eventuellen Abbau auszuschließen. Ein Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Konzentration in der flüssigen Phase konstant bleibt.

3.1.1.2 Bestimmung spezifischer Adsorptionskennwerte

Die Beschreibung der Adsorption erfolgt über die Bestimmung der Abhängigkeit der an ein Adsorbens gebundenen Fraktion eines Stoffes von der gelösten Konzentration in der flüssigen Phase. Diese Beziehung wird üblicherweise als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Isotherme bezeichnet dabei konstante Temperaturbedingungen. Experimentell bestimmten Isothermen können verschiedene Modelle zugrunde gelegt werden. Die am häufigsten verwendeten Adsorptionsmodelle sind die Isothermen nach Freundlich oder Langmuir bzw. Mehrschichtmodelle. Die Auswertungen der Adsorptionsversuche erfolgt nach dem Modell nach Freundlich. Die entsprechende mathematische Beschreibung ist in der folgenden Gl. 3-1 dargestellt.

$$\text{Gl. 3-1} \quad x_{i,eq} = K_F \cdot s_{i,eq}^{1/n}$$

$x_{i,eq}$	nach Erreichen des Gleichgewichtes an den Adsorbens gebundenes Adsorbat [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]
$s_{i,eq}$	gelöste Restkonzentration bei Gleichgewicht [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]
K_F	Adsorptionskoeffizient nach Freundlich [$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$]
$1/n$	Exponent nach Freundlich

Der Exponent nach Freundlich ist ein Maß für die Linearität des Zusammenhanges. In Abhängigkeit des Freundlich Exponenten ($1/n$) sind drei unterschiedliche Relationen zwischen der adsorbierten Stoffmenge und der gelösten Restkonzentration möglich (siehe Abbildung 12).

Im ersten Fall ($1/n > 1$) bewirkt die Anlagerung an die Oberfläche eine Veränderung derselben und begünstigt eine verstärkte Adsorption. Derartige Effekte wurden für oberflächenaktive Substanzen (z.B. bei Alkylbenzolsulfonaten) beobachtet (Schwarzenbach et al., 1993). Fall 2 ($1/n = 1$) wird auch als lineare Isotherme bezeichnet, wobei das Adsorptionspotential und die Affinität des Adsorbates zum Adsorbens über den gesamten Konzentrationsbereich gleich bleibt. Im dritten Fall sinkt die relative Zunahme adsorbierter Substanz mit steigender Umgebungskonzentration. Dies ist ein

Hinweis dafür, dass die untersuchte Substanz an eine bestimmte Bindungsstelle angelagert wird. Sind die Bindungsstellen abgesättigt, erfolgt keine weitere Anlagerung.

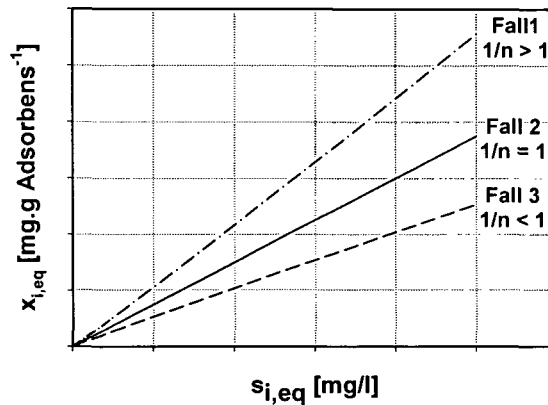


Abbildung 12: Idealisierte Freundlich Isothermen in Abhängigkeit des Freundlich Exponenten, mit $1/n > 1$ (Fall 1), $1/n = 1$ (Fall 2) und $1/n < 1$ (Fall 3).

Die Bestimmung der die Freundlich-Isotherme charakterisierenden Parameter erfolgt mittels einer Linearisierung und anschließenden linearen Regression. Die Linearisierung wird durch Logarithmierung erreicht. Die linearisierte Form der Freundlich-Isotherme ist in Gl. 3-2 dargestellt:

$$\text{Gl. 3-2} \quad \log x_{i,eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log s_{i,eq}$$

Im Fall einer linearen Adsorptionsisotherme nach Freundlich ($1/n=1$) entspricht K_F dem spezifischen Adsorptionskoeffizienten K_D . Dieser Verteilungskoeffizient beschreibt eine lineare Adsorptionsisotherme. Er gibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen einer gelösten Testsubstanz in einem Zwei-Phasen-System bestehend aus Adsorbens (hier Belebtschlamm bzw. inaktivierter Schlamm) und wässriger Phase an. Je höher der K_D -Wert einer Substanz ist, desto größer ist seine Affinität zum Adsorbens bzw. umso größer ist das Adsorptionspotential des Adsorbens für die untersuchte Substanz (OECD/OCDE, 2000).

$$\text{Gl. 3-3} \quad x_{i,eq} = K_D \cdot s_{i,eq} \quad \Rightarrow \quad K_D = \frac{x_{i,eq}}{s_{i,eq}}$$

$x_{i,eq}$	nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes an das Adsorbens gebundene Adsorbat [$\mu\text{g.g}^{-1}$]
$s_{i,eq}$	gelöste Restkonzentration bei Gleichgewicht [$\mu\text{g.cm}^{-3}$, $\mu\text{g.ml}^{-1}$, mg.l^{-1}]
K_D	Spezifischer Adsorptionskoeffizient [l.kg^{-1}]

Dieser K_D -Wert beschreibt die Anlagerung einer untersuchten Substanz an einen spezifischen Adsorbens ohne die Charakteristik desselben und die unterschiedlichen Bindungsmechanismen zu berücksichtigen. Mit dieser simplen Methode ist es möglich, den komplexen K_D -Wert einfach zu bestimmen. Laut Schwarzenbach et al. (1993) lautet eine exaktere Beschreibung des spezifischen Adsorptionskoeffizienten wie in Gl. 3-4 beschrieben.

$$\text{Gl. 3-4} \quad K_D = \frac{x_{om} \cdot f_{om} + x_{min} \cdot A + x_{ie} \cdot \sigma_{ie} \cdot A + x_{rxn} \cdot \sigma_{rxn} \cdot A}{s_{neut} + s_{ion}}$$

x_{om}	an den organischen Anteil des Adsorbens angelagertes Adsorbat [mol.g om ⁻¹]
f_{om}	organischer Masseanteil (om...organic matter) des Adsorbens [kg om.kg ⁻¹]
x_{min}	an die mineralische Oberfläche des Adsorbens angelagertes Adsorbat [mol.m ⁻²]
A	mineralische Oberfläche pro Masseneinheit des Adsorbens [m ³ .kg ⁻¹]
x_{ie}	an Stellen mit gegensätzlicher Ladung an der Oberfläche des Adsorbens gebundenes Adsorbat [mol.mol Oberflächenladung ⁻¹]
σ_{ie}	Konzentration an Bindungsstellen mit geeigneter Ladung an der Oberfläche des Adsorbens [mol Oberflächenladung.m ⁻²]
x_{rxn}	reversibel gebundenes Adsorbat [mol.mol rxn Bindungsstellen ⁻¹]
σ_{rxn}	Konzentration von Bindungsstellen mit reversiblen Potential an der Oberfläche des Adsorbens [mol rxn Bindungsstellen.m ⁻²]
s_{neut}	Konzentration des ungeladenen Adsorbates in der Lösung [mol.l ⁻¹]
s_{ion}	Konzentration des geladenen Adsorbates in der Lösung [mol.l ⁻¹]

Belebtschlamm und somit auch der inaktivierte Schlamm stellen ein sehr heterogenes Adsorbens dar, weshalb die verschiedensten Mechanismen der Anlagerung zum Tragen kommen. Einige der genannten Mechanismen sind zudem weiter zu unterteilen. So ist bei der Anlagerung an mineralische Oberflächen nach der Art derselben zu unterscheiden, z.B. Tonminerale und Sand. Bei den Tonmineralien ist wiederum die Art des Tonminerals von Bedeutung (z.B. Kaolinit, Montmorillonit, usw.). Für detailliertere Informationen zur Adsorption organischer Verbindungen wird auf die weiterführende Literatur verwiesen (z.B. Schwarzenbach et al., 1993).

Bei den Untersuchungen war eine Differenzierung spezifischer Adsorptionsmechanismen nicht möglich und wurde als nicht erforderlich angesehen. Bei ausreichender mechanischer Reinigung und simultaner Phosphorfällung kann davon ausgegangen werden, dass die anorganische Fraktion des Schlammes hauptsächlich aus Fällprodukten mit geringem Adsorptionspotential besteht. Somit ist die organische Fraktion des Belebtschlammes als signifikant für die Adsorption anzusehen und Gl. 3-4 wird reduziert auf:

$$\text{Gl. 3-5} \quad K_D = \frac{x_{i,eq,om} \cdot f_{om}}{s_{i,eq}}$$

Wird entsprechend Gl. 3-3 K_{OM} dem Quotienten der Gleichgewichtskonzentrationen von $x_{i,eq,om}$ und $s_{i,eq}$ (siehe Gl. 3-6) gleichgesetzt, so ist das Verhältnis von K_D zu K_{OM} durch den organischen Gehalt (f_{om}) des Adsorbens bestimmt.

$$\text{Gl. 3-6} \quad K_{OM} = \frac{x_{i,eq,om}}{s_{i,eq}}$$

$$\text{Gl. 3-7} \quad K_D = K_{OM} \cdot f_{om}$$

Der Schluss, dass vor allem der organische Anteil des Schlammes für die Adsorption wichtig ist, ist bei Anlagen mit getrennter Stabilisierung von Bedeutung. Weist eine organische Substanz ein hohes Adsorptionspotential in Bezug auf den Belebtschlamm auf, und wird z.B. anaerob nicht abgebaut, so sind im Ablauf von anaeroben

Stabilisierungsstufen gegenüber dem Zulauf höhere gelöste Konzentrationen des jeweiligen Stoffes zu erwarten.

Neben diesem auf den organischen Gehalt des Adsorbens bezogenen spezifischen Adsorptionskoeffizienten K_{OM} wird in der Literatur häufig der auf den organischen Kohlenstoffgehalt (f_{oc}) des Adsorbens normierte Adsorptionskoeffizient K_{OC} angegeben. Analog zu Gl. 3-7 gilt:

$$\text{Gl. 3-8} \quad K_D = K_{OC} \cdot f_{oc}$$

Dieser K_{OC} Wert wird für die Risikoabschätzung im Rahmen eines „Environmental Risk Assessment“ zur Beschreibung der Adsorption in Böden verwendet. Durch die Normierung auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff des Adsorbens sind die Adsorptionskennwerte der einzelnen Substanzen miteinander vergleichbar. Zwischen diesen spezifischen Adsorptionskoeffizienten und dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (und somit indirekt mit der Löslichkeit in Wasser) besteht ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang. Dieser wurde empirisch bestimmt und von mehreren Autoren belegt. Dementsprechend können für Substanzen für welche keine experimentell bestimmten Adsorptionskennwerte vorliegen, mit Hilfe dieser empirischen ermittelten Korrelationen Näherungswerte abgeschätzt werden (vergleiche Gl. 2-5). Eine Zusammenstellung dieser Korrelationen für unterschiedliche chemische Gruppen enthalten z.B. Sabljic et al. (1995) oder das Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment der Europäischen Kommission (EC, 2003b).

Die Größe dieser spezifischen Adsorptionskennwerte ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z.B. vom gelösten Salzgehalt, dem Gehalt an zusätzlichen Sekundärlösungsmitteln und der Temperatur. Bei der experimentellen Bestimmung von Adsorptionskoeffizienten ist vor allem der Gehalt organischer Kolloide wichtig. Bei der Trennung der Phasen zur Bestimmung der gelösten Konzentration ist es praktisch nicht möglich, alle Kolloide z.B. durch Filtrieren abzuschneiden. Ebenso kann ein bestimmter Restwassergehalt der Feststoffe nicht ausgeschlossen werden. Demzufolge wird mittels Laborversuchen nicht der tatsächliche Adsorptionskennwert K_D sondern ein scheinbarer spezifischer Adsorptionskennwert bestimmt:

$$\text{Gl. 3-9} \quad K_{D,app} = \frac{x_i + s_i \cdot V_{W,X}}{s_i + x_{i,cc} \cdot X_{cc}}$$

$K_{D,app}$ scheinbarer spezifischer Adsorptionskoeffizient [$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$]

x_i an das Adsorbens gebundenes Adsorbat [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]

s_i gelöste Restkonzentration bei Gleichgewicht [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

$V_{W,X}$ Wasservolumen der abgetrennten Feststoffe [$\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$]

$x_{i,cc}$ an den Kolloiden gebundenes Adsorbat [$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$]

X_{cc} Kolloidkonzentration in der abgetrennten flüssigen Phase [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]

Durch die Substitution von $x_{i,cc}/s_i = K_{CC}$ und $x_i/s_i = K_D$ wird Gl. 3-9 in Gl. 3-10 umgeformt:

$$\text{Gl. 3-10} \quad K_{D,app} = \frac{K_D + V_{W,X}}{1 + K_{CC} \cdot X_{cc}}$$

Der experimentell bestimmte K_D Wert entspricht dem Tatsächlichen nur dann, wenn $V_{w,x} \ll K_D$ und $K_{CC} \cdot X_{cc} \ll 1$. Bei Substanzen mit geringem Adsorptionspotential (niedriger K_D -Wert) führt dies zu einer Überschätzung der Adsorption. Dies trifft z.B. auf die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe zu. Bei niedrigen Adsorptionskennwerten ($\log K_D < 2$) ist die Adsorption an den Schlamm als Entfernungspfad jedoch vernachlässigbar. Deshalb wird der Einfluss von $V_{w,x}$ für die Auswertung als nicht relevant eingestuft, auch wenn eine geringfügige Überbewertung der über den Überschussschlamm entfernten Fracht erfolgt.

Demgegenüber erfolgt bei Substanzen mit hohem Adsorptionspotential eine Unterbewertung von K_D . Diese Unterbewertung ist durch den großen relativen Einfluss der Kolloide bedingt. Dadurch werden auch die, auf Messungen der gelösten Ablaufkonzentration beruhenden Abschätzungen, über den Überschussschlamm aus einer Anlage entfernten Frachten unterbewertet. In einem auf der Messung gelöster Substanzen basierenden Modell wird der Abbau einer spezifischen Substanz überschätzt.

Dieser Einfluss bewirkt die Bestimmung unterschiedlicher K_D -Werte bei Versuchen mit unterschiedlichen Adsorbenskonzentrationen. Mit steigender Adsorbenskonzentration steigt der Einfluss der Kolloide. Bei den durchgeführten Versuchen ist dieser Einfluss durch die relativ hohe Trübung der filtrierten Proben beim Einsatz hoher Schlammgehalte ersichtlich. Die Auswirkungen dieser Fehlbestimmung werden für den Kläranlagenablauf als vernachlässigbar eingestuft. Auch hier wird ein Teil der gut adsorbierbaren Substanzen an Kolloiden gebunden aus der Anlage entfernt und die Verwendung des experimentell bestimmten K_D Wertes erscheint als ausreichend genau. Gegenüber dieser Fehlbewertung ist jedoch die Ungenauigkeit der chemischen Analytik bei einem auf der Messung der gelösten Konzentrationen basierenden Modell von größerer Bedeutung.

Alle Adsorptionsversuche wurden mit Schlamm aus einer bestimmten Kläranlage durchgeführt. Der so ermittelte spezifische Adsorptionskoeffizient K_D ist auf die Trockensubstanz (TS) des Versuchsschlammes bezogen und nicht auf Schlämme anderer Anlagen übertragbar. Um eine derartige Übertragbarkeit zu erreichen, wurde der auf den organischen Gehalt des Adsorbens bezogene Adsorptionskoeffizient K_{OM} errechnet. Dazu wurde die Annahme getroffen, dass der organische Gehalt f_{om} des Adsorbens dem organischen Anteil des Belebtschlammes und somit dem Glühverlust (oTS) entspricht. Um diese Werte mit Literaturwerten zu vergleichen, wurde zusätzlich der auf den organischen Kohlenstoff bezogene Adsorptionskennwert K_{OC} berechnet. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde aus der allgemeinen Formel für Biomasse ($C_5H_7NO_2$) mit 53 % Kohlenstoff angenommen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4 dargestellt.

Entsprechend den Ausführungen in diesem Kapitel erfolgte bei der Auswertung der Laborversuche und der untersuchten Großanlagen die Abschätzung der über den Schlamm entfernten Stofffracht mittels der gelösten Ablaufkonzentration, der abgezogenen Feststofffracht und dem spezifischen Adsorptionskennwert K_{OM} . K_{OM} wurde hierzu aus K_D abgeschätzt wie in Gl. 3-7 beschrieben. Bei dieser Vorgehensweise ist zu beachten, ob eine Abminderung des Adsorptionskennwertes erforderlich ist. Eine Korrektur ist durchzuführen, wenn die hydraulische Aufenthaltszeit θ_R kleiner ist, als

die zur Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes (t_{eq}) erforderliche Kontaktzeit. In derartigen Fällen erfolgte eine lineare Abminderung des Adsorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der hydraulischen Aufenthaltszeit. Der Abminderungsfaktor f_{korr} wird aus dem Quotienten aus θ_R und t_{eq} berechnet. Wenn $\theta_R > t_{eq}$ gilt $f_{korr} = 1$. Für die Berechnung wurde die mittlere tägliche hydraulische Aufenthaltszeit verwendet. Zulaufbedingte hydraulische Spitzenbelastungen führen zu einer Reduktion der hydraulischen Aufenthaltszeit. Da zu erwarten ist, dass diese Extremwerte nur über einen kurzen Zeitraum auftreten, werden dieser Schwankungsbereich und die zugehörige Veränderungsgeschwindigkeit vernachlässigt.

$$\text{Gl. 3-11} \quad K_{D,korr} = f_{korr} \cdot K_D \quad K_{OM,korr} = K_{D,korr} \cdot f_{om}$$

...mit $f_{korr} = 1$, wenn $\theta_R > t_{eq}$ und $f_{korr} = \theta_R / t_{eq}$, wenn $\theta_R < t_{eq}$, und $f_{om} = oTS / TS$

Im Allgemeinen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei den meisten Stoffen die Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichtes unmittelbar erfolgt. Bei hydraulischen Aufenthaltszeiten von einer Stunde oder mehr, ist somit keine Korrektur des spezifischen Adsorptionskoeffizienten erforderlich. Die Berechnung der adsorbierten und mit dem Überschussschlamm (ÜS) aus dem System entfernten Stofffracht erfolgte sowohl bei den Versuchsanlagen als auch bei den untersuchten Großanlagen nach Gl. 3-12:

$$\text{Gl. 3-12} \quad M_{i,ÜS-TS} = K_{OM,korr} \cdot s_i \cdot Q_{ÜS} \cdot oTS_{ÜS} \text{ [ng/d]}$$

$M_{i,ÜS-TS}$	an die Feststoffe adsorbierte und mit dem Überschussschlamm entfernte Fracht eines Stoffes i [ng.d ⁻¹]
$K_{OM,korr}$	auf die oTS des Schlammes normierter spezifischer Adsorptionskoeffizient [l.kg ⁻¹]
s_i	gelöste Konzentration im Ablauf [ng.l ⁻¹]
$Q_{ÜS}$	abgezogener Überschussschlamm [m ³ .d ⁻¹]
$oTS_{ÜS}$	oTS -Gehalt des Überschussschlamm [g.l ⁻¹]

3.1.2 Abbau

Die Substanzen, auf die in weiterer Folge näher eingegangen wird, kommen im Abwasser in Bereichen von Nanogramm (ng) bzw. wenigen Mikrogramm (µg) pro Liter vor. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.4.5 werden die betrachteten Substanzen vermutlich ausschließlich als Kosubstrat veratmet und die biologische Transformation kann entsprechend Gl. 2-10 beschrieben werden. Bei der Verwertung als Kosubstrat sind für die Betriebseinstellungen (z.B. Schlammalter) die Anforderungen der das Primärsubstrat abbauenden Bakterien relevant. Mittels entsprechender Versuchsanordnungen wird versucht diesen Fragestellungen Rechnung zu tragen. Mittels Batchversuchen wurden Näherungswerte für die Parameter von Gl. 2-10 bestimmt. Durchlaufversuche mit Kläranlagen im Labormaßstab dienen zur Bestimmung einer eventuellen Abhängigkeit des Abbaues vom Schlammalter.

3.1.2.1 Bestimmung von Umsatzkonstanten (k_{bio})

Die Bestimmung von Näherungswerten für die jeweiligen spezifischen Umsatzkonstanten (k_{bio}) erfolgte mittels Batchversuchen. Für diese Versuche wurde Belebtschlamm einer sehr schwach belasteten Anlage verwendet. Der Reaktor stellt

einen voll durchmischten belüfteten Rührkessel dar. Die Zugabe der zu untersuchenden Substanzen erfolgte einmalig zu Beginn des Versuches. Die Versuchsbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Sauerstoffkonzentration) wurden kontinuierlich geprüft und konstante Verhältnisse aufrechterhalten. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben gezogen und auf diese Weise die Konzentrationsabnahme über die Zeit dokumentiert.

Zur Bestimmung abbauspezifischer Umsatzkonstanten wird eine Massenbilanz für die jeweilige Substanz erstellt. Die Änderung der Masse des untersuchten Stoffes im System ($M_{c,i}$) mit der Zeit setzt sich zusammen aus den zeitabhängigen Änderungen des adsorbierten ($M_{x,i}$) und des gelösten Anteiles ($M_{s,i}$).

$$\text{Gl. 3-13} \quad \frac{dM_{c,i}}{dt} = \frac{dM_{x,i}}{dt} + \frac{dM_{s,i}}{dt}$$

Wird von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen, so ändert sich der adsorbierte Massenanteil einerseits durch Adsorption an neu gewachsene Biomasse und andererseits durch Desorption infolge von Zerfallsprozessen (siehe Gl. 3-14). Bei der Änderung der gelösten Massenfraktion treten diese zwei Prozesse ebenfalls auf, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen. Zusätzlich findet ein Abbau der betrachteten Substanz statt (Gl. 3-15). Für die Masse eines Stoffes im Gesamtsystem ist die Verringerung durch den Abbau relevant, nachdem sich wachstumsbedingte Adsorption und zerfallsbedingte Desorption überlagern und gegenseitig aufheben (vergleiche Gl. 3-16).

$$\text{Gl. 3-14} \quad \frac{dM_{x,i}}{dt} = K_{OM,i} \cdot s_{i,t} \cdot \mu \cdot X_{BM} \cdot V - K_{OM,i} \cdot s_{i,t-1} \cdot b_X \cdot X_{BM} \cdot V$$

$$\text{Gl. 3-15} \quad \frac{dM_{s,i}}{dt} = -K_{OM,i} \cdot s_{i,t} \cdot \mu \cdot X_{BM} \cdot V + K_{OM,i} \cdot s_{i,t-1} \cdot b_X \cdot X_{BM} \cdot V - k_{i,bio} \cdot X_{BM} \cdot s_i \cdot V$$

$$\text{Gl. 3-16} \quad \frac{dM_{c,i}}{dt} = -k_{i,bio} \cdot X_{BM} \cdot s_i \cdot V$$

$M_{c,i}$	Gesamtmasse eines Stoffes i im System [μg oder ng]
$M_{x,i}$	an die Biomasse adsorbierte Stoffmenge im System [μg oder ng]
$M_{s,i}$	gelöste Stoffmenge [μg oder ng]
$s_{i,t}$	gelöste Konzentration des untersuchten Stoffes i zum Zeitpunkt t [ng.l^{-1} , $\mu\text{g.l}^{-1}$]
$K_{OM,i}$	spezifischer Adsorptionskoeffizient bezogen auf den Glühverlust [l.g oTS^{-1}]
X_{BM}	Biomassekonzentration (Glühverlust) [g oTS.l^{-1}]
μ	Wachstumsrate [d^{-1}]
b_X	Zerfallsrate [d^{-1}]
V	Reaktorvolumen [l]
$k_{i,bio}$	substanzspezifische Umsatzrate [$\text{l.g oTS}^{-1}.\text{d}^{-1}$]

Die Gesamtmasse eines Stoffes $M_{c,i}$ im System an einem bestimmten Zeitpunkt kann mit Hilfe des Adsorptionskoeffizienten $K_{i,OM}$ in Abhängigkeit von der gelösten Konzentration s_i und der Biomassekonzentration X_{BM} errechnet werden. Voraussetzung dafür ist, dass von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen werden kann. Wird ein Zeitpunkt gewählt für den die Kontaktzeit größer als die zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes erforderliche Zeit (siehe Abschnitt 3.1.1.1) ist, ist davon auszugehen, dass diese Bedingung eingehalten ist.

$$\text{Gl. 3-17} \quad M_{c,i,t} = x_{i,t} \cdot X_{BM} \cdot V + s_{i,t} \cdot V = K_{OM,i} \cdot X_{BM} \cdot s_{i,t} \cdot V + s_{i,t} \cdot V$$

Diese Substitution ermöglicht die Angabe der Änderung der Gesamtmasse in Abhängigkeit von der Änderung der gelösten Konzentration.

$$\text{Gl. 3-18} \quad \frac{dM_{c,i}}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \cdot V = \frac{s_i}{dt} \cdot V + K_{OM,i} \cdot \frac{s_i}{dt} \cdot X_{BM} \cdot V$$

Gl. 3-16 und Gl. 3-18 können zu Gl. 3-19 zusammengefasst werden:

$$\text{Gl. 3-19} \quad \frac{s_i}{dt} + K_{OM,i} \cdot X_{BM} \cdot \frac{s_i}{dt} = -k_{i,bio} \cdot X_{BM} \cdot s_i$$

$$\text{Gl. 3-20} \quad \frac{s_i}{dt} = \frac{-k_{i,bio} \cdot X_{BM} \cdot s_i}{(1 + K_{OM,i} \cdot X_{BM})}$$

$$\text{Gl. 3-21} \quad k_{i,app} = \frac{k_{i,bio} \cdot X_{BM}}{(1 + K_{OM,i} \cdot X_{BM})}$$

$$\text{Gl. 3-22} \quad \frac{s_i}{dt} = -k_{i,app} \cdot s_i$$

Diese Differentialgleichung kann aufgelöst und die scheinbare Umsatzrate $k_{app} [d^{-1}]$ aus den Messwerten für die gelösten Konzentrationen bestimmt werden. Für Substanzen welche nicht an den Schlamm adsorbieren (K_{OM} gegen null) reduziert sich dieser Wert zu $k_{app} = k_{bio} \cdot X_{BM}$, weil der Nenner in Gl. 3-21 gegen 1 tendiert. Dies entspricht der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen allgemeinen Formel zur Beschreibung des biologischen Abbaues (siehe Gl. 2-10).

Diese Ausführungen gelten nur für den Fall, dass die Biomassekonzentration ($X_{BM} = oTS$) während des Versuches konstant bleibt, was jedoch nicht der Fall ist. Da nur zu Versuchsbeginn einmalig Substrat zugeführt wird, ist anfangs mit einem Zuwachs, über den gesamten Versuchszeitraum hingegen mit einer Abnahme zu rechnen, weil Zerfallsprozesse gegenüber Wachstumsprozessen dominieren. Demnach ist von einer Abnahme der oTS über die Zeit auszugehen und Gl. 3-19 folgendermaßen zu schreiben:

$$\text{Gl. 3-23} \quad \frac{s_i}{dt} + K_{OM,i} \cdot \frac{s_i}{dt} \cdot \frac{dX_{BM}}{dt} = -k_{i,bio} \cdot \frac{dX_{BM}}{dt} \cdot s_i$$

Während der Versuche wurden sowohl die Gesamtfeststoffkonzentration (TS) als auch die Biomassekonzentrationen (oTS) mehrmals bestimmt, jedoch erscheinen die Messwerte als nicht konsistent. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die verschiedenen Proben nicht repräsentativ sind, wobei vor allem die starke Schaumentwicklung während der Versuche die Probenahme negativ beeinflusste.

Die Auswertung der Versuche erfolgte deshalb nach Gl. 3-22. Der Einfluss der Änderung der oTS auf die Umsatzkoeffizienten wurde vernachlässigt. Diese Vorgehensweise erscheint plausibel, wenn das Verhältnis von Glühverlust (oTS) zu Gesamttrockensubstanz (TS) über den gesamten Versuchszeitraum annähernd konstant bleibt.

Die Auswertung erfolgte durch Lösung der Differentialgleichung (Gl. 2-9) und Bestimmung der Parameter c_0 und k mittels einer nichtlinearen Regression nach Gl. 3-24. Für diese nichtlineare Regression wurde das Programm „Sigmaplot“ verwendet.

$$\text{Gl. 3-24} \quad s_{i,t} = c_0 \cdot e^{-k_{i,app} \cdot t}$$

$s_{i,t}$ gelöste Konzentration der untersuchten Substanz zum Zeitpunkt t [ng.l^{-1} oder $\mu\text{g.l}^{-1}$]
 c_0 Ausgangskonzentration [ng.l^{-1} oder $\mu\text{g.l}^{-1}$]
 $k_{i,app}$ Umsatzgeschwindigkeit [h^{-1} oder d^{-1}]
 t Zeit [h oder d]

Nach Bestimmung der substratspezifischen Umsatzgeschwindigkeit ist die Berechnung bzw. Definition einer Halbwertszeit $T_{i,50}$ möglich.

$$\text{Gl. 3-25} \quad T_{i,50} = \frac{\ln 2}{k_{i,app}}$$

Substanzspezifische Umsatzraten können auch aus den Ergebnissen der Laborkläranlagen errechnet und mit den aus den Batchversuchen ermittelten, verglichen werden.

3.1.2.2 Durchlaufversuche Versuchsanlagen (Abhängigkeit von Schlammalter)

Mittels kontinuierlich beschickter Laborkläranlagen wurde der Einfluss unterschiedlicher Schlammalter auf die Entfernung ausgewählter Spurenschadstoffe untersucht. Die eingestellten Schlammalter wurden in Anlehnung an Tabelle 2 des ATV-Regelblattes A131 gewählt (ATV-DVWK, 2000). Die Betriebsweisen und die relevanten Einstellungen der einzelnen Versuchsansätze sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Überschussschlammmentnahme erfolgte direkt aus dem Reaktor.

Tabelle 4: Charakterisierung der Laborversuchsanlagen

	V1	V2	V3	V4
Betriebsweise	SBR	Kontinuierlich	Kontinuierlich	Kontinuierlich
Reaktorvolumen [l]	4	8	8	8
Hydraulische Aufenthaltszeit θ_R [d]	1	~1,75	~1,75	~1,75
Überschussschlamm [l]	3,5	1,5	0,6	0,3
Schlammalter t_{TS} [d]	~1	~5	~13	~26
Schlammbelastung B_{TS} [g CSB.g $TS^{-1} \cdot d^{-1}$]	2,2-2,5	0,5-0,6	0,24-0,25	0,15-(0,20)

Als Impfschlämme für die verschiedenen Versuchsansätze wurden Belebtschlämme von Kläranlagen mit vergleichbaren Schlammaltern verwendet. Die Leistungsfähigkeit eines Schlamms ist eine Funktion der Geschichte des entsprechenden Belebtschlammes. Dieser Zusammenhang ist durch Zustand und Betriebseinstellungen der jeweiligen Kläranlage aufgrund einer Adaptierung über viele Schlammalter bedingt. Um repräsentative Laboranlagen für die gewählten Schlammalter zu betreiben, wurden die

Impfeschlämme aus Anlagen entnommen, die mit vergleichbaren t_{TS} betrieben wurden, wie den im Labor eingestellten.

Der SB-Reaktor wurde dauernd belüftet, wohingegen bei den kontinuierlich betriebenen Laborkläranlagen die Belüftung zeitlich gesteuert wurde, um eine Stickstoffentfernung zu erreichen. Der Überschussschlammabzug erfolgte einmal pro Tag. Täglich gemessen wurden Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt.

Alle Versuchsanlagen wurden mit synthetischem Abwasser beschickt. Diese Zuläufe wurden täglich neu gemischt und die zu untersuchenden Stoffe zugegeben. Die Mischung des synthetischen Abwassers erfolgte nach den Richtlinien der Deutschen Einheitsverfahren (L28: Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest – SCAS). Die Zusammensetzung des synthetischen Abwassers ist in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5 Zusammensetzung des synthetischen Abwassers

Trinkwasser	1000 ml
Pepton	160 mg
Fleischextrakt	110 mg
Harnstoff	30 mg
Natriumchlorid (NaCl)	7 mg
Calciumchlorid-Dihydrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	4 mg
Magnesiumsulfat-Heptahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	2 mg
Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4)	28 mg

Die Konzentrationen der untersuchten Substanzen wurden entsprechend den Ergebnissen früherer Beprobungen realer Kläranlagenzuläufe gewählt. Die Verwendung synthetischen Abwassers hat den Vorteil, dass die Zulaufkonzentrationen auf einen bestimmten Wert eingestellt und konstante Bedingungen über den gesamten Versuchszeitraum für alle Testansätze gewährleistet werden können. Diese gleichmäßige Beschickung (Belastung) der Versuchsanlagen führt zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes.

Durch die tägliche Mischung des synthetischen Abwassers und der Schwebstofffreiheit des Zulaufs konnte die Beaufschlagung der einzelnen Systeme genau abgegrenzt werden. Bei der Verwendung echten Kläranlagenzulaufs ist eine genaue Beschreibung der Belastungssituation nicht möglich, weil dieser eine erhebliche Schwebstofffracht enthält. Aufgrund des zum Teil sehr hohen Adsorptionspotentials der untersuchten Substanzen ist ein nicht zu unterschätzender Anteil der Zulauffracht an diese Schwebstoffe gebunden. Bolz (2002) stellte bei mehreren Untersuchungen fest, dass rund 70 % des Nonylphenols im Anlagenzulauf an die Schwebstoffe adsorbiert waren (siehe auch Tabelle 10). Die Miterfassung dieser Fraktion wäre zur Bestimmung der Gesamtbelastung erforderlich jedoch auch mit erheblichen Kosten verbunden. Zudem sind im synthetischen Zulauf keine Metabolisierungsprodukte enthalten. Viele Arzneimittel werden im Körper durch Konjugation mit Glukuronsäure in wasserlösliche Glukuronide umgesetzt, um besser ausgeschieden werden zu können (Roche, 1998).

Durch eine enzymatische Deglukuronierung in der Kläranlage kann eine Aufspaltung erfolgen. Derartige Umlagerungen brauchen bei der Auswertung der Laborversuche nicht berücksichtigt werden, weil mit Reinsubstanzen gearbeitet wurde. Ein weiterer Grund für die Verwendung synthetischen Abwassers für die Laborversuche ist logistischer Art und in der Quantität der täglich benötigten Abwassermengen begründet. Ein Nachteil der Verwendung synthetischen Abwassers ist der mögliche Informationsverlust bezüglich etablierter Abbaupfade. Wie zuvor angesprochen ist die Leistungsfähigkeit eines Schlammes eine Funktion seiner Geschichte. Im synthetischen Abwasser sind viele Substanzen und Mikroorganismen nicht enthalten, welche im häuslichen Abwasser vorkommen. Somit kann es in den Versuchsanlagen dazu kommen, dass kodierte Information ausgeschwemmt wird, und somit auch bestimmte Abbaupfade verloren gehen. Diese Möglichkeit ist beim Vergleich der Versuchsergebnisse mit jenen der Großanlagen zu berücksichtigen und stellt einen Unsicherheitsfaktor für die Übertragbarkeit der Resultate dar.

Vor der Beprobung wurden die verschiedenen Versuchsanlagen über bestimmte Zeiträume betrieben, um die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes und die Ausbildung einer spezifischen Biozönose zu gewährleisten. Diese Vorlaufzeiten wurden auf zwei bis drei Schlammalter festgesetzt.

Die Datenprüfung und -auswertung erfolgte mit Hilfe von Massenbilanzen. Anhand der traditionellen bilanzierbaren Abwasserparameter (CSB, P, N) wurden die Messwerte überprüft und der Anlagenzustand beschrieben. Für detaillierte Informationen zur Anwendung von Massenbilanzen in der Abwasserreinigung wird auf die einschlägige Literatur verwiesen (Müller, 1999; Nowak et al., 1999; Nowak, 2000).

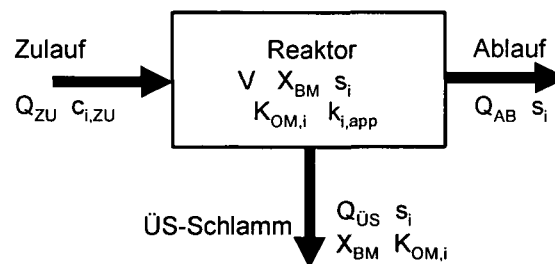


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Systems Versuchsanlage

Das System Versuchsanlage ist in Abbildung 13 dargestellt und abgegrenzt. Bei konstanten Zulaufbedingungen ist davon auszugehen, dass nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewicht (stationärer Zustand) erreicht wird. Charakteristisch dafür sind gleich bleibende Biomassekonzentrationen X_{BM} und annähernd konstante Ablaufkonzentrationen s_i , welche der gelösten Konzentration des jeweiligen Stoffes im Reaktor entsprechen. Für die Massenbilanz bedeutet dies, dass Speicheränderungen vernachlässigbar sind und die Stoffmasse im System gleich bleibt. Der Abbau einer spezifischen Substanz i ist somit der Differenz der zu- und abgeführten Massenströme gleichzusetzen und kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\text{Gl. 3-26} \quad M_{i,ZU} - M_{i,AB} - M_{i,ÜS} = -r_{i,bio} \cdot V_{BB}$$

$M_{i,ZU}$ Masse eines Stoffes i im Zulauf [$\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$ oder $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$]

$M_{i,AB}$ Masse eines Stoffes i im Ablauf [$\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$ oder $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$]

$M_{i,ÜS}$ Masse eines Stoffes i im Überschussschlamm [$\text{ng} \cdot \text{d}^{-1}$ oder $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$]

$r_{i,bio}$ volumetrische Umsatzrate eines Stoffes i [$\text{ng.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$ oder $\mu\text{g.l}^{-1}.\text{d}^{-1}$]
 V_{BB} Volumen Belebung [l]

Bei den weiteren Ausführungen wird vom Idealfall ausgegangen, dass der Ablauf keine Schwebstoffe enthält, wodurch nur die gelöste Fraktion berücksichtigt wird. Die über den Überschussschlamm abgezogene Stofffracht setzt sich aus einem gelösten und einem adsorbierten Anteil zusammen. Die hydraulische Aufenthaltszeit θ_R wurde für alle Versuchsansätze so festgesetzt, dass diese größer ist, als die für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes erforderliche Kontaktzeit t_{eq} . Durch diese Festlegung kann die an die Biomasse (X_{BM}) adsorbierte und über den Überschussschlamm ($Q_{\bar{U}S}$) aus dem System abgezogene Stofffracht ($M_{i,\bar{U}S}$) mittels des spezifischen Adsorptionskoeffizienten ($K_{i,OM}$) aus der gelösten Ablaufkonzentration (s_i) abgeschätzt werden (siehe auch Gl. 3-12).

$$\text{Gl. 3-27} \quad M_{i,\bar{U}S} = Q_{\bar{U}S} \cdot s_i + s_i \cdot Q_{\bar{U}S} \cdot K_{OM,i} \cdot X_{BM} = Q_{\bar{U}S} \cdot s_i \cdot (1 + K_{OM,i} \cdot X_{BM})$$

Für die Bestimmung der exakten Verteilung eines Stoffes im Überschussschlamm müsste zusätzlich die volumetrische Verteilung von Feststoffen und Wasser (Schlammvolumen) berücksichtigt werden. Das Schlammvolumen war bei allen Versuchsansätzen sehr gering, weshalb der aus der Vernachlässigung entstehende Fehler im Verhältnis zu verfahrensbedingten Fehlern nicht relevant ist. Die signifikanteste Fehlerquelle stellt sicherlich die an die Oberflächen der Versuchsanlagen angelagerte Biomasse dar. Aufgrund des relativ hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei Laboranlagen bildet dieser Biofilm einen wesentlichen Anteil der Biomasse im System, welcher jedoch nicht berücksichtigt wird.

Somit kann Gl. 3-26 neu geschrieben werden, wobei $r_{i,bio}$ entsprechend Gl. 2-10 substituiert wird.

$$\text{Gl. 3-28} \quad Q_{ZU} \cdot s_{i,ZU} - Q_{AB} \cdot s_i - Q_{\bar{U}S} \cdot s_i \cdot (1 + K_{OM,i} \cdot X_{BM}) = k_{i,bio} \cdot X_{BM} \cdot s_i \cdot V_{BB}$$

Q_{ZU} Zulaufwassermenge [l.d^{-1}]
 Q_{AB} Ablaufwassermenge [l.d^{-1}]
 $Q_{\bar{U}S}$ Abzogener Überschussschlamm [l.d^{-1}]
 $s_{i,ZU}$ Konzentration eines Stoffes i im Zulauf [ng.l^{-1}]
 s_i Konzentration eines Stoffes i in der wässrigen Phase im Reaktor [ng.l^{-1}]
 $K_{OM,i}$ spezifischer Adsorptionskoeffizient bezogen auf den Glühverlust [g.l^{-1}]
 X_{BM} Biomasse (Glühverlust, oTS) [g.l^{-1}]
 $k_{i,bio}$ spezifische Umsatzkonstante [$\text{l.g oTS}^{-1}.\text{d}^{-1}$]
 V_{BB} Volumen Belebung [l]

Ist eine Substanz mikrobiologisch abbaubar so kann aus dieser Bilanzierung ein Wert für $k_{i,bio}$ bestimmt werden. Dieser Wert ist mit dem Ergebnis der Batchversuche (siehe Abschnitt 3.1.2.1, Gl. 3-22) vergleichbar.

Ist eine Abhängigkeit des Abbaues vom Schlammalter vorhanden, ist die Zuordnung einer bestimmten Reinigungsleistung zum definierten Schlammalter möglich. Diese Zuordnung ermöglicht die Angabe eines Grenzschlammalters und somit eine Abschätzung der erreichbaren Ablaufkonzentration. Damit ist das Potentials hinsichtlich der Entfernung von Spurenstoffen aufgrund bestehender Bemessungskriterien (ATV-DVWK, 2000) abschätzbar. Sind Verdünnungsverhältnisse und risikorelevante

Schwellenkonzentrationen bekannt, kann aufgrund der vorhandenen Bemessungssituation eine Risikobewertung für den Vorfluter durchgeführt werden.

3.2 Untersuchte Kläranlagen

3.2.1 Beschreibung der untersuchten Kläranlagen

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die Realität wurden verschiedene Kläranlagen beprobt. Bei der Auswahl der Kläranlagen wurden unterschiedliche Schlammalter und verschiedene Komplexitätsstufen (einstufige und zweistufige Belebungsanlagen) berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser konventionellen Belebtschlammmanlagen werden jenen einer Versuchsanlage mit Membrantechnologie gegenübergestellt. Für die verschiedenen Anlagen sind die verschiedenen Fließschemata dargestellt. Außer bei Kläranlage 4 wurde nur die Abwasserlinie beprobt und eine eventuell vorhandene getrennte Schlammstabilisierung nicht berücksichtigt.

Kläranlage 1 (KA 1)

Kläranlage 1 ist eine hoch belastete, einstufige Belebungsanlage. Die Abwassersammlung erfolgt größtenteils über ein Misch- und teilweise über ein Trennsystem. Die mechanische Stufe besteht aus Rechen, unbelüftetem Langsandfang und Vorklärung. Jedes Belebungsbecken besteht aus fünf Kaskaden die mittels Kreislaufbelüftung dauernd belüftet werden. Die Anlage ist für 2.500.000 EW_{CSB-120} ausgebaut, und auf reine Kohlenstoffentfernung bemessen. Die Phosphorentfernung erfolgt durch die Zugabe eines Fällmittels (Eisenchlorid). Der anfallende Schlamm aus Vorklärung und biologischer Stufe wird in statischen Eindickern eingedickt, entwässert und verbrannt. Ein Fließschema der Anlage ist in Abbildung 14 dargestellt.

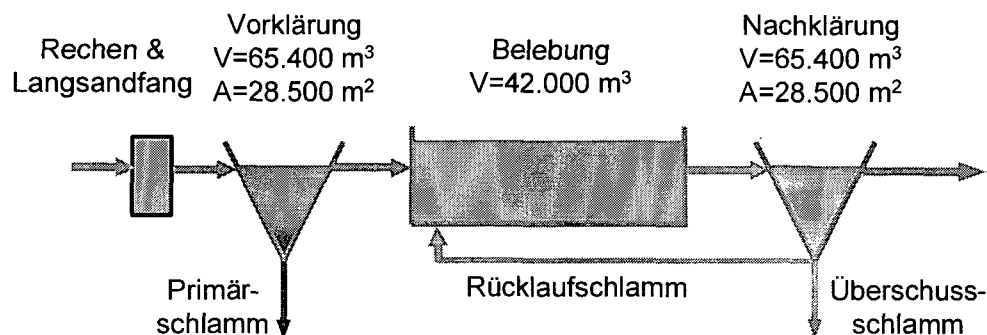


Abbildung 14: Fließschema der Kläranlage 1 (Abwasserlinie)

Tabelle 6: Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 1 im Jahr 2002 (soweit Informationen verfügbar waren)

	Ablauf [mg/l]	Grenzwert [mg/l]	Entfernung [%]	Geforderte Entfernung [%]
Gesamtphosphor	1,0	1,0	87	k.A.
Ammoniumstickstoff	24,9	---	22	---
Gesamtstickstoff	29,9	---	50	---
CSB	155	k.A.	77	k.A.
BSB ₅	55	70	85	70

Kläranlage 2 (KA 2)

Die Abwassersammlung erfolgt teils über ein Trennsystem, teils über ein Mischsystem und das gesammelte Abwasser wird über Pumpleitungen zur Kläranlage transportiert. Die Kläranlage ist als einstufige Belebungsanlage mit simultaner Nitrifikation und Denitrifikation ausgelegt. Die Ausbaugröße beträgt derzeit rund 116.000 EW_{CSB-120}. Aufgrund des Einflusses des örtlichen Weinbaus treten starken Belastungsschwankungen auf. Die mechanische Reinigungsstufe besteht aus Feinrechen, belüfteten Langsandfängen und einem Vorklärbecken. Die Belebungsbecken sind als Umlaufbecken ausgeführt und die Stickstoffentfernung erfolgt in einer vorgeschalteten Denitrifikationsstufe und simultan. Eine weitgehende Phosphorentfernung erfolgt simultan durch die Zudosierung eines Fällmittels (Eisenchlorid) sowie in einer vorgeschalteten anaeroben Stufe zur biologischen P-Entfernung.

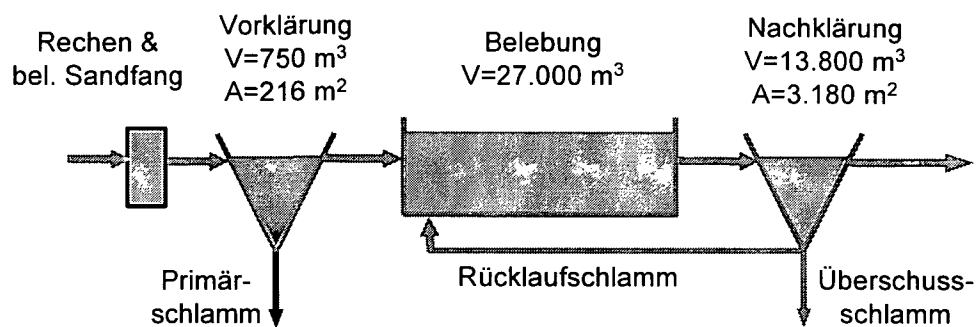


Abbildung 15: Schematische Darstellung von Kläranlage 2 (Abwasserlinie)

Die Schlammlinie besteht aus statischer Primärschlammeindickung und mechanischer Voreindickung des Überschussschlammes, mesophiler Schlammstabilisierung (Faulung), statischer Nacheindickung und einer Schlammentwässerung (Membrankammerfilterpresse). Das Faulgas wird in zwei Gasmotoren verwertet und sowohl Abwärme als auch Strom genutzt. Der Klärschlamm wird entweder direkt landwirtschaftlich verwertet oder indirekt nach einer Kompostierung. Eine Zusammenfassung der durchschnittlichen Ablaufwerte und der mittleren Entfernungsraten beinhaltet Tabelle 7.

Tabelle 7: Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 2 im Jahr 2002

	Ablauf [mg/l]	Grenzwert [mg/l]	Entfernung [%]	Geforderte Entfernung [%]
Gesamtposphor	0,40	1,00	---	---
Ammoniumstickstoff	0,28	3,80	---	---
Gesamtstickstoff	7,90	---	80,1	70
CSB	21,50	75	93,8	85
BSB ₅	2,60	15	98,6	95

Kläranlage 3 (KA 3)

Die Abwässer der untersuchten Gemeinde werden im Trennsystem erfasst und über Druckleitungen und Pumpwerke zur Kläranlage gefördert. Die Kläranlage ist als

einstufige Belebungsanlage mit simultaner Nitrifikation und Denitrifikation und gleichzeitiger Schlammstabilisierung ausgelegt. Die mechanische Reinigungsstufe besteht aus einem Feinrechen und einem Rundsandfang. Die Ausbaugröße beläuft sich auf ca. 6.000 EW_{CSB-120} (7.000 EW_{CSB-100}). Das Abwasser ist stark konzentriert, was sich in hohen durchschnittlichen Zulaufkonzentrationen niederschlägt. Im Jahr 2002 betrug der Jahresmittelwert der CSB-Konzentration im Zulauf rund 1144 mg/l, der maximale Wochenmittelwert lag bei 2000 mg CSB/l und vereinzelt wurden Spitzenwerte von über 6000 mg CSB/l in der Tagesmischprobe des Zulaufes gemessen. Diese sehr starken Belastungsschwankungen sind weitgehend auf den Einfluss des örtlichen Weinbaus zurückzuführen. Eine weitgehende Phosphorentfernung erfolgt durch die Zudosierung eines Fällmittels (Eisenchlorid). In Abbildung 16 ist Kläranlage 3 schematisch dargestellt.

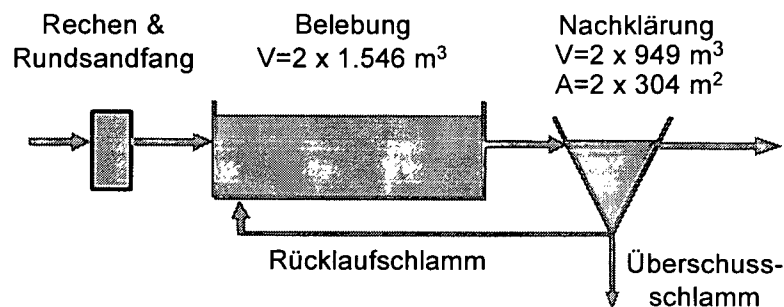


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Kläranlage 3 (Abwasserlinie)

Der Überschussschlamm wird in einen Schlammspeicher geleitet, der auch als Eindicker dient. Der eingedickte Schlamm wird in der Landwirtschaft verwertet und das Trübwasser in gewissen Abständen aus dem Eindicker in das Belebungsbecken zurückgeleitet. Der Ablauf des Nachklärbeckens durchläuft mehrere Nachreinigungsstufen, bestehend aus Schönungsteich, Kiesfilterkörper und Sickerteichen/Sickerbiotopen. Das gereinigte Abwasser wird direkt aus den Sickerteichen in den Untergrund infiltriert, weil kein Oberflächengewässer zur Ableitung vorhanden ist. In Tabelle 8 sind die durchschnittlichen Ablaufwerte zusammengefasst.

Tabelle 8: Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 3 im Jahr 2002

	Ablauf [mg/l]	Grenzwert [mg/l]	Entfernung [%]	Geforderte Entfernung [%]
Gesamtposphor	0,50	0,70	97,0	90
Ammoniumstickstoff	0,70	3,00	---	---
Gesamtstickstoff	1,20	---	98,5	80
CSB	31,90	45	96,7	90
BSB ₅	3,90	10	>99	95

Membranbioreaktor (MBR)

Der Membranbioreaktor im Versuchsmaßstab befindet sich auf dem Gelände der beschriebenen konventionellen Kläranlage KA 3. Das Rohabwassers wird aus dem Rundsandfang entnommen und über ein Filterrohr (Lochung 1 mm) in den

Vorlagebehälter gepumpt. Aus diesem wird die Versuchsanlage beschickt. Die biologische Stufe besteht aus einem vorgeschalteten Denitrifikationsstank und dem belüfteten Nitrifikationsbehälter mit einem Volumen von jeweils $2,5 \text{ m}^3$. Aus dem Nitrifikationsbehälter wird der Schlamm entnommen, im Cross-Flow über das Membranmodul (Ultrafiltration) und wieder zurück in die Nitrifikation geführt. Das abgetrennte gereinigte Abwasser wird in einem Permeatbehälter zwischengespeichert und fließt anschließend in die Großanlage. Für das regelmäßige Rückspülen des Membranmoduls wird Wasser aus dem Permeatbehälter verwendet. Zusätzlich erfolgte in bestimmten Intervallen eine chemische Reinigung der Membrantrennstufe.

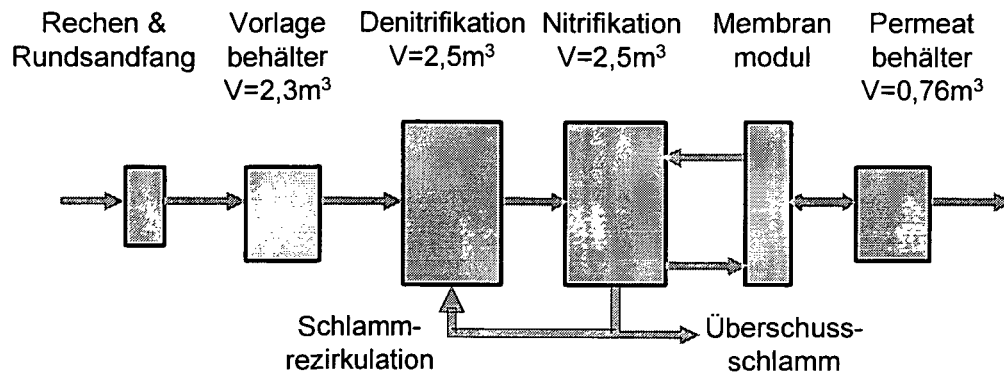


Abbildung 17: Fließschema des untersuchten Membranbioreaktors

Kläranlage 4 (KA 4)

Die Abwassersammlung und -ableitung erfolgt im Trennsystem. Die Anlage ist als zweistufige Belebtschlammanlage für eine Bemessungsbelastung von $167.000 \text{ EW}_{\text{CSB120}}$ konzipiert und auf Kohlenstoff- und Stickstoffentfernung bemessen. Aufgrund des stark ausgeprägten Tourismus im Einzugsgebiet der Kläranlage weist der Anlagenzulauf starke saisonale Schwankungen auf. Die mechanische Stufe der Kläranlage 4 umfasst Feinrechen und belüftete Langsandfänge. Die Hochlastbiologie (1. Stufe) ist als Rechteckbecken ausgeführt, während die Schwachlastbiologie (2. Stufe) als Umlaufbecken konzipiert ist. Die Stickstoffentfernung erfolgt in der Schwachlastbiologie durch simultane Nitrifikation und Denitrifikation. Die Phosphorentfernung erfolgt chemisch, mittels Fällung mit Aluminiumsalzen.

Ein Teil des Überschussschlammes der ersten Stufe wird in ein Becken zur getrennten Behandlung des Trübwassers geleitet. Der restliche Überschussschlamm der ersten und der gesamte Überschussschlamm der zweiten Stufe werden in einem statischen Eindicker eingedickt. Aus dem Eindicker erfolgt die Beschickung des Faulturms. Der stabilisierte Schlamm wird in einen Stapelbehälter gepumpt, von welchem aus die Kammerfilterpresse beschickt wird. Das Filtrat wird vor der Einleitung in die 1. Stufe in einem als SBR betriebenen Becken vorbehandelt. Der entwässerte Schlamm der Kläranlage 4 wird zur Gänze kompostiert.

Die folgende Abbildung 18 zeigt ein Fließschema von Kläranlage 4. In Tabelle 9 sind die mittleren Ablaufkonzentrationen, die jeweiligen Grenzwerte sowie die erreichten und vorgeschriebenen Entfernungsgrade der Kläranlage zusammengefasst.

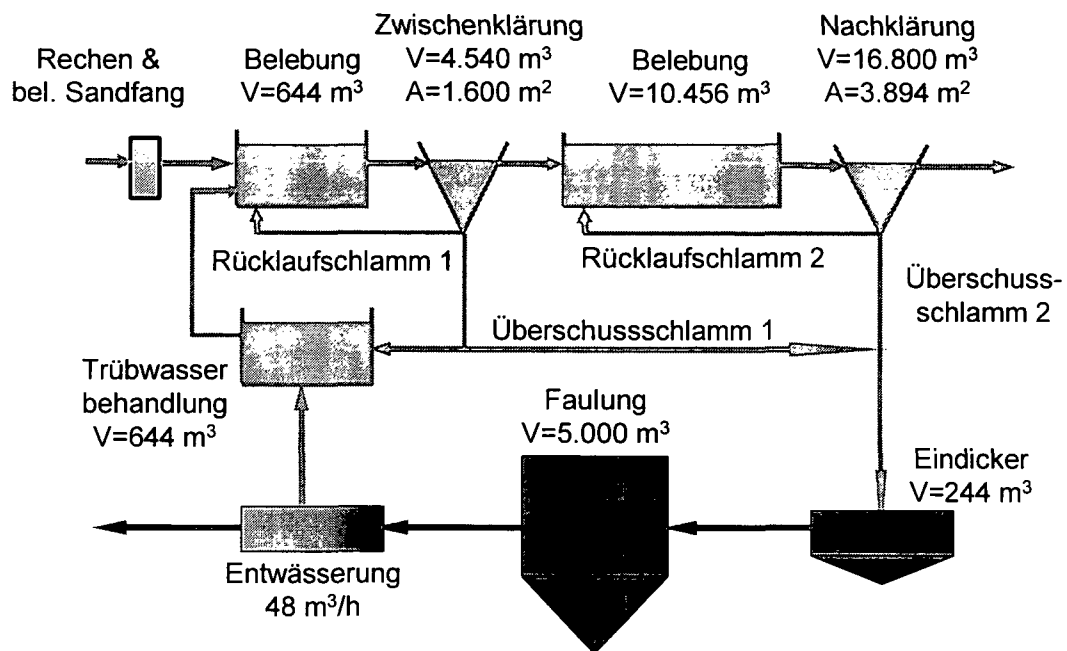


Abbildung 18: Fließschema der Kläranlage 4 (Abwasser und Schlammlinie)

Tabelle 9: Durchschnittliche Ablaufwerte und Entfernungsraten von KA 4 im Jahr 2002

	Ablauf [mg/l]	Grenzwert [mg/l]	Entfernung [%]	Geforderte Entfernung [%]
Gesamtposphor	1,0	1,00	---	---
Ammoniumstickstoff	2,0	5,00	---	---
Gesamtstickstoff	6,2	---	87,4	70
CSB	33,0	75	95,0	85
BSB ₅	5,0	15	99,0	95

3.2.2 Beprobung und Datenauswertung

Alle untersuchten Kläranlagenproben sind filtrierte Tagesmischproben der Zu- und Abläufe. Zusätzlich zu den Parametern der Sonderanalytik wurden die konventionellen Abwasserparameter bestimmt, um mit Hilfe dieser Werte eine Beschreibung und Charakterisierung der jeweiligen Anlagen durchführen zu können.

Die Kläranlagen eins und zwei wurden nicht über einen längeren Zeitraum beprobt, sondern es wurden an aufeinander folgenden Tagen Zweitagesmischproben von Zu- und Ablauf analysiert.

Kläranlage 3 wurde über einen Zeitraum von einem Jahr mehrmals beprobt. Die einzelnen Beprobungszyklen umfassten jeweils zehn bis vierzehn Tage. Parallel zu diesen Beprobungen wurde der Membranbioreaktor untersucht. Bei den Untersuchungen des MBR stand die Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Entfernung von Spurenschadstoffen bei unterschiedlichen Schlammaltern im Vordergrund. Um von einem Gleichgewichtszustand ausgehen zu können, wurde die Anlage vor den einzelnen Beprobungen über einen Zeitraum von mehreren Schlammaltern mit gleich bleibenden Einstellungen betrieben. Die Einstellung vergleichbarer Schlammalter auf der

konventionellen Großanlage war aus Gründen der Betriebssicherheit nicht möglich. Um Synergien zu nutzen wurden die Beprobungen der Großanlage auf die Beprobungszyklen des MBR abgestimmt.

Kläranlage vier wurde über einen Zeitraum von 10 Tagen beprobt. Tagesmischproben wurden vor dem Sandfang, im Ablauf des Sandfanges (Zulauf Hochlastbiologie), im Ablauf des Zwischenklärbeckens (Zulauf Schwachlastbiologie) und im Kläranlagenablauf gezogen. Für die Spurenanalytik wurden die Tagesmischproben zu Zweitagesmischproben gemischt. Die konventionellen Parameter wurden an den jeweiligen Tagesmischproben bestimmt. Bei dieser Anlage wurde zusätzlich zur Abwasserlinie auch die Schlammlinie beprobt. Stichproben der Faulturmbeschickung, des Abzugs aus dem Faulturm, des Trübwassers und des Ablaufes der Trübwasserbehandlung wurden gezogen.

Die Auswertung der Daten erfolgte, wie schon bei den Laborkläranlagen beschrieben, mit Hilfe von Massenbilanzen. Eine Bilanzierung der Massenströme der klassischen, charakteristischen Abwasserparameter ermöglicht eine Plausibilitätsprüfung der auf der Anlage aufgezeichneten Mengenströme. Mit diesen so kontrollierten Mengen wurden Massenbilanzen für die untersuchten Spurenschadstoffe erstellt, basierend auf Gl. 3-28. Diese Vorgehensweise ist für die Kläranlagen eins und vier und für den MBR sinnvoll. Die Bilanzierung von KA 2 ist nur eingeschränkt möglich, weil der beprobte Zeitraum bezogen auf das Schlammalter sehr gering war. Zudem wurden nur Stichproben in Form von zwei Zweitagesmischproben gezogen. KA 1 weist ein sehr geringes Schlammalter auf, weshalb mit der Beprobung ein Zeitraum von „mehreren“ Schlammaltern berücksichtigt wird. Da die Beprobung einmalig erfolgte und relativ starke tägliche Schwankungen möglich sind, sind die Ergebnisse entsprechend zu interpretieren. Wenn eine Bilanzierung nicht sinnvoll erscheint, werden die gemessenen Zu- und Ablaufkonzentrationen einander gegenübergestellt und mit den Ergebnissen der anderen Anlagen verglichen.

Bei der Auswertung der Kläranlagendaten kommt der Festlegung der Zulaufkraft eine wesentliche Bedeutung zu. Für alle Substanzen die gut adsorbieren, stellt die an die Schwebstoffe adsorbierte Stoffkraft einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil der Gesamtzulaufkraft dar. So wurde bei Untersuchungen in Kläranlagenzuläufen in Baden-Württemberg festgestellt, dass rund 70 % der Zulaufkraft von Nonylphenol an die Schwebstoffe adsorbiert war (Bolz, 2002). Der prozentuelle Anteil der adsorbierten Kraft an der Gesamtkraft kann in Abhängigkeit von der Schwebstoffkonzentration (X_{SS}) und des spezifischen Adsorptionskoeffizienten nach Gl. 3-29 abgeschätzt werden.

$$\text{Gl. 3-29} \quad Ads[\%] = \frac{x_i}{s_i + x_i} \cdot 100 = \frac{s_i \cdot K_{D,i} \cdot X_{SS}}{s_i + s_i \cdot K_{D,i} \cdot X_{SS}} \cdot 100 = \frac{K_{D,i} \cdot X_{SS}}{1 + K_{D,i} \cdot X_{SS}} \cdot 100$$

Mit steigender Schwebstoffkonzentration und zunehmendem Adsorptionspotential steigt der Anteil der gebundenen Kraft an der Gesamtkraft. In der folgenden Tabelle 10 sind für verschiedene Schwebstoffkonzentrationen und unterschiedliche Werte für K_D die entsprechenden adsorbierten Kräfte in Prozent der Gesamtkraft zusammengestellt.

Tabelle 10: Anteil [%] der adsorbierten Fraktion an der Gesamtfracht in Abhängigkeit der Schwebstoffkonzentration und des spezifischen Adsorptionskoeffizienten

	Ads. [%]		
	100 mg SS/l	200 mg SS/l	500 mg SS/l
$K_D=10 \text{ l/kg}$	0,1	0,2	0,5
$K_D=100 \text{ l/kg}$	1,0	19,6	4,8
$K_D=1.000 \text{ l/kg}$	9,0	16,7	33,3
$K_D=5.000 \text{ l/kg}$	33,3	50,0	71,4
$K_D=10.000 \text{ l/kg}$	50,0	66,7	83,3

4 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden zunächst die für die Untersuchungen ausgewählten Substanzen näher beschrieben. Dabei werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe zusammengefasst, sowie Aussagen über Art und Umfang der Verwendung getroffen, insofern die entsprechenden Daten verfügbar waren.

Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der Laborversuche und der Kläranlagenbeprobungen dargestellt und diskutiert.

4.1 Beschreibung der ausgewählten Substanzen

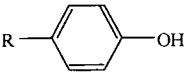
4.1.1 Xenohormone

Von den so genannten Xenohormonen wurden Nonyl- und Octylphenol, Nonyl- und Octylphenoethoxylate, Nonylphenolcarboxylate und Bisphenol-A ausgewählt.

Nonyl- und Octylphenol

4-Nonylphenol (NP) und 4-tert.-Octylphenol (OP) sind die wichtigsten Vertreter der Alkylphenole. Die chemisch-physikalischen Eigenschaften dieser zwei Substanzen sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Octyl- und Nonylphenol

Bezeichnung	Octylphenol	4-Nonylphenol
CAS-Nr.	140-66-9	84852-15-3
EINECS-Nr.	205-426-2	284-325-5
Struktur		
Summenformel	$C_{14}H_{22}O$	$C_{15}H_{24}O$
Molekulargewicht MW [g.mol ⁻¹]	206,33	220,34
Löslichkeit in Wasser S_{Water} [mg.l ⁻¹]	12,6 (a)	5,43 (a)
Dampfdruck VP bei 20°C [Pa]	0,21 (b)	10 (c), 0,3 (d)
Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log P_{OW}) [-]	4,12 (e)	4,48 (e)
Henry-Koeffizient K_H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	3,4 (f)	453 (b), 11 (d)

- (a) Ahel und Giger (1993a)
- (b) BKH Consulting Engineers – Annex 14 (2000b)
- (c) Leisewitz und Schwarz (1997)
- (d) ERA-NP (1999)
- (e) Ahel und Giger (1993b)
- (f) Gerechnet mit Gl. 2-2

Alkylphenole sind sowohl Ausgangsstoffe als auch Abbauprodukte der Alkylphenolpolyethoxylate (vergleiche Abbildung 11). In der Produktion dienen Alkylphenole hauptsächlich als Zwischenstoffe für die Produktion von Phenolharzen (Ethoxylate) und von antioxidativ wirkenden Additiven. 4-Nonylphenol ist der

mengenmäßig wichtigste Vertreter dieser Stoffgruppe und wird in Österreich nicht produziert. Nach Österreich werden jährlich ca. 120 Tonnen Octyl- und Nonylphenol und ihre Salze importiert (Janssen et al., 1998; zit. in Sattelberger, 2002). Die Menge an importierten Octyl- und Nonylverbindungen beträgt ca. 470 Tonnen pro Jahr (Reisner-Oberlehner, 1998).

4-Nonylphenol zählt zu den weltweit meistproduzierten Industriechemikalien. Die Produktionskapazitäten für NP lagen 1996 weltweit bei 450.000 Tonnen, wobei rund ein Viertel davon auf Westeuropa entfällt. Der westeuropäische Verbrauch lag 1995 bei rund 64.000 Tonnen (Leisewitz und Schwarz, 1997).

4-Nonylphenol ist in die Wassergefährdungsklasse 3 (WGK 3 - stark wassergefährdend) eingestuft. Nach Soto et al. (1991; zit. in Sattelberger, 2002) ist das östrogene Potential von Alkylphenolen getestet an menschlichen Brusttumorzellen im Vergleich mit 17 β -Östradiol um den Faktor 10³-10⁶ geringer. Nach Tanaka et al. (2000) beträgt das relative östrogene Potential von Octylphenol 5.10⁻⁶ und jenes von Nonylphenol 1.10⁻³ (DNA recombinant yeast assay).

Alkylphenoethoxylate

Alkylphenoethoxylate sind nichtionische Tenside. In dieser Gruppe kommt den Nonyl-(NPEO) und den Octylphenoethoxylaten (OPEO) die größte Bedeutung zu. Nonylphenolcarboxylate (NPEC) sind die wichtigsten Produkte beim aeroben Abbau der Nonylphenoethoxylate, wobei vor allem NP₁EC und NP₂EC entstehen (vergleiche Abbildung 11). Aus Gründen der Vollständigkeit wurden diese Verbindungen in Tabelle 12 aufgenommen. Weder für die Nonyl- und Octylphenoethoxylate noch für die Nonylphenolcarboxylate sind Daten bezüglich des Dampfdrucks oder der Henrykonstanten verfügbar.

Tabelle 12: Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Octyl- und Nonylphenoethoxylaten und von Nonylphenolcarboxylaten

Bezeichnung	NP ₁ EO	NP ₂ EO	NP ₁ EC	NP ₂ EC	OP ₁ EO	OP ₂ EO
CAS-Nr.	104-35-8	20427-84-3	3115-49-9	106807-78-7	2315-67-5	2315-61-9
Summenformel	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	C ₁₉ H ₃₀ O ₄	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	C ₁₈ H ₃₀ O ₃
MW [g.mol ⁻¹]	264,41	308,46	278,39	322	250,38	294
S _{water} [mg.l ⁻¹]	3,02 (a)	3,38 (a)	40 (b)	k.A.	8,0 (a)	13,2 (a)
log P _{ow} [-]	4,17 (c)	4,21 (c)	k.A.	k.A.	4,1 (d)	4,0 (d)

(a) Ahel und Giger (1993a)

(g) Metzger (2000)

(h) Ahel und Giger (1993b)

(i) Ying et al. (2002)

1996 wurden weltweit rund 500.000 Tonnen Alkylphenoethoxylate produziert (aus Sattelberger, 2002). Diese verteilen sich in etwa im Verhältnis von 4 zu 1 zwischen Nonyl- und Octylphenoethoxylaten. In Österreich werden keine Alkylphenoethoxylate produziert. Innerhalb der Europäischen Union (EU) wurden 1997 rund 77.600 Tonnen an Nonylphenoethoxylaten verbraucht. Die wichtigsten Anwendungen sind in der folgenden Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Anwendung von NPEOs in der EU größer bzw. gleich 5.000 t im Jahre 1997 (aus ERA-NP, 1999)

Anwendung, Produktionszweig	Menge [t]	Relativ zum Gesamtverbrauch [%]
Industrielle Reiniger	23.000	30
Dispersionsmittel, Stabilisatoren	9.000	12
Textilverarbeitung	8.000	10
Geschlossene Anwendung	7.000	9
Lederverarbeitung	6.000	8
Landwirtschaft	5.000	6
Andere Anwendungen	7.000	9

Für Alkylphenoethoxylate und deren Abbauprodukte werden östrogene Wirkungen in aquatischen Organismen berichtet. Die östrogene Wirksamkeit von Nonylphenoethoxylaten nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu, wobei Nonylphenol die stärkste östrogene Wirkung zeigt. Generell ist die relative Wirksamkeit von NP, NP₁EO, NP₂EO und NP₁EC, die mit verschiedenen in vitro-Tests ermittelt wurden, jedoch um mehrere Größenordnungen geringer als jene des 17 β -Östradiols (ARCEM, 2003b).

Aufgrund einer freiwilligen Vereinbarung der Industrie erfolgte ab 1986 eine Änderung in der Formulierung von Wasch- und Reinigungsmitteln und APEOs wurden durch Fettalkoholethoxylate ersetzt. Demnach sind sinkende Konzentrationen im Abwasser zu erwarten.

Für die Versuche wurde mit einem technischen Gemisch verschiedener Nonylphenoethoxylate (NP_nEO, n=1-9) gearbeitet. Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist in Abbildung 19 dargestellt.

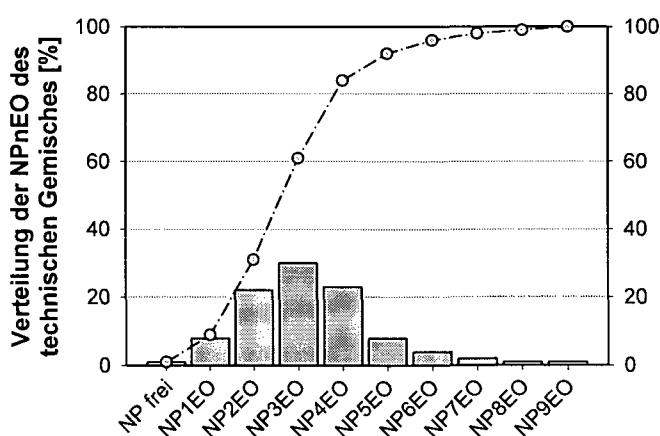
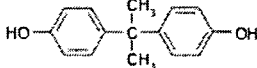


Abbildung 19: Zusammensetzung des bei den Versuchen verwendeten technischen Gemisches von NP_nEO (n=1-9)

Bisphenol-A

Bisphenol-A (BP-A) zählt zu den weltweit meistproduzierten Chemikalien. Die Produktion erfolgt durch Kondensation von Phenol mit Aceton. In Tabelle 14 sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften von BP-A zusammengefasst.

Tabelle 14: Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Bisphenol-A

Bezeichnung	Bisphenol-A
CAS-Nr.	80-05-7
EINECS-Nr.	201-245-8
Struktur	
Summenformel	$C_{15}H_{16}O_2$
Molekulargewicht MW [g.mol ⁻¹]	228,20
Löslichkeit in Wasser S_{Water} [mg.l ⁻¹]	120-300 (a)
Dampfdruck VP bei 25°C [Pa]	$4,1 \cdot 10^{-9}$ - $5,3 \cdot 10^{-8}$ (b)
Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log P_{OW}) [-]	2,2-3,8 (a)
Henry-Koeffizient K_H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ (c)

- (a) Staples et al. (1998)
- (b) Leisewitz und Schwarz (1997)
- (c) BKH Consulting Engineers – Annex 14 (2000b)

Bisphenol-A wird hauptsächlich in der Kunststoffindustrie für die Produktion von Polycarbonat und Epoxydharzen verwendet. Polycarbonate weisen eine hohe Wärmeformbeständigkeit und Schlagzähigkeit auf und werden im Elektrobereich, in der Unterhaltungselektronik, in Haushaltsgeräten und im Baubereich zur Bauverglasung eingesetzt. Die Hauptanwendungsgebiete der Epoxydharze liegen im Bereich der Beschichtung und Lackierung sowie in der Elektrotechnik (Isolationsmaterial) (Sattelberger, 2002). Nichtpolymerisiertes Bisphenol-A findet in einigen Spezialbereichen als Additiv Verwendung, wie z.B. in Flammenschutzmitteln, in Thermopapieren, in Hochtemperaturkabeln oder bei der Reifenherstellung (Leisewitz und Schwarz, 1997).

Die weltweite Produktion beträgt laut Staples et al. (1998) rund 640.000 Tonnen. Die Produktionskapazität von Bisphenol-A betrug 1995 in Deutschland 240.000 Tonnen, wovon 190.000 Tonnen im Land wieder verbraucht bzw. weiterverarbeitet wurden. Rund 70 % der verbrauchten Menge wurde zu Polycarbonaten und rund 29,5 % zu Epoxydharzen weiterverarbeitet. Auf sonstige Verwendungen entfallen rund 0,5 % des Jahresverbrauchs (Leisewitz und Schwarz, 1997). In Österreich wird Bisphenol-A nicht produziert. Im Jahr 2001 wurden rund 1.550 Tonnen Reinsubstanz, 29.000 t BP-A in Form von Polycarbonaten und rund 14.500 t in Form von Epoxydharzen nach Österreich importiert (ARCEM, 2003c).

Bisphenol-A erwies sich sowohl in in-vitro als auch in in-vivo-Untersuchungen als schwach östrogen wirksame Substanz. Die Wirksamkeit von Bisphenol-A ist um den

Faktor 10^4 geringer als die von 17β -Östradiol (ARCEM, 2003b). Tanaka et al. (2000) geben das östrogene Potential von BP-A in Relation zu 17β -Östradiol mit $6 \cdot 10^{-5}$ an.

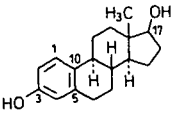
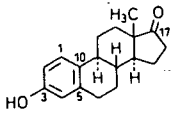
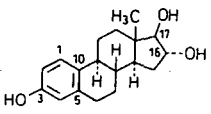
4.1.2 Hormone

Natürliche Östrogene (17β -Östradiol E_2 , Östron E_1 , Östriol E_3)

Östrogene (Follikelhormone) sind natürliche Steroidhormone, die in Ovar und Plazenta, und in geringerer Menge in Nebennieren und Hoden gebildet werden. Zusammen mit Gestagenen (Progesteron) regulieren Östrogene nahezu alle Vorgänge der Reproduktion bei der Frau. Im Blut werden Östrogene vor allem an Proteine gebunden transportiert und am Wirkungsort von Östrogenrezeptoren übernommen und durch das Zytoplasma zum Zellkern gebracht, wo sie die Eiweißbiosynthese beeinflussen. Die Ausscheidung erfolgt hauptsächlich über die Niere nach Konjugation mit Glukuronsäuren.

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der natürlichen Östrogene sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von 17β -Östradiol, Östron, Östriol

Bezeichnung	17β -Östradiol (E_2)	Östron (E_1)	Östriol (E_3)
CAS-Nr.	50-28-2	53-16-7	50-27-1
EINECS-Nr.	200-023-8	200-164-5	200-022-2
Struktur			
Summenformel	$C_{18}H_{24}O_2$	$C_{18}H_{22}O_2$	$C_{18}H_{24}O_3$
MW [g.mol ⁻¹]	272,37	270,36	288,37
S_{Water} [mg.l ⁻¹]	3,9 (a), 13,0 (b)	0,8 (a), 12,4 (b)	3,2 (a), 13,3 (b)
VP bei 20°C [Pa]	$3 \cdot 10^{-8}$ (c)	$3 \cdot 10^{-8}$ (c)	$9 \cdot 10^{-13}$ (c)
log P_{OW} [-]	2,7-4,0 (c)	3,1-3,4 (c)	2,6-2,8 (c)
K_H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	$2 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-7}$ (d)	$1 \cdot 10^{-5}$ - $6 \cdot 10^{-7}$ (d)	$2 \cdot 10^{-11}$ - $8 \cdot 10^{-11}$ (d)

- (a) Hurwitz und Liu (1977)
- (b) Tabak et al. (1981)
- (c) ARCEM (2003b)
- (d) Berechnet nach Gl. 2-2

Die natürlichen Östrogene werden durch Biosynthese von Mensch und Tier gebildet und gelangen über die Ausscheidungen ins Abwasser. Zudem enthalten verschiedene Medikamente natürliche, aus Stutenharn gewonnene, Östrogene. Diese Produkte sind hauptsächlich Östradiolpräparate, wohingegen Östron- und Östriolpräparate vernachlässigbar sind. Nach einer Abschätzung basierend auf Daten des Hauptverbandes der Sozialversicherungsanstalten, des Austria Codex und Produktinformationen der Firma Novartis wurde der Verbrauch von Östradiolpräparaten mit 100 kg/Jahr angegeben (ARCEM, 2003c). Mittels demographischer Daten der Statistik Austria und mittleren täglichen Ausscheidungsraten wurden die menschlichen

Ausscheidungen hochgerechnet. Diese Berechnung ergab jährliche Ausscheidungsmengen von 16 kg E₂/Jahr, 32 kg E₁/Jahr und 300 kg E₃/Jahr.

Bei der Behandlung der natürlichen Östrogene ist eine Einzelsubstanzbetrachtung nicht möglich, weil aufgrund der verschiedenen Interaktionen kein definierter Anfangszustand bestimmbar ist (siehe auch Kapitel 2.3 und Abbildung 20). Aus diesem Grund werden bei den Auswertungen die natürlichen Hormone auf molarer Basis zusammengefasst.

In der folgenden Abbildung 20 ist die Transformation des natürlichen Östrogens 17β-Östradiol schematisch dargestellt.

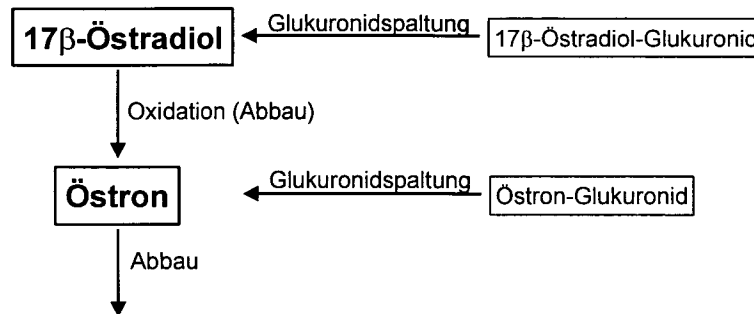


Abbildung 20: Transformationen natürlicher Östrogene und Östrogenkonjugate

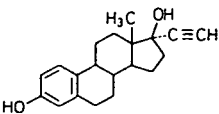
Beim Kontakt mit Belebtschlamm erfolgt eine sofortige Umsetzung des Östradiols zum Östron. Ternes et al. (1999b) haben diese Umsetzungsreaktionen beschrieben. Bei den beschriebenen Versuchen wurden Belebtschlammproben mit E₂ versetzt und zu verschiedenen Zeitpunkten die Konzentrationen von E₂ und E₁ bestimmt. Schon nach einer kurzen Kontaktzeit von wenigen Stunden konnte nur mehr ein geringer Teil der eingesetzten Östradiolmenge in der Lösung gefunden werden, wohingegen die Östronkonzentration innerhalb dieser Zeit stark anstieg und anschließend langsam wieder abnahm. Nach 24 Stunden Kontaktzeit lagen ca. 60 % des eingesetzten Östradiols in Form von Östron vor, während die Konzentration von 17β-Östradiol gegen null ging (Ternes et al., 1999b). Diese Überlagerungen zwischen Ab- und Umbauprozessen sind bei den Auswertungen zu berücksichtigen.

Das östrogene Potential nimmt von E₂ über E₁ bis zu E₃ ab. Bezogen auf 17β-Östradiol als Referenz geben Tanaka et al. (2000) das östrogene Potential von Östron mit 0,3 und jenes von Östriol mit 0,002 an.

Synthetisches Östrogen (17α-Ethinylöstradiol, EE₂)

17α-Ethinylöstradiol (EE₂) ist die wichtigste Östrogen-Komponente in oralen Kontrazeptiva. Durch Einführung der Ethinylgruppe weist diese Verbindung eine höhere metabolische Stabilität gegenüber dem endogenen Hormon 17β-Östradiol auf (Schweinfurth und Länge, 1998). In Tabelle 16 sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften von EE₂ zusammengestellt.

Tabelle 16: Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von 17 α -Ethinylöstradiol

Bezeichnung	17 α -Ethinylöstradiol
CAS-Nr.	57-63-6
EINECS-Nr.	200-342-2
Struktur	
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ O ₂
Molekulargewicht MW [g.mol ⁻¹]	296,41
Löslichkeit in Wasser S _{Water} [mg.l ⁻¹]	4,8 (a), 9,7 (b), 18,6 (c)
Dampfdruck VP bei 25°C [Pa]	6.10 ⁻⁹ (c)
Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log P _{OW}) [-]	3,7-4,2 (d)
Henry-Koeffizient K _H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	1.10 ⁻⁷ -4.10 ⁻⁷ (e)

- (a) Tabak et al. (1981)
- (b) Hurwitz und Liu (1977)
- (c) Schweinfurth und Länge (1998)
- (d) ARCEM (2003b)
- (e) gerechnet mit Gl. 2-2

In Österreich werden jährlich rund 4,3 kg EE₂ verbraucht (ARCEM, 2003c). Von der aufgenommenen Dosis wird nur ein geringer Teil in unveränderter Form ausgeschieden. Angaben über die Größenordnung variieren stark. Sattelberger (1999) gibt an, dass bis zu 18 % unverändert über den Harn ausgeschieden werden, wohingegen Schweinfurth und Länge (1998) von rund 1 % ausgehen. Die Metabolisierung von Ethinylöstradiol erfolgt hauptsächlich als Hydroxylierungsreaktion (Phase-I-Metabolisierung) mit anschließender Phase-II-Metabolisierung über eine Konjugierung mit Glukuron- und/oder Schwefelsäure (Guengerich, 1990). Ein Teil des über die Galle ausgeschiedenen, vorwiegend mit Glukuronsäure konjugierten Ethinylöstradiols unterliegt dem enterohepatischen Kreislauf, d.h. es wird rückresorbiert. Die Ausscheidung der Metaboliten erfolgt zu 60 % über die Niere. Etwa 30 % bis 40 % werden über den Stuhl ausgeschieden.

Das östrogene Potential von 17 α -Ethinylöstradiol liegt bei ca. 50 % von jenem des 17 β -Östradiols.

4.1.3 Arzneimittelwirkstoffe

Für die Untersuchungen wurden die zwei Analgetika Diclofenac und Ibuprofen, der Lipidsenker Bezafibrat, das Beruhigungsmittel Diazepam, die zwei Antibiotika Roxithromycin und Sulfamethoxazol, das Antiepileptikum Carbamazepin und das Röntgenkontrastmittel Iopromid ausgewählt. Tabelle 17 enthält eine Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der genannten Arzneimittelwirkstoffe. Die Werte in Tabelle 17 wurden von der ECT Oekotoxikologie GmbH im Rahmen des Projektes POSEIDON zusammengestellt. Die Henry-Konstanten wurden nach Gl. 2-2 berechnet.

Tabelle 17: Zusammenfassung physikalisch-chemischer Eigenschaften der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe (ECT, 2003)

Wirkstoff	Diclofenac	Ibuprofen	Bezafibrat	Diazepam
Indikationsgruppe	Analgetika	Analgetika	Lipidsenker	Psychopharmaka
CAS-Nr.	15307-86-5	15687-27-1	41859-67-0	439-14-5
EINECS-Nr.	239-348-5	239-784-6	255-567-9	207-122-5
Summenformel	$C_{16}H_{11}Cl_2NO_2$	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{19}H_{20}ClNO_4$	$C_{16}H_{13}ClN_2O$
MW [g.mol ⁻¹]	296,16	206,29	361,83	284,7
S _{Water} [mg.l ⁻¹]	2,5	20-40	0,02-1,0	50
VP bei 25°C [Pa]	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$
log P _{OW} [-]	4,49-4,75	1,07-1,66	4,25	2,49-2,99
K _H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	$1 \cdot 10^{-3}$	0,13-0,26	$1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Wirkstoff	Roxithromycin	Sulfamethoxazol	Carbamazepin	Iopromid
Indikationsgruppe	Antibiotika	Antibiotika	Antiepileptikum	Röntgenkontrast
CAS-Nr.	80214-83-1	723-46-6	298-46-4	73334-04-3
EINECS-Nr.	---	211-963-3	206-062-7	277-385-9
Summenformel	$C_{41}H_{76}N_2O_{15}$	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	$C_{15}H_{12}N_2O$	$C_{18}H_{24}I_3N_3O_8$
MW [g.mol ⁻¹]	837,06	253,31	236,28	791,15
S _{Water} [mg.l ⁻¹]	0,02	295-610	18	>240
VP bei 25°C [Pa]	$1,4 \cdot 10^{-27}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<10^{-8}$
log P _{OW} [-]	2,75	0,48-0,89	2,45	-2,05 bis -2,49
K _H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	$6 \cdot 10^{-23}$	$4 \cdot 10^{-6}$ - $8 \cdot 10^{-6}$	$<1,3 \cdot 10^{-4}$	$<3 \cdot 10^{-8}$

Analgetika/Antiphlogistika sind Arzneimittel mit schmerzstillender und entzündungshemmender Wirkung und gehören in der Humanmedizin zu den am meisten eingesetzten Substanzen. Einsatzgebiete für Diclofenac sind Gelenksentzündungen, Gichtbehandlung sowie Schwellungen und Entzündungen nach Verletzungen oder Operationen. Zusätzlich wird Diclofenac bei entzündlichen Formen des Rheumatismus und bei Weichteilrheumatismus verwendet. Etwa 15 % der verabreichten Dosis werden in unveränderter Form und weniger als 1 % als Glukuronsäurekonjugate ausgeschieden (Ternes, 1998). Ibuprofen wird überwiegend als entzündungshemmender Stoff eingesetzt und ist weit verbreitet, weil er auch in vielen nicht rezeptpflichtigen „Schmerzmitteln“ enthalten ist. 1-8 % des Ibuprofens werden unverändert und rund 15 % als Glukuronsäurekonjugate ausgeschieden. Im Abwasser wurden zudem die Phase-I-Metaboliten Hydroxy- und Carboxyibuprofen in nennenswerten Mengen nachgewiesen (Stumpf et al., 1998). Diese Phase-I-Metaboliten können einer Phase-II-Metabolisation mittels einer Konjugation unterliegen. Stumpf et al. (1998) geben den Ausscheidungsanteil von Hydroxyibuprofenkonjugaten mit rund 26 % und jenen von Carboxyibuprofenkonjugaten mit rund 53 % der verabreichten Dosis an.

Diazepam ist ein Beruhigungsmittel und wird auch als Antiepileptikum eingesetzt. Der Wirkstoff ist besser bekannt unter dem Handelsnamen Valium®. Die wichtigsten Diazepam-Metaboliten sind Temazepam, Nordiazepam und Axazepam (ECT, 2003). Carbamazepin ist ein Antiepileptikum und stellt das Basistherapeutikum bei Epilepsieerkrankungen dar. Carbamazepin wird im menschlichen Körper metabolisiert und nur 2-3 % der verabreichten Dosis werden in unveränderter Form ausgeschieden (siehe Abbildung 5). Die Metabolisierung von Carbamazepin erfolgt nach Saris et al. (1996) hauptsächlich über Carbamazepin-10,11-Epoxid zu Carbamazepin-diol (trans-10,11-dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin). Die Metaboliten des Carbamazepins sind in Abbildung 5 zusammenfassend dargestellt.

Aus der Gruppe der Antibiotika werden die Wirkstoffe Sulfamethoxazol und Roxithromycin untersucht. Laut Definition sind Antibiotika natürliche Stoffwechselprodukte von Bakterien und Pilzen, die andere Mikroorganismen abtöten oder an ihrem Wachstum hindern (Roche, 1998). Antibiotika werden hauptsächlich zur Bekämpfung von Infektionskrankheiten verwendet, wobei die Wirkungsweise von Wirkstoff zu Wirkstoff stark unterschiedlich ist. Das Sulfonamid Sulfamethoxazol wirkt hemmend auf die Bakterienvermehrung (bakteriostatisch). Roxithromycin zählt zur Familie der Makrolid-Antibiotika und wirkt ebenfalls bakteriostatisch. Rund 20 % der verabreichten Dosis von Sulfamethoxazol wird unverändert, und über 60 % werden als Glukuronsäurekonjugate ausgeschieden (ECT, 2003). Roxithromycin wird zu über 60 % unverändert wieder ausgeschieden (Hirsch et al., 1999).

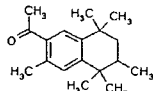
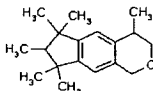
Aus der Gruppe der Lipidsenker wird Bezafibrat untersucht. Lipidsenker sind Stoffe, die den Fettstoffwechsel oder die Fettstoffresorption beeinflussen und so zur Senkung erhöhter Blutfettwerte (Cholesterin) führen. Ein über längere Zeit überhöhter Cholesterinspiegel wird als Hauptrisikofaktor für Arteriosklerose und die koronare Herzkrankheit angegeben. Bezafibrat wird zu einem großen Teil über den Harn ausgeschieden, wobei 50 % der verabreichten Dosis in unveränderter Form und rund 20 % in Form von Glukuroniden vorliegen (Sattelberger, 1997).

Iopromid ist ein jodhaltiges Röntgenkontrastmittel. Röntgenkontrastmittel sind Substanzen die von Röntgenstrahlen stärker oder schwächer absorbiert werden als von den benachbarten Körpergeweben, wodurch sie für die röntgenologische Darstellung von Körperstrukturen geeignet sind. Iopromid wird schnell und hauptsächlich über den Urin (>80 %) in nicht metabolisierter Form ausgeschieden (Steger-Hartmann et al., 1999).

4.1.4 Kosmetikainhaltstoffe

Von den Kosmetikainhaltstoffen wurden die polyzyklischen Moschusverbindungen Tonalid (AHTN) und Galaxolid (HHCB) für die Untersuchungen ausgewählt. Diese Verbindungen werden immer häufiger als Ersatzstoffe für Nitromoschusverbindungen eingesetzt. Außer bei Kosmetika werden Tonalid und Galaxolid auch als Duftstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln, in Weichspülern usw. verwendet. Die in Tabelle 18 zusammengefassten physikalisch-chemischen Daten der zwei Verbindungen stammen aus Balk und Ford (1999).

Tabelle 18: Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Tonalid und Galaxolid (Balk und Ford, 1999)

Bezeichnung	Tonalid (AHTN)	Galaxolid (HHCB)
CAS-Nr.	1506-02-1	1222-05-5
EINECS-Nr.	216-133-4	214-946-9
Struktur		
Summenformel	$C_{18}H_{26}O$	$C_{18}H_{26}O$
Molekulargewicht MW [g.mol ⁻¹]	258,40	258,40
Löslichkeit in Wasser S_{Water} [mg.l ⁻¹]	1,25	1,75
Dampfdruck VP bei 20°C [Pa]	0,0682	0,0727
Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (log P_{OW}) [-]	5,7	5,9
Henry-Koeffizient K_H [Pa.m ³ .mol ⁻¹]	12,5	11,3

Es sind nur wenige Daten zu Produktions- und Verbrauchsmengen dieser zwei polyzyklischen Moschusverbindungen verfügbar. Balk und Ford (1999) geben den jährlichen Verbrauch für beide Verbindungen mit 585 bis 1482 Tonnen an. Hohenblum (2003) hat verschiedene Artikel unterschiedlicher Produktkategorien nach diesen zwei Verbindungen untersucht. Die Maximalwerte der gemessenen Konzentrationen sind in der folgenden Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Maximal gemessene Tonalid- und Galaxolidkonzentrationen [mg/kg] in verschiedenen Artikeln nach Produktkategorien geordnet (aus Hohenblum, 2003)

Produktkategorie	Tonalid [mg/kg]	Galaxolid [mg/kg]
Bügelhilfen	0,7	1,8
Raumdüfte	12.000	3.000
Weichspüler	0,17	0,98

Bei den Laborversuchen wurden Tonalid und Galaxolid nicht berücksichtigt, weil keine Reinsubstanzen zum Aufstocken der Zulauflösung zur Verfügung standen. Die dargestellten Ergebnisse beruhen auf den Untersuchungen der besprochenen Kläranlagen.

4.2 Chemische Analytik mittels HPLC

Es wurde eine alternative Analysemethodik zur Bestimmung der untersuchten Substanzen mittels High performance liquid chromatography (HPLC) entwickelt. Vor allem für die Adsorptionsversuche bietet dies die Möglichkeit mit den Versuchen einen breiteren Konzentrationsbereich abzudecken. Zudem ist die Auswertung einer größeren Probenanzahl und somit eine Absicherung der Ergebnisse möglich.

Mit einer Betriebseinstellung ist die gleichzeitige Quantifizierung von Bisphenol-A, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol möglich. Eine zweite Einstellung ermöglicht

die gleichzeitige Quantifizierung der Arzneimittelwirkstoffe Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Diclofenac, Ibuprofen und Carbamazepin. Die Systemkonfigurationen sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: HPLC-Konfiguration zur Analyse verschiedener Spurenschadstoffe

	Einstellung I	Einstellung II
Analyten	Bisphenol-A, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol	Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Diclofenac, Ibuprofen und Carbamazepin
Säule	Merck LiChrospher 100 RP-18, Sphärisches Kieselgel (5 μ m)	
Mobile Phase	60% Wasser 40% Acetonitril	60% PO ₄ -Puffer mit pH 4 40% Acetonitril
Elution	Isokratisch 1ml.min ⁻¹	Isokratisch 1ml.min ⁻¹
Detektion	UV-Absorption	UV-Absorption
Detektiwellenlänge	225 nm	220 nm
Retentionszeit t _R	Bisphenol-A ~5,6 min 17 β -Östradiol ~6,3 min 17 α -Ethinylöstradiol ~7,8 min	Sulfamethoxazol ~2,1 min Carbamazepin ~2,5 min Bezafibrat ~3,0 min Diclofenac ~6,4 min Ibuprofen ~9,1 min

In Abbildung 21 ist der Zusammenhang zwischen den gemessenen Peakflächen und den eingesetzten Konzentrationen für Standardmischungen ausgewählter Verbindungen dargestellt. Bei den Standardlösungen ist ein guter Zusammenhang mit entsprechenden Wiederfindungsraten festzustellen.

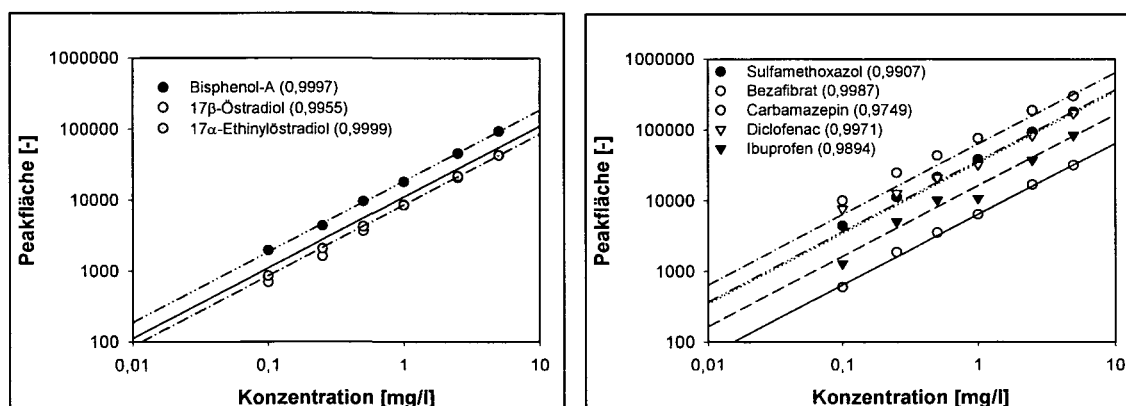


Abbildung 21. Korrelationen zwischen unterschiedlichen Konzentrationen der eingesetzten Substanzen und den jeweiligen Peakflächen für Bisphenol-A, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol sowie für verschiedene Arzneimittelwirkstoffe (Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Carbamazepin, Diclofenac und Ibuprofen)

Im Gegensatz zu den dargestellten Substanzen stehen die Ergebnisse für NP und NP_nEO. Die Methode ist weder besonders zuverlässig noch genau. Die mit Standardlösungen erhaltenen Werte streuen sehr stark und auch die Wiederfindungsraten sind sehr niedrig. Diese lagen bei Nonylphenol und den Nonylphenolethoxylaten deutlich unter 50 %. Ein weiterer Punkt ist, dass mit einem Umkehrphasensystem keine Trennung zwischen NP und den Ethoxylaten möglich ist. Dies bedeutet, dass immer nur

Einzelsubstanzen untersucht werden können, womit ein hoher versuchstechnischer Aufwand verbunden ist. Ein Vorteil hingegen läge darin, dass z.B. bei den Nonylphenoethoxylaten eine Summenbestimmung erfolgt. Dies ist vor allem bei den Versuchen mit biologisch aktiven Substanzen (z.B. Belebtschlamm) wichtig, weil durch die Verwendung eines technischen Gemisches die Umschichtungsprozesse innerhalb der Ethoxylatketten vernachlässigt werden können. Aufgrund der großen Unsicherheiten bei der Alternativanalytik wurden nur wenige Versuche im hohen Konzentrationsbereich durchgeführt.

Diese alternative Analyseverfahren mittels HPLC wurde hauptsächlich für die Adsorptionsversuche eingesetzt. Da diese sich auf die Hormone und die Xenohormone konzentrieren wird versucht, die Sensitivität und den Anwendungsbereich der Messmethode abzuschätzen. Diese Abschätzung wird für Bisphenol-A, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol durchgeführt. Dazu wurden Standards unterschiedlicher Konzentrationen (jeweils 5 Proben) entsprechend der Versuchsanordnung der Adsorptionsversuche behandelt. Die Proben wurden über einen Zeitraum von 24 Stunden geschüttelt, anschließend falten- und membranfiltriert und mittels HPLC analysiert. Die Auswertung erfolgte über einen t-Test zur Prüfung der Abweichung des experimentell bestimmten Mittelwertes $\bar{x}$ vom theoretischen Wert (μ_T). Die Berechnung der Prüfgröße t erfolgte gemäß Gl. 4-1, worin $\bar{x}$ den Mittelwert der Messreihe, μ_T den theoretischen Wert, s die Standardabweichung und n den Stichprobenumfang bezeichnen (aus Köhler et al., 1995).

Gl. 4-1

$$t = \frac{|\bar{x} - \mu_T|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Statistisch signifikante Abweichungen der gemessenen Werte von den eingestellten Sollkonzentrationen sind grau hinterlegt.

Tabelle 21: Vergleich der experimentell bestimmten Konzentrationen mit den theoretischen Werten, wobei $t_{TAB}(FG=4, \alpha=0,05)=2,776$ und $n=5$.

	Bisphenol-A			17 β -Östradiol			17 α -Ethinylöstradiol		
μ_T [mg/l]	$\bar{x}$ [mg/l]	s [mg/l]	t	$\bar{x}$ [mg/l]	s [mg/l]	t	$\bar{x}$ [mg/l]	s [mg/l]	t
0,10	0,17	0,03	4,839	0,15	0,01	18,779	0,21	0,07	3,833
0,25	0,28	0,02	2,804	0,27	0,04	1,118	0,49	0,08	7,063
0,50	0,52	0,01	3,651	0,49	0,02	0,739	0,90	0,50	1,756
0,75	0,77	0,04	1,087	0,74	0,04	0,542	0,79	0,10	0,862
1,00	0,97	0,09	0,854	0,96	0,08	1,063	0,93	0,08	2,167
2,00	1,97	0,03	2,138	1,95	0,03	3,555	1,97	0,08	0,728
5,00	5,05	0,22	0,503	5,13	0,22	1,334	5,13	0,20	1,525
10,00	10,08	0,79	0,238	10,03	0,68	0,098	9,64	0,35	2,309

Die Prüfgröße t wird mit einem tabellierten Wert t_{TAB} verglichen, der in Abhängigkeit der Freiheitsgrade (FG) und der Irrtumswahrscheinlichkeit abzulesen ist. Bei einem

Stichprobenumfang (n) von fünf ergeben sich die Freiheitsgrade zu $FG=n-1=4$. Die Irrtumswahrscheinlichkeit (α) wird mit 5 % gewählt. Daraus ergibt sich aus einer t-Tabelle ein Wert von $t_{TAB}(FG=4, \alpha=0,05)=2,776$ mit der Irrtumswahrscheinlichkeit für den zweiseitigen Test (aus Köhler et al., 1995). Alle Beobachtungen für welche gilt, dass t größer t_{TAB} ist, weisen eine statistisch relevante Abweichung vom theoretischen Wert auf. Für die Versuchsauswertung bedeutet dies, dass die gemessenen Konzentrationen signifikant von den eingestellten Werten abweichen.

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 21 ist ersichtlich, dass besonders im niedrigen Konzentrationsbereich Abweichungen zwischen Soll- und Istwerten auftreten. Beim Bisphenol-A ist anzumerken, dass die Prüfgröße t bei der Sollkonzentration von 0,25 mg/l nur geringfügig über dem tabellierten Grenzwert liegt. Bei der Konzentration von 0,50 mg/l ist diese Differenz größer, ist jedoch hauptsächlich auf die sehr geringe Standardabweichung zurückzuführen, wobei der absolute Fehler nur 0,02 mg/l beträgt. Ähnliches gilt bei 17 β -Östradiol bei der Konzentration von 2,0 mg/l. Im Gegensatz dazu zeigt dieser Test keine signifikante Abweichung der gemessenen von den theoretischen Werten bei 17 α -Ethinylöstradiol und der Konzentration von 0,50 mg/l, obwohl der Mittelwert der Messwerte nahezu das Doppelte der eingestellten Konzentration ergibt. Bei dieser Messreihe liegt die Standardabweichung der Messungen in der Größenordnung der eingestellten Konzentration.

Für eine deutlichere Darstellung wurde deshalb die mittlere absolute Abweichung der Messwerte vom jeweiligen Sollwert bestimmt. Diese mittleren absoluten Fehler wurden zu den Sollwerten in Relation gesetzt. In Abbildung 22 sind diese mittleren Abweichungen der gemessenen Konzentrationen bezogen auf die theoretischen Werte in Abhängigkeit vom Konzentrationsbereich in Prozent dargestellt.

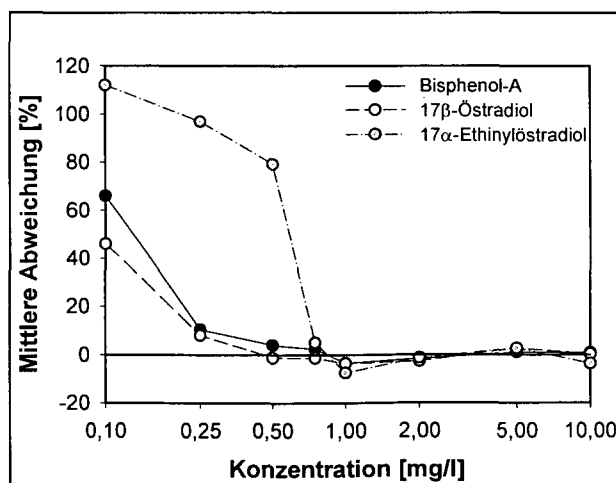


Abbildung 22: Mittlere Abweichungen [%] der Messungen vom Sollwert in Abhängigkeit des Konzentrationsbereiches

Bei allen drei Substanzen wurden bei niedrigen Konzentrationen große Abweichungen von den jeweiligen Sollwerten festgestellt. Am deutlichsten sind diese bei 17 α -Ethinylöstradiol. Bei Bisphenol-A und 17 β -Östradiol liegt die mittlere Abweichung der Messwerte von den eingestellten Werten bis zu Konzentrationen von 0,50 mg/l unter 10 Prozent. Bei EE₂ steigt der mittlere Fehler bei eingesetzten Konzentrationen kleiner 0,75 mg/l sprunghaft sehr stark an und beträgt bei den geringsten aufgestockten Werten von 0,10 mg/l bereits über 100 % des Sollwertes. Diese Abweichungen wurden bei

Standardlösungen bestimmt. Bei Proben, welche mit Schlamm in Kontakt kamen, sind aufgrund von Matrixeinflüssen Abweichungen schon bei höheren Konzentrationen wahrscheinlich. Diese Unsicherheiten sind bei der Auswertung der Adsorptionsversuche zu berücksichtigen.

4.3 Verflüchtigung und Strippung

Für die ausgewählten Substanzen ist das Verflüchtigungspotential (Emission in die Luft) infolge Strippung nach dem Kriterium von Rogers (1996) in der folgenden Tabelle 22 zusammengefasst (siehe Abschnitt 2.4.3).

Tabelle 22: Potential für die Strippung (Emission in die Luft) der ausgewählten Substanzen nach Rogers (1996)

Substanz	K_H [Pa·m ³ ·mol ⁻¹]	log P_{OW} [-]	Potential für Strippung [nach Rogers (1996)]
Roxithromycin	$6 \cdot 10^{-23}$	2,75	gering
Sulfamethoxazol	$4-8 \cdot 10^{-6}$	0,49-0,89	gering
Ibuprofen	0,13-0,26	1,07-1,66	gering
Diclofenac	$1 \cdot 10^{-3}$	4,49-4,75	gering
Iopromid	$3 \cdot 10^{-8}$	-2,05	gering
Diazepam	$2 \cdot 10^{-5}$	2,49-2,99	gering
Carbamazepin	$1,3 \cdot 10^{-4}$	2,45	gering
Bezafibrat	$1 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-8}$	4,25	gering
Tonalid	12,5	5,7	hoch
Galaxolid	11,3	5,9	hoch
Bisphenol-A	$1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-6}$	2,2-3,8	gering
Nonylphenol	453	4,48	hoch
Octylphenol	3,4	4,12	mittel
17 α -Ethinylöstradiol	$1-4 \cdot 10^{-7}$	3,7-4,2	gering
17 β -Östradiol	$2 \cdot 10^{-6}$ - $6 \cdot 10^{-7}$	2,7-4,0	gering

Demnach sind von den ausgewählten Verbindungen nur Nonylphenol und die zwei Duftstoffe Tonalid und Galaxolid relevant für die Strippung. Diese Substanzen haben einen sehr hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, welche auf den lipophilen Charakter dieser Stoffe hinweisen. Hohe P_{OW} -Werte deuten zumeist auch auf ein ausgeprägtes Adsorptionspotential hin. Demnach ist zu erwarten, dass Verbindungen mit hohen P_{OW} -Werten im Schlamm angereichert werden, und die Emission in die Luft reduziert wird. Dieser Zusammenhang ist für eine nicht abbaubare Substanz in Abhängigkeit vom Henry-Koeffizienten in Abbildung 23 dargestellt. Die zweite Graphik stellt den Einfluss des Belüftungssystems auf die Strippung für eine gut wasserlösliche Substanz dar (nach Struijs et al., 1991).

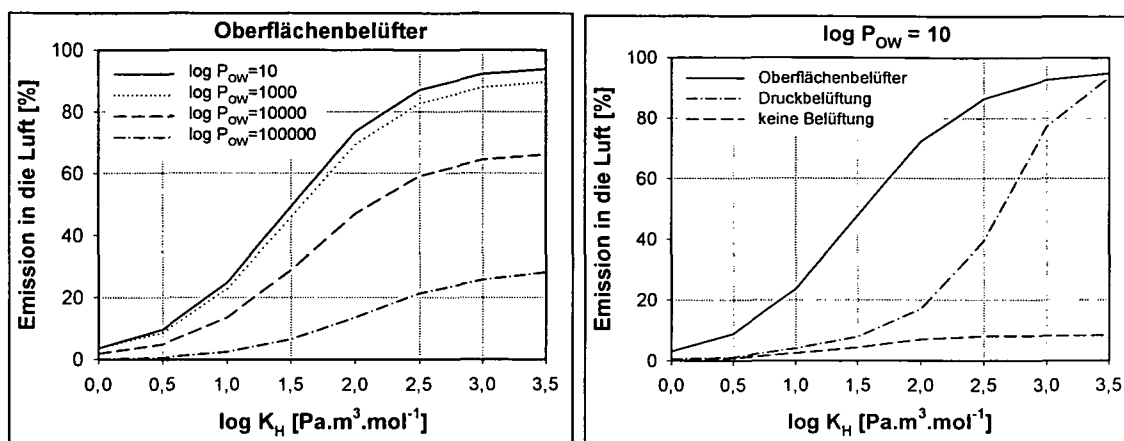


Abbildung 23: Gestrippter Anteil einer nicht abbaubaren Substanz in Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten K_H und des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten P_{OW} bzw. der Art der Belüftung (für $\log P_{OW}=10$) (nach Struijs et al., 1991)

Entsprechend Abbildung 23 ist die Strippung ein relevanter Austragspfad für Substanzen mit P_{OW} -Werten kleiner 1000 und Henry-Koeffizienten größer $100 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Zusätzlich zu diesen stoffspezifischen Parametern, ist die Art des Belüftungssystems für die Strippung einer bestimmten Substanz aus der flüssigen Phase von Bedeutung. Matter-Müller et al. (1981) und Roberts et al. (1984) beobachteten, dass die Oberflächenbelüftung gegenüber der Druckbelüftung eine effektivere Strippung ermöglicht. Die Autoren begründen diese Beobachtung durch die Sättigung der Gasphase in den Luftblasen.

Für die ausgewählten Verbindungen ist die Emission in die Luft infolge Strippung demnach von untergeordneter Bedeutung. Zwar weisen Nonylphenol, Tonalid und Galaxolid relativ hohe Henry-Koeffizienten auf, jedoch weisen diese Substanzen auch ein hohes Adsorptionspotential auf. Mit Ausnahme von Kläranlage eins sind zudem alle Anlagen mit einer Druckbelüftung ausgestattet. Eine weitere Einschränkung der Emission in die Luft ist durch die sehr kurzen Belüftungszeiten bei gering belasteten Anlagen gegeben. So beträgt die mittlere tägliche Belüftungszeit in Kläranlage drei rund fünf Stunden. Demnach kann das Entfernungspotential infolge Strippung für die ausgewählten Substanzen mit kleiner 5 % der Zulauffracht abgeschätzt werden. Unter Berücksichtigung der potentiellen Fehler infolge Probenahme, Analytik, Mengenaufzeichnungen usw. wird dieser Faktor und somit die Emission in die Luft als vernachlässigbar eingestuft.

4.4 Laborversuche

4.4.1 Adsorption

Die Adsorptionsversuche mit den Hormonen und Xenohormonen wurden in einem weiten Konzentrationsbereich mit Belebtschlamm (BS) und inaktiviertem Schlamm (IAS) durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.1). Diese Differenzierung erfolgte deshalb, um zwischen reinen Adsorptionsprozessen und einer Biosorption mit möglichem darauf folgenden Abbau unterscheiden zu können. Die Versuche zur Bestimmung der erforderlichen Kontaktzeit zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands wurden mit inaktiviertem Schlamm durchgeführt, um Biosorptionsprozesse auszuschließen.

Die Adsorptionsversuche mit den Arzneimittelrückständen wurden nur mit inaktiviertem Schlamm und nur im hohen Konzentrationsbereich durchgeführt.

4.4.1.1 Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes

In Abbildung 24 ist die Konzentrationsabnahme für einige der untersuchten Substanzen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit dargestellt. Bereits aus dieser Darstellung ist ein wesentlicher Unterschied zwischen den untersuchten Arzneimittelwirkstoffen und den Hormonen bzw. Xenohormonen ersichtlich. Die Pharmazeutika weisen gegenüber den endokrin wirksamen Substanzen ein deutlich geringeres Adsorptionspotential auf.

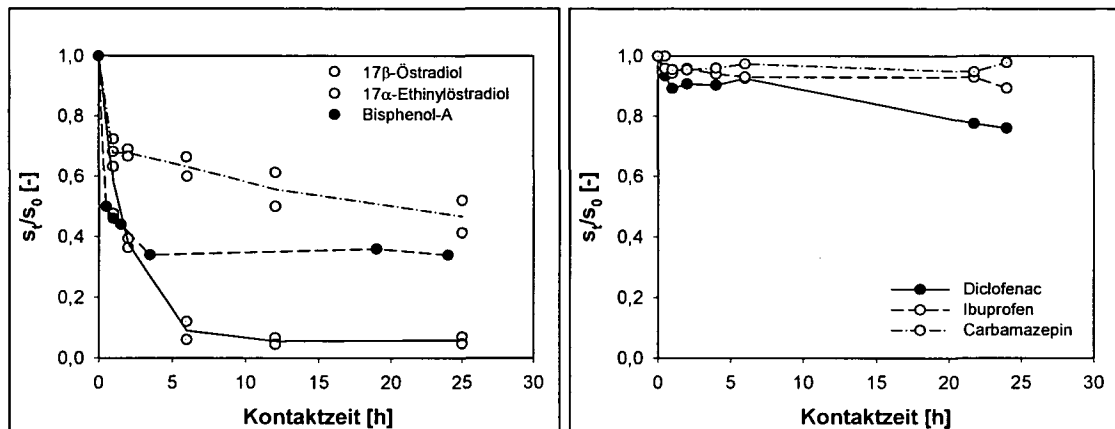


Abbildung 24: Konzentrationsverlauf verschiedener untersuchter Substanzen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Die Einstellung eines Gleichgewichtes erfordert unterschiedliche Kontaktzeiten für die verschiedenen Stoffe. Sowohl bei Bisphenol-A als auch bei den meisten Arzneimitteln (BP-A) wird bereits nach kurzer Kontaktzeit (<1 Stunde) ein Gleichgewicht erreicht. 17 β -Östradiol, 17 α -Ethinylöstradiol und Diclofenac hingegen benötigten einen längeren Zeitraum, um einen Gleichgewichtszustand zu etablieren. Bei 17 α -Ethinylöstradiol liegt die erforderliche Zeit zur Erreichung eines Adsorptionsgleichgewichtes bei rund sechs Stunden. Bei der Bilanzierung der hoch belasteten Anlagen mit sehr kurzen hydraulischen Aufenthaltszeiten wurde daher eine Korrektur (Abminderung) des spezifischen Adsorptionskoeffizienten K_{OM} entsprechend Gl. 3-11 durchgeführt. Für E_2 liegt diese mit bis zu 24 Stunden noch einmal deutlich höher. Bei dieser Substanz (E_2) ist jedoch nicht abschätzbar, inwieweit die Konzentrationsabnahme wirklich auf reine Adsorption zurückzuführen ist. Neben reinen Adsorptionsprozessen könnte auch eine chemische Oxidation von E_2 zu Östron eine mögliche Erklärung für die kontinuierliche Konzentrationsabnahme sein. Bei Adsorptionsversuchen mit inaktiviertem Schlamm wurde in den mitbehandelten Standards (Leitungswasser aufgestockt mit in Ethanol gelösten Testsubstanzen) Östron festgestellt, obwohl nur E_2 und EE_2 zugegeben wurden. Die gemessenen Östronkonzentrationen betrugen zwischen 30 % und 40 % der eingesetzten Östradiolkonzentration, während die Molsumme der zwei Fraktionen der eingesetzten Menge entsprach. Demzufolge ist eine Oxidation von 17 β -Östradiol zu Östron auch in Leitungswasser (Verdünnungswasser) und daraus folgend auch am inaktivierten Schlamm zu erwarten. Eine eindeutige Abgrenzung der zwei Prozesse war bei den Laborversuchen nicht möglich. Für die Auswertungen wurden die gemessenen Konzentrationen in den mitbehandelten Standards als Referenzwerte herangezogen.

Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Reaktionszeiten wurde die Kontaktzeit für die Adsorptionsversuche auf 24 Stunden festgesetzt. Um einen einheitlichen Versuchsablauf zu gewährleisten wurde diese Einstellung für alle Substanzen beibehalten, auch wenn bereits nach einer kürzeren Kontaktzeit ein Gleichgewichtszustand erreicht wäre.

4.4.1.2 Bestimmung spezifischer Adsorptionskoeffizienten

Bisphenol-A (BP-A)

Die Messwerte wurden nach Freundlich linearisiert (siehe Gl. 3-2) und mittels Regressionsanalyse wurden die Koeffizienten der Isotherme nach Freundlich bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertung für den Belebtschlamm und den inaktivierten Schlamm sind in Abbildung 25 dargestellt. Der als Konfidenzintervall bezeichnete Bereich stellt das 95 % Vertrauensintervall für die Steigung der Regressionsgeraden dar. Der Vorhersagebereich bezeichnet den 95 % Vertrauensbereich der abhängigen Variablen für einen gegebenen Wert der unabhängigen Variablen.

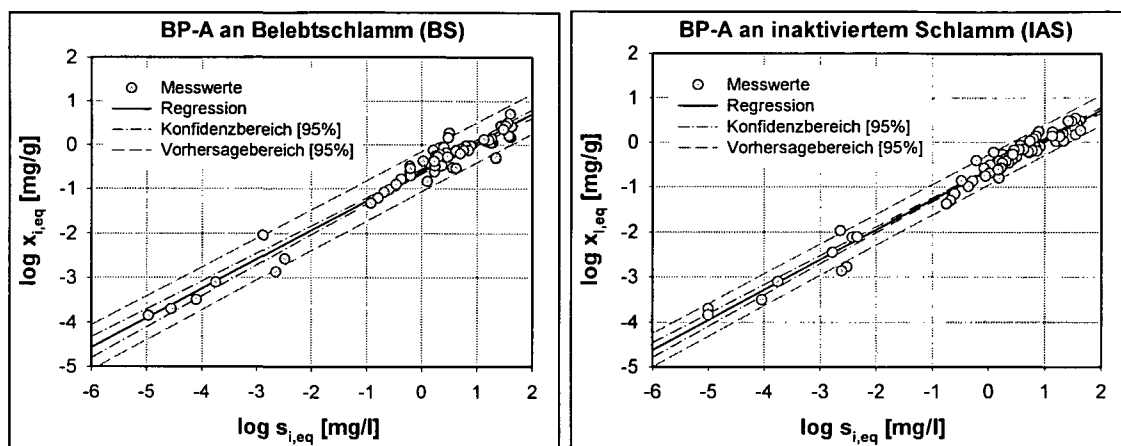


Abbildung 25: Ergebnisse der Linearisierung nach Freundlich für Belebtschlamm und inaktivierten Schlamm (Messwerte, Regression und Vertrauensbereich für ein 95 % Niveau)

Beim inaktivierten Schlamm ist bedingt durch die geringere Streuung der Messwerte gegenüber dem Belebtschlamm ein qualitativ geringfügig besserer Zusammenhang zwischen gelöster Restkonzentration und adsorbierter Stoffmenge festzustellen. Es besteht jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm. Dies spiegeln auch die Koeffizienten der Freundlich Isotherme wider, welche in der folgenden Tabelle 23 zusammengefasst sind.

Tabelle 23: Gegenüberstellung der Koeffizienten der Freundlich Isotherme für den inaktivierten Schlamm (IAS), den Belebtschlamm (BS) und aller experimentell bestimmter Werte (IAS und BS zusammen)

	IAS	BS	IAS und BS
Freundlich Koeffizient $1/n$ [-]	0,6678	0,6597	0,6641
Freundlich Konstante K_F [$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{kg}^{-1}$]	0,2431	0,2463	0,2466
Korrelationskoeffizient r [-]	0,986	0,975	0,981

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, dass innerhalb der ersten 24 Stunden Kontaktzeit, Adsorptionsprozesse die dominierenden Mechanismen bei der Entfernung von Bisphenol-A aus der flüssigen Phase darstellen. Bei den Versuchen konnte auch beim Einsatz sehr hoher Konzentrationen kein Sättigungsniveau erreicht werden. Dies weist darauf hin, dass der Schlamm ein sehr hohes Adsorptionspotential für diesen Stoff besitzt.

Aus den Ergebnissen der einzelnen Versuche können entsprechend den Angaben in Kapitel 3.1.1.2 auch Werte für den spezifischen Verteilungskoeffizienten K_D bestimmt werden. Dieser ist für BP-A konzentrationsabhängig und nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Aus dem K_D -Wert wurde mit Hilfe des organischen Gehaltes des Schlammes nach Gl. 3-7 der auf den organischen Anteil des Adsorbens normierte spezifische Adsorptionskoeffizient K_{OM} bestimmt. Die berechneten Werte für K_{OM} in Abhängigkeit des untersuchten Konzentrationsbereiches sind in Abbildung 26 dargestellt.

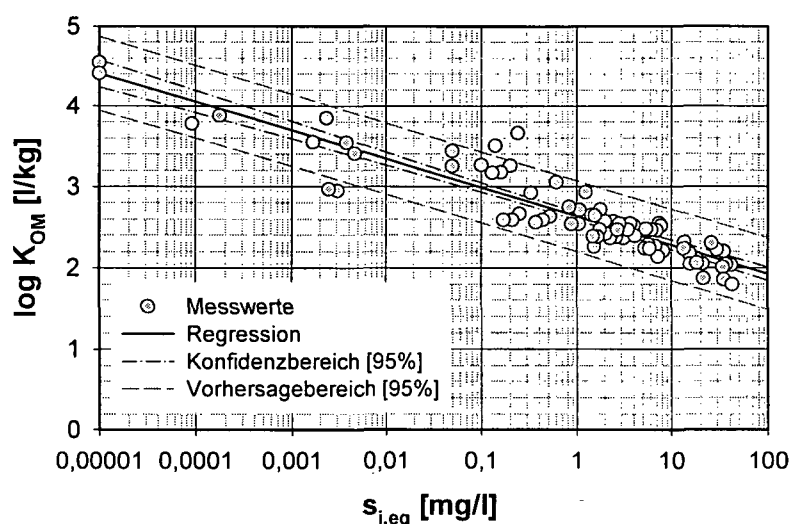


Abbildung 26: Auf den organischen Gehalt des Adsorbens normierter spezifischer Adsorptionskoeffizient K_{OM} für Bisphenol-A in Abhängigkeit von der gelösten Konzentration

Im Zulauf kommunaler Kläranlagen liegen die Bisphenol-A Konzentrationen im Bereich von 1,0-10,0 $\mu\text{g/l}$. Die Ablaufwerte liegen je nach Anlagenkonfiguration und Betrieb in ähnlicher Größenordnung oder darunter. Für den Konzentrationsbereich von 0,1-1,0 $\mu\text{g/l}$ ergeben sich aus den in Abbildung 26 veranschaulichten Auswertungen K_{OM} -Werte im Bereich von 5.000-11.250 l/kg bzw. $\log K_{OM}$ -Werte zwischen $\log K_{OM}=3,7-4,1$.

Nonylphenol (NP) und Nonylphenolpolyethoxylate (NP_nEO)

Ähnlich wie für Bisphenol-A wurden auch für NP und NP_nEO Adsorptionsversuche in einem breiten Konzentrationsbereich durchgeführt. Mit der alternativen Bestimmungsmethode mittels HPLC konnten jedoch keine reproduzierbaren und aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden. Die dargestellten Resultate beziehen sich auf einen Versuchsansatz mit inaktiviertem Schlamm (IAS) und Belebtschlamm (BS). Die eingesetzten Konzentrationen lagen im Bereich jener, welche im Zulauf zu Abwasserreinigungsanlagen gemessen wurden. Bei der chemischen Analytik wurden

von den eingesetzten Polyethoxylaten (siehe Abbildung 19) nur NP₁EO und NP₂EO bestimmt.

Die Ergebnisse dieses Versuches sind in der folgenden Tabelle 24 zusammengefasst und Literaturdaten gegenübergestellt.

Tabelle 24: Verteilungskoeffizienten K_D [l/kg] für NP, NP₁EO und NP₂EO

	BS	IAS	Literatur
NP	1.000-3.500	700-2.000	10.000-26.000 (a); 10.500 (b)
NP ₁ EO	---	1.800-5.200	3.900-11.000 (a); 1.800 (b)
NP ₂ EO	---	1.700-2.500	1.300-6.900 (a); 900 (b)

(a) Marcomini et al. (1988); (b) Ahel et al. (1994)

Die errechneten K_D -Werte schwanken sehr stark. Außer beim Nonylphenol liegen die Ergebnisse jedoch im Bereich von Literaturwerten. Für Nonylphenol wurde aus den Adsorptionsversuchen ein Verteilungskoeffizient ermittelt, der deutlich unterhalb jener Werte liegt, die in der Literatur angegeben werden. Bei den angegebenen Literaturwerten ist hervorzuheben, dass die Werte von Ahel et al. (1994) deutlich unterhalb jener liegen, die von Marcomini et al. (1988) angegeben werden.

Im Risk Assessment Report für Nonylphenol der europäischen Kommission (ERA-NP, 1999) wird angemerkt, dass auch die von Ahel et al. (1994) angegebenen Werte als zu hoch angesehen werden. Begründet wird dieser Schluss damit, dass sich die Untersuchungen auf einen Zeitraum vor dem Verbot von Nonylphenolethoxylaten beziehen. In der EU-Studie wird für die Beschreibung der Adsorption ein K_{OC} -Wert von 5.360 l/kg angegeben. Wird der Gehalt an organischem Kohlenstoff des Belebtschlammes mit einem f_{OC} von 0,35 angesetzt ($\alpha_{TS/TS}=0,65$ und $f_{OC,\alpha_{TS}}=53\%$), errechnet sich aus diesem Wert ein spezifischer Adsorptionskoeffizient K_D von rund 1.880 l/kg. Dieser Wert liegt im Bereich der Ergebnisse der beschriebenen Versuche.

Steroidhormone (17 α -Ethinylöstradiol, 17 β -Östradiol und Östron)

Bei den natürlichen Steroidhormonen werden nur die Ergebnisse der Versuche mit inaktiviertem Schlamm angeführt. Die Adsorptionsversuche mit Belebtschlamm führten zu keinen auswertbaren Ergebnissen. Zurückzuführen ist dies auf die sofortige Metabolisierung des eingesetzten 17 β -Östradiols nach Kontakt mit dem Schlamm (siehe auch Abbildung 20). Beim 17 α -Ethinylöstradiol wurde wie beim Bisphenol-A kein Unterschied zwischen Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm festgestellt. In Abbildung 27 sind die Ergebnisse der Adsorption an inaktivierten Schlamm für E₂ und EE₂ in linearisierter Form nach Freundlich dargestellt.

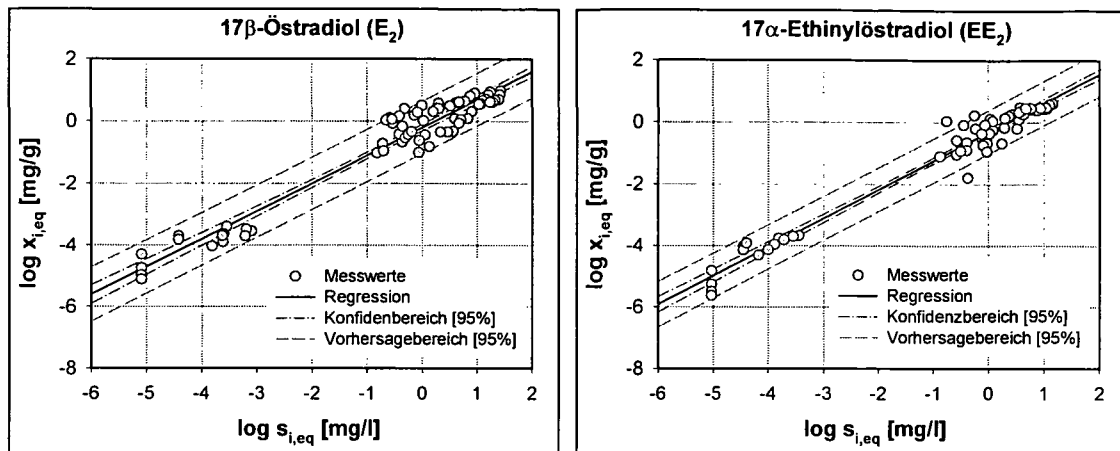


Abbildung 27: Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit E_2 und EE_2 und inaktiviertem Schlamm, Linearisierung nach Freundlich (Messwerte, Regression und Vertrauensbereich für ein 95 % Niveau)

Analog zum Bisphenol-A wurden aus den einzelnen Versuchsansätzen spezifische Adsorptionskoeffizienten (K_D , K_{OM} , K_{OC}) bestimmt. Weder bei 17β -Östradiol noch bei 17α -Ethinylöstradiol ist eine Konzentrationsabhängigkeit der berechneten Werte festzustellen. Die errechneten Koeffizienten streuen jedoch in einem sehr breiten Bereich. Vor allem die Ergebnisse der Adsorptionsversuche im überhöhten Konzentrationsbereich variieren sehr stark. Dabei ist festzustellen, dass der Streubereich mit sinkenden Konzentrationen breiter wird. Dies wird vor allem bei EE_2 ab Messwerten für die gelösten Konzentrationen kleiner $1,0 \text{ mg/l}$ deutlich. Erklärt wird diese starke Divergenz der errechneten Werte aus den Unsicherheiten welche die beschriebene HPLC-Methode beinhaltet. Die konzentrationsabhängige Zunahme der Streuung deckt sich mit der beobachteten, konzentrationsabhängigen Abweichung gemessener Werte von einem theoretischem Wert (siehe Abbildung 22).

Die errechneten spezifischen Adsorptionskoeffizienten folgen einer log-Normalverteilung. Als charakterisierender Wert ist deshalb der Median mit dem entsprechenden Vertrauensintervall auf einem Signifikanzniveau von 95 % angegeben. Für E_2 beträgt K_{OM} demnach rund 1.040 l/kg und für EE_2 rund 1.070 l/kg .

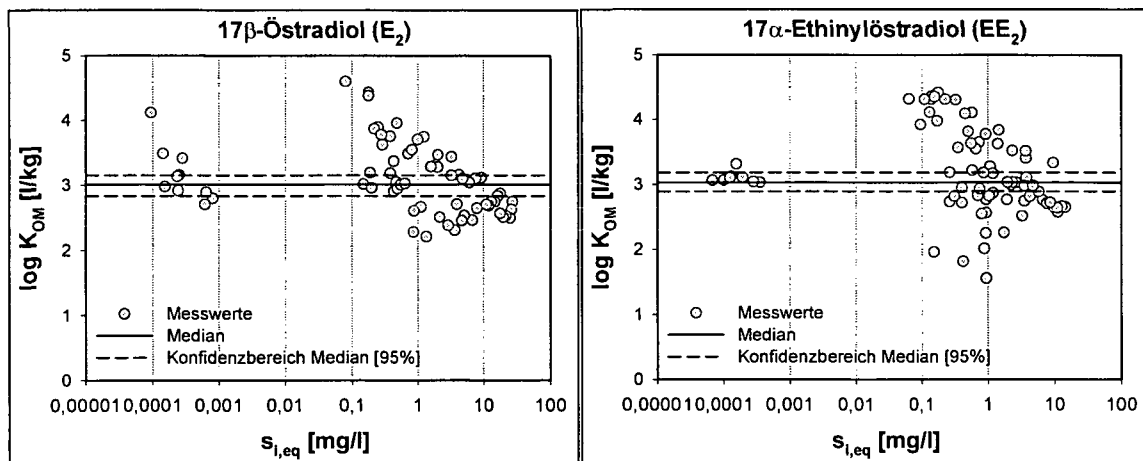


Abbildung 28: Spezifischer Adsorptionskoeffizient bezogen auf den organischen Gehalt des Adsorbens ($\log K_{OM}$) für E_2 und EE_2 in Abhängigkeit von der gelösten Gleichgewichtskonzentration

Bei Versuchen im natürlichen Konzentrationsbereich wurde sowohl bei den mitbehandelten internen Standards als auch in den Proben mit inaktiviertem Schlamm

Östron (E_1) nachgewiesen, obwohl nur E_2 und EE_2 zugegeben wurden. Aus diesen Messungen wurden K_{OM} Werte von 800 l/kg bis 1.200 l/kg abgeschätzt. Der Mittelwert liegt bei 920 l/kg (vergleiche dazu ARCEM, 2003c).

Arzneimittelwirkstoffe

Die Adsorptionsversuche mit Arzneimittelwirkstoffen wurden nur mit inaktiviertem Schlamm und im hohen Konzentrationsbereich durchgeführt. Die Versuche konzentrierten sich auf jene Substanzen, welche mit der in Kapitel 4.2 beschriebenen HPLC Methode bestimmt wurden. Die Pharmazeutika weisen gegenüber den Hormonen und Xenohormonen ein deutlich geringeres Adsorptionspotential auf. Der Versuch wurde wiederholt durchgeführt und es wurde keine Abhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten von der Konzentration festgestellt. Die Ergebnisse der zwei Versuche sind in Abbildung 29 dargestellt.

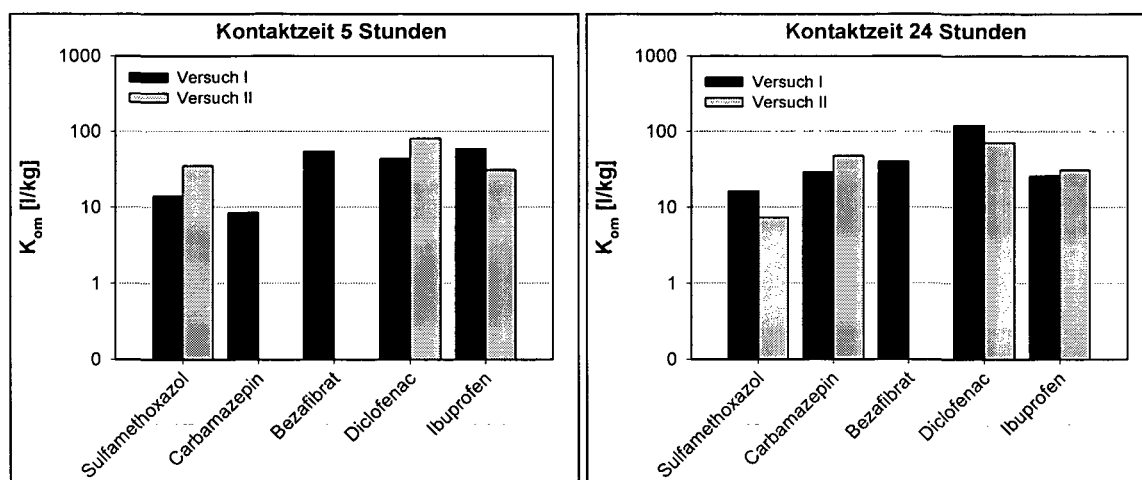


Abbildung 29: Auf den organischen Gehalt des Adsorbens bezogener spezifischer Adsorptionskoeffizient K_{OM} (Mittelwerte, Versuch I n=4, Versuch II n=12) für ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe

Die jeweiligen K_{OM} Werte betragen für Sulfamethoxazol rund 12 l/kg, für Carbamazepin rund 38 l/kg, für Bezafibrat rund 40 l/kg, für Diclofenac rund 95 l/kg und für Ibuprofen rund 28 l/kg. Diese Werte beziehen sich auf eine Kontaktzeit von 24 Stunden. Diese wurde so gewählt, um eine einheitliche Vorgehensweise beizubehalten, weil sich auch die Daten bei den Hormonen und Xenohormonen auf eine Kontaktzeit von 24 Stunden bezogen. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass Diclofenac mit einem K_{OM} von annähernd 100 l/kg der einzige der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe ist, für welchen Adsorptionsprozesse relevant sind. Diese Werte liegen jedoch deutlich unterhalb jener, welche z.B. für Bisphenol-A berechnet wurden.

Mit diesen Koeffizienten wird der Einfluss der Adsorption infolge der in Kapitel 3.1.1.2 Gl. 3-10 beschriebenen Kolloidproblematik überbewertet. Angesichts der geringen Frachten, welche mit diesen Adsorptionskoeffizienten ermittelt werden, ist dieser Fehler jedoch vernachlässigbar.

Zusammenfassung Adsorptionsversuche

Von den untersuchten Substanzen weisen die Xenohormone das größte Adsorptionspotential auf (siehe Tabelle 25). Bei diesen Stoffen liegen die spezifischen Adsorptionskoeffizienten alle über einem Wert von 1.000 l/kg.

Im Vergleich zu Literaturwerten sind die für Bisphenol-A bestimmten Adsorptionskennwerte relativ hoch. So wird der Verteilungskoeffizient zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser K_{OC} in der vorläufigen Version des Risk Assessment Berichtes der Europäischen Union (ERA-BPA, 2002) mit $K_{OC}=715$ l/kg angegeben. Die von Staples et al. (1998) angegebenen Werte für K_{OC} liegen im Bereich von 314 [-] und 1.524 l/kg. Diese Werte wurden aus der Löslichkeit bzw. aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (P_{OW}) berechnet. Diese Angaben stehen in keinem Widerspruch zu den beschriebenen Ergebnissen der durchgeführten Adsorptionsversuche. Aufgrund der beobachteten Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten ist für einen Vergleich der verschiedenen Werte eine Angabe zum Konzentrationsniveau erforderlich, bei welchem die jeweiligen Bestimmungen durchgeführt wurden. Auf Nonylphenol und die Nonylphenoethoxylate wird nicht mehr eingegangen, weil die Versuchsergebnisse bereits im entsprechenden Abschnitt mit Literaturwerten verglichen und diskutiert wurden.

Neben den Xenoöstrogenen weisen auch die Östrogene ein ausgeprägtes, wenn auch deutlich geringeres Adsorptionspotential auf. Das synthetische Hormon 17α -Ethinylöstradiol adsorbiert stärker an den Schlamm als die natürlichen Steroidhormone. Ähnliches wurde von Lai et al. (2000) bei der Adsorption von Östrogenen an Sediment beobachtet. Die Autoren berechnen den Verteilungskoeffizienten zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser aus der Löslichkeit (S) und aus P_{OW} . Dazu wurden die folgenden Formeln verwendet:

$$\text{Gl. 4-2} \quad \log K_{OC} = -0,686 \cdot \log S + 4,273$$

$$\text{Gl. 4-3} \quad \log K_{OC} = -0,686 \cdot \log P_{OW} - 0,317$$

Daraus errechnen sich für E_2 $\log K_{OC}$ -Werte zwischen 3,5 und 3,6, für E_1 schwanken die Werte zwischen $\log K_{OC}=3,1$ und $\log K_{OC}=3,5$ und für EE_2 wurden mit $\log K_{OC}$ -Werten um 3,8 die höchsten Werte bestimmt. Diese berechneten Werte weisen eine gute Übereinstimmung mit den in Tabelle 25 zusammengefassten Ergebnissen auf.

Das geringste Adsorptionspotential bezogen auf Klärschlamm weisen die Arzneimittelwirkstoffe auf. Für diese Substanzen konnten fast keine Vergleichswerte in der Literatur gefunden werden. Von Ternes (2002) wurden für ausgewählte Pharmazeutika spezifische Adsorptionskoeffizienten K_D angegeben. Diese beliefen sich auf ~30 l/kg für Roxithromycin, ~1 l/kg für Carbamazepin, ~40 l/kg für Iopromid, ~10 l/kg für Ibuprofen und auf ~17 l/kg für Diclofenac. Für Sulfamethoxazol geben Bajpai et al. (2000) einen K_D -Wert von rund 0,3 l/kg an. Dieser Wert ist mit den angegebenen Werten nicht direkt vergleichbar, weil er mit einem Adsorbens auf Aluminiumbasis mit einer spezifischen Oberfläche von $18 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt wurde. Bei Schlämmen ist mit höheren Werten zu rechnen, jedoch ist auch der bei den beschriebenen Versuchen bestimmte Wert sehr niedrig. Daraus wird geschlossen, dass Adsorptionsprozesse für diese Substanz vernachlässigbar sind. Bei den anderen Arzneimitteln zeigen sich gute Übereinstimmungen mit den von Ternes (2002) ermittelten Werten.

Die polyzyklischen Moschusverbindungen Tonalid und Galaxolid wurden bei den Adsorptionsversuchen nicht berücksichtigt. Aufgrund der hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten beider Substanzen ist davon auszugehen, dass diese eine hohe

Affinität zum Schlamm aufweisen. Ternes (2002) gibt für Tonalid einen Wert von rund $K_D=1.350$ l/kg und für Galaxolid einen K_D -Wert von ~ 1.110 l/kg ab. Wird der organische Kohlenstoffgehalt des Schlammes mit rund 35 % angenommen, errechnen sich Näherungswerte für K_{OC} von rund 3.900 l/kg für Tonalid und von rund 3.200 l/kg für Galaxolid. Mit $\log K_{OC}=3,1$ für Tonalid und $\log K_{OC}=3,2$ für Galaxolid bestimmten Artola-Garicano et al, (2003) deutlich niedrigere Werte.

Für die Auswertungen der Versuchsanlagen wird mit den in der folgenden Tabelle 25 zusammengefassten Adsorptionskoeffizienten bzw. mit den von Ternes (2002) bestimmten Parametern gerechnet.

Tabelle 25: Adsorptionskennwerte K_D , K_{OM} und K_{OC} der untersuchten Substanzen in l/kg.

Substanz	K_D	$\log K_D$	K_{OM}	$\log K_{OM}$	K_{OC}	$\log K_{OC}$
Xenohormone						
Bisphenol-A*	3150	3,50	5000	3,70	9430	3,97
Nonylphenol	1350	3,13	2180	3,34	4110	3,61
Nonylphenolmonoethoxylat	3500	3,54	5645	3,75	10.650	4,03
Nonylphenoldiethoxylat	2100	3,32	3385	3,53	6390	3,81
Östrogene						
17 β -Östradiol	660	2,82	1040	3,02	1950	3,29
17 α -Ethinylöstradiol	700	2,85	1070	3,03	2030	3,31
Östron	580	2,76	920	2,96	1740	3,24
Arzneimittelwirkstoffe						
Sulfamethoxazol	8	0,90	12	1,08	23	1,36
Carbamazepin	25	1,40	38	1,57	72	1,86
Bezafibrat	20	1,30	40	1,60	75	1,88
Diclofenac	59	1,77	95	1,98	179	2,25
Ibuprofen	18	1,25	28	1,45	53	1,72

* Adsorption konzentrationsabhängig, die angegebenen Werte wurden für eine Konzentration von $SBP-A$ gleich $1,0 \mu\text{g/l}$ entsprechend der Relation $\log K_{OM}=2,6338-0,3545 \cdot \log s$ berechnet.

Neben den Adsorptionsversuchen mit Klärschlamm wurde auch das Adsorptionspotential von Fällprodukten untersucht. Häufig eingesetzte Chemikalien zur Phosphorfällung sind Eisen- und Aluminiumsalze. Bei Versuchen in Leitungswasser mit Phosphor und den Fällmitteln Eisen(III)chlorid bzw. Aluminiumhydroxid konnte keine Verminderung der gelösten Konzentration der eingesetzten Stoffe beobachtet werden. Daraus wird geschlossen, dass die Fällprodukte kein geeignetes Adsorbens darstellen.

Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption

Von den ausgewählten Substanzen weisen die Xenohormone und die Hormone das höchste Adsorptionspotential auf. Diese Substanzen wurden deshalb ausgewählt, um den Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption zu untersuchen. Bei der Schlammmentwässerung wird häufig Kalk als Konditionierungsmittel verwendet. Mit

diesem Kalkeinsatz ist eine Anhebung des pH-Wertes verbunden. Mit den Versuchen wurde bestimmt, innerhalb welchen pH-Bereiches eine stabile Bindung besteht. Sollte bei hohen pH-Werten eine Rücklösung erfolgen, ist damit eine Verringerung der Konzentration des jeweiligen Stoffes am Adsorbens Schlamm und eine Konzentrationserhöhung im Trübwasser verbunden. Demzufolge wäre in diesem Fall die Belastung des entwässerten Klärschlammes mit bestimmten Spurenschadstoffen geringer. Die Rückbelastung der Kläranlage über die Prozesswasserrückführung hingegen steigt.

Diese Versuche wurden wiederholt durchgeführt, wobei zur Einstellung des pH-Wertes in einem ersten Versuch Natronlauge (NaOH) bzw. Salzsäure (HCl), und in einem zweiten Versuch Kalkmilch verwendet wurden. Das Ziel der Versuche bestand in einer hauptsächlich qualitativen Beschreibung der pH-Abhängigkeit und weniger in einer genauen Bestimmung der Desorptionskinetik. Die Versuchsdurchführung erfolgte äquivalent zu den Adsorptionsversuchen. Nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden wurde die adsorbierte Stoffmenge durch Messung der gelösten Konzentration berechnet und als Referenz (100 %) definiert. Anschließend erfolgte eine Aufteilung auf verschiedene Gebinde und die Einstellung unterschiedlicher pH-Werte. Nach einer Reaktionszeit von wiederum 24 Stunden wurde die Konzentration des untersuchten Stoffes in der flüssigen Phase des Testansatzes gemessen, die adsorbierte Menge berechnet und so die Rücklösung quantifiziert.

Bei den Versuchen mit Natronlauge und Salzsäure treten außer bei dem verwendeten Nonylphenolpolyethoxylatgemisch bei allen untersuchten Substanzen bei pH-Werten größer pH 10 unterschiedlich hohe Rücklösungen auf. Während bei Nonylphenol bei einen pH-Wert über 12 nahezu die gesamte eingesetzte Menge wieder in gelöster Form vorliegt, beträgt die Rücklösung bei Bisphenol-A und den Steroidhormonen zwischen 40 % und 50 % (vergleiche ARCEM, 2003c).

Die bei der pH-Anhebung durch die Verwendung von Kalk entstehenden Fällprodukte können ein zusätzliches Adsorptionspotential beinhalten, welches die zu erwartenden Rücklösungen ausgleicht. Um diese Möglichkeit zu berücksichtigen wurde in einem weiteren Versuch Kalkmilch zur Einstellung des pH-Wertes eingesetzt. Bei diesem Versuch wurden Bisphenol-A, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt.

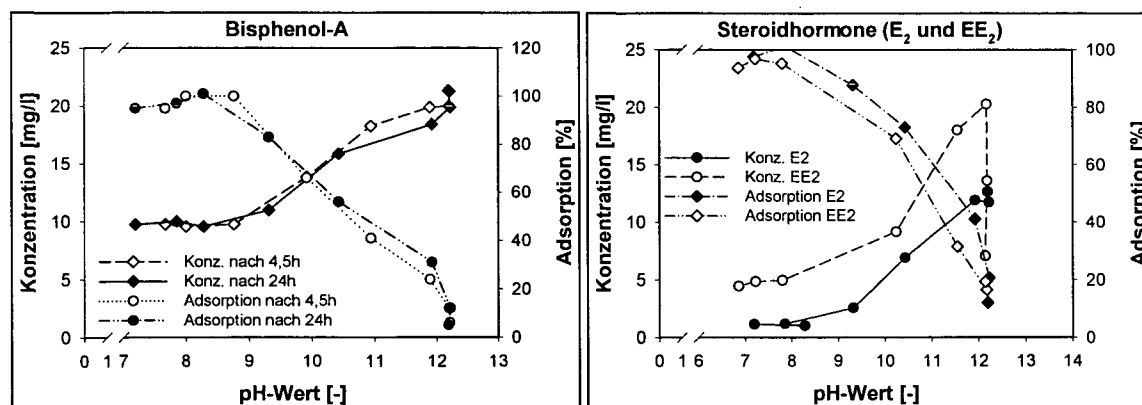


Abbildung 30: Konzentrationsverläufe und adsorbierte Stoffmenge in % der maximal adsorbierten Fracht in Abhängigkeit vom pH-Wert (Versuch mit Kalkmilch)

Analog zu den Versuchen mit Natronlauge wird auch bei der Verwendung von Kalkmilch zur Anhebung des pH-Wertes eine Rücklösung der untersuchten Substanzen bei pH-Werten über 10 beobachtet. Bei pH-Werten über pH 12 geht die an den Schlamm gebundene Fracht auf 10 % bis 20 % des Ausgangswertes zurück. Eine Adsorption an die ausfallenden Kalkflocken ist aus diesen Ergebnissen nicht abzuleiten.

Aus den Messungen kann eine Näherung für den pK_a -Wert bestimmt werden. Dieser Wert bezeichnet den negativ dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstanten einer Substanz. Der pK_a -Wert beschreibt jenen pH-Bereich, in welchem 50 % eines Stoffes in dissoziierter und 50 % in nicht dissoziierter Form vorliegen.

Bei den folgenden Ausführungen ist zu berücksichtigen, dass nur die gelöste Konzentration gemessen und die Annahme getroffen wurde, dass die Differenz zwischen Ausgangskonzentration und Messwert an den Schlamm gebunden ist. Weiters wurde angenommen, dass die Verteilung zwischen gelöster und adsorbierter Stoffmenge der Dissoziationsverteilung bei einem bestimmten pH-Wert entspricht. Anhand von Nullproben wurde der Einfluss der Versuchsanordnung überprüft.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten. Für Bisphenol-A werden in der Literatur pK_a -Werte von 9,59, 10,2 und 11,3 angegeben (Staples et al., 1998). Aus den beschriebenen Versuchen wird ein Näherungswert von 10,3 ermittelt. Für Nonylphenol geben Leisewitz und Schwarz (1997) einen pK_a -Wert von 4,53 an, wobei angemerkt ist, dass der pK_a von Phenol bei 9,9 liegt und jener für Nonylphenol aufgrund der Alkylketten (weniger sauer) höher sein müsste. Diese theoretische Überlegung würde durch die Versuchsergebnisse bestätigt, welche für Nonylphenol auf einen pK_a -Wert zwischen 10 und 12 hinweisen.

Bei den untersuchten Steroidhormonen ergaben die Auswertungen Näherungswerte für den pK_a -Wert im Bereich von 10,4 für 17β -Östradiol und von rund 10,7 für 17α -Ethinylöstradiol (siehe Abbildung 31). Hurwitz und Liu (1977) bestimmten Dissoziationskonstante für Östrogene mittels photometrischer Titration. Die Autoren geben für E_2 einen pK_a -Wert von $10,46 \pm 0,03$ und für EE_2 einen pK_a -Wert von $10,40 \pm 0,01$ an. Die beschriebenen Versuche ergeben Werte in einer vergleichbaren Größe.

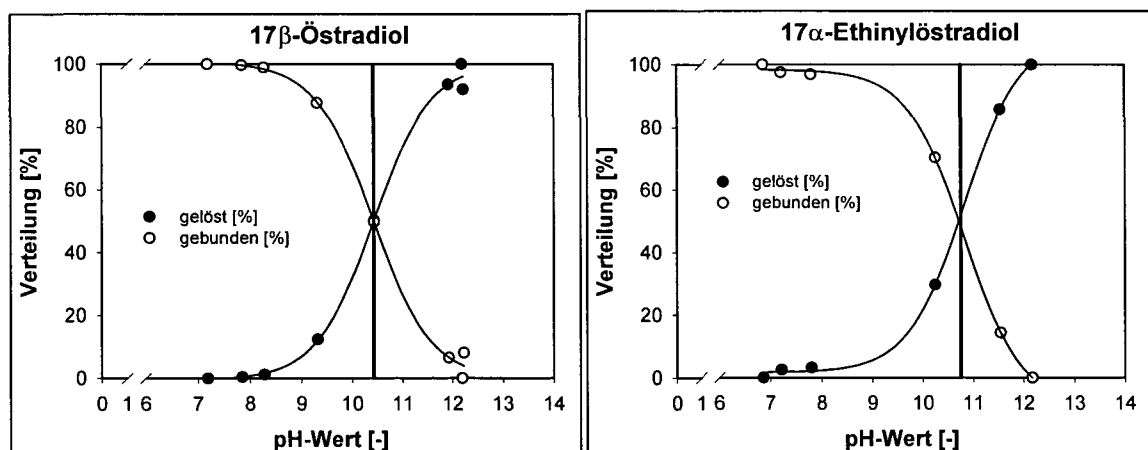


Abbildung 31: Verteilung zwischen gelöster und gebundener Form für 17β -Östradiol und 17α -Ethinylöstradiol

Östron wurde bei den beschriebenen Versuchen nicht untersucht. Schäfer et al. (2003) geben für diese Substanz einen pK_a -Wert von rund 10,4 an. Dieser Wert liegt in derselben Größenordnung wie die Werte für E_2 und EE_2 . Es ist anzunehmen, dass bei pH-Werten größer pH 11 auch eine Rücklösung von Östron auftritt.

4.4.2 Abbau

4.4.2.1 Zehrversuche (Bestimmung von k -Werten)

Bisphenol-A

Für Bisphenol-A wurden Versuche mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen durchgeführt. Der untersuchte Konzentrationsbereich reicht von wenigen Mikrogramm pro Liter bis zu Konzentrationen von 50 mg/l Bisphenol-A. Da entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.4.5 im oberen Konzentrationsbereich nicht von einer Kinetik erster Ordnung ausgegangen werden kann, wurden diese Versuche nach Gl. 2-8 (Kinetik nullter Ordnung) ausgewertet. Mit dieser Auswertung kann auch die in Kapitel 2.4.5 getroffene Annahme bezüglich K_{MM} überprüft werden. Die Ergebnisse der Versuche im hohen Konzentrationsbereich sind in Tabelle 26 und Abbildung 32 dargestellt.

Tabelle 26: Auswertung der Zehrversuche im hohen Konzentrationsbereich

	K_{MM} [mg.l ⁻¹]	v_{max} [mg.l ⁻¹ .h ⁻¹]	v_{max}/K_{MM} [d ⁻¹]	r
Bisphenol-A	35	1,65	1,13	0,97

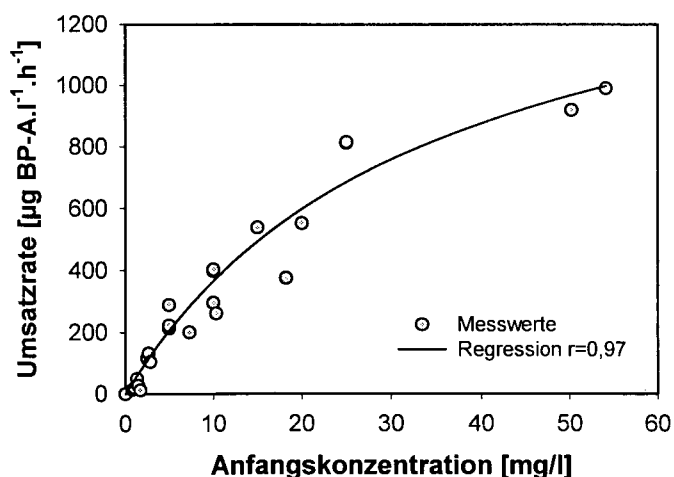


Abbildung 32: Stoffumsatzraten für Bisphenol-A in Abhängigkeit der jeweiligen Ausgangskonzentration

Aus dieser Auswertung wird geschlossen, dass die Halbsättigungskonstante im Bereich von Milligramm pro Liter liegt. Demnach ist die in Kapitel 2.4.5 getroffene Annahme für die Beschreibung des Abbaues als Kosubstrat mittels einer Kinetik erster Ordnung für Bisphenol-A als gerechtfertigt anzusehen. Die im Abwasser gemessenen Konzentrationen liegen um zumindest drei Zehnerpotenzen unterhalb des ermittelten Wertes. Die Ergebnisse der Versuche im unteren Konzentrationsbereich sind in der folgenden Abbildung 33 dargestellt und in Tabelle 27 zusammengefasst.

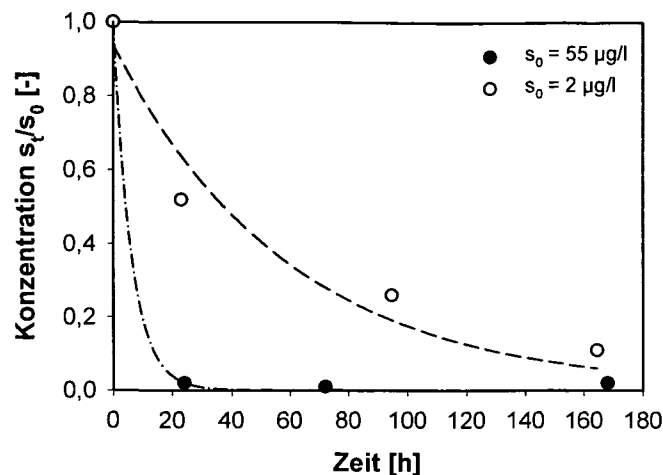


Abbildung 33: Konzentrationsverlauf von Bisphenol-A in Abhängigkeit von der Belüftungszeit

Tabelle 27: Auswertung der Zehrversuche mit unterschiedlichen Bisphenol-A Anfangskonzentrationen

Bisphenol-A	k_{app} [d ⁻¹]	X_{OM} [g oTS.l ⁻¹]	K_{OM} [l.kg oTS ⁻¹]	k_{bio} [l.g oTS ⁻¹ .d ⁻¹]	t_{50} [d]
$c_0=55 \mu\text{g/l}$	3,90	3,0	10.000	10,25	0,18
$c_0=2 \mu\text{g/l}$	0,40	2,5	10.000	4,16	1,7

Die Ergebnisse der zwei Versuche variieren sehr stark. Vor allem der Versuch mit einer Anfangskonzentration von 55 µg/l ist nur bedingt auswertbar. Der berechnete Wert für k_{app} ist durch den Messwert nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bestimmt, weil dieser bereits im Bereich der Nachweisgrenze liegt. Zudem liegt die Anfangskonzentration von $c_0=55 \mu\text{g/l}$ innerhalb des in Abbildung 9 ausgewiesenen Schwankungsbereiches. In diesem Bereich ist eine Überlagerung zu erwarten und eine Anpassung des Konzentrationsverlaufes mittels einer Kinetik erster Ordnung nur bedingt zulässig. Der eingegrenzte Bereich weist jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem Näherungswert von $k_{app}=1,13$ (siehe Tabelle 16) auf. Aufgrund der Datenunsicherheit des Versuches mit der Anfangskonzentration von $c_0=55 \mu\text{g/l}$ kann der Schwankungsbereich für k_{app} auf den Bereich zwischen 0,40 d⁻¹ und 1,13 d⁻¹ eingegrenzt werden.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass Bisphenol-A biologisch gut abgebaut wird. Bei beiden Versuchen wurden Entfernungsraten von über 85 % erreicht. Ähnliche Ergebnisse mit Entfernungsraten zwischen 75 % und über 95 % sind in verschiedenen Studien dokumentiert. Staples et al. (1998) und ERA-BPA (2002) geben eine Übersicht über diese Arbeiten. Nach Leisewitz und Schwarz (1997) liegt die Halbwertszeit für Bisphenol-A unter 4 Tagen. Die in Tabelle 27 angegebenen Werte liegen in diesem Bereich.

Der aerobe Abbau von Bisphenol-A ist schematisch in Abbildung 34 dargestellt.

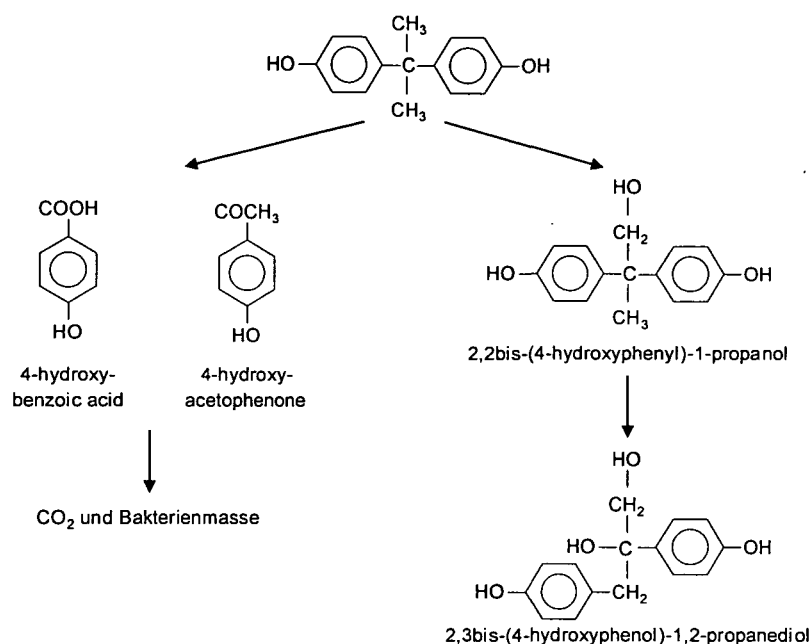


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Abbaues von Bisphenol-A (nach Lobos et al., 1992; ERA-BPA, 2002)

Lobos et al. (1992) haben aus Klärschlamm einen Gram-negativen Bakterienstamm isoliert, der in der Lage ist, Bisphenol-A als alleinige Kohlenstoffquelle zu nutzen. Bei den Versuchen wurden jedoch sehr hohe Bisphenol-A Konzentrationen eingesetzt (Sättigung). Die Autoren geben an, dass rund 20 % des Kohlenstoffs für das Zellwachstum verwertet, rund 20 % in verschiedene organische Verbindungen eingebaut und ca. 60 % zu CO₂ umgesetzt wurden. Der Abbau erfolgte dabei über zwei Abbaupfade. Der Hauptabbaupfad führte über zwei Metaboliten (4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxyacetophenon) zu einer Mineralisierung. Beim sekundären Abbaupfad werden hauptsächlich zwei Metaboliten angereichert.

Nach Staples et al. (1998) geben verschiedene Autoren an, dass nach einer Adaptierungsphase höhere Entfernungen erreicht werden konnten, als ohne eine derartige Anpassungsphase. Um diese Beobachtung nachzuvollziehen, wurden mehrere Versuche durchgeführt. Bei einem Versuchsansatz wurde auf eine bestimmte Konzentration aufgestockt, der Konzentrationsabfall bestimmt und daraus eine Umsatzrate berechnet. Im zweiten Versuchsansatz wurde mehrmals die gleiche Konzentration zugegeben und erst nach mehrmaliger Zugabe der Konzentrationsabfall gemessen und die Umsatzrate bestimmt.

Diese Versuche wurden nur im überhöhten Konzentrationsbereich durchgeführt und die Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt. In der Darstellung (Abbildung 35) entspricht die untere Begrenzung den zuvor beschriebenen und in Tabelle 26 zusammengefassten Ergebnissen. Für die Darstellung des oberen Grenzbereiches wurden die Messwerte ebenfalls mit einer Sättigungsfunktion mittels nichtlinearer Regression angenähert.

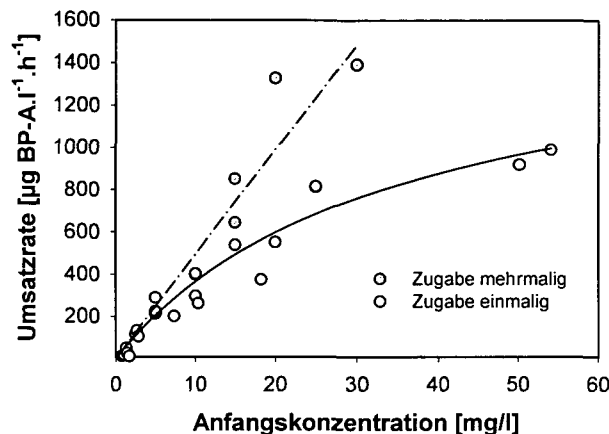


Abbildung 35: Umsatzraten r_{bio} [$\mu\text{g BP-A.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$] für Bisphenol-A mit einmaliger bzw. mehrmaliger Stoffzugabe

Die Ergebnisse bestätigen, dass die kontinuierliche Aufbringung höherer Belastungen eine Adaptierung der Biomasse an das Substrat bewirkt und höhere Umsatzraten erreicht werden können. Bei den eingesetzten Konzentrationen ist überdies davon auszugehen, dass Bisphenol-A als Primärs substrat abgebaut wird. Der von den zwei Kurven in Abbildung 35 begrenzte Bereich kann als Schwankungsbereich der für Bisphenol-A erreichbaren Umsatzraten interpretiert werden.

Zur Abschätzung des Einflusses verschiedener alternativer Kohlenstoffquellen wurde die zu untersuchende Testsubstanz in unterschiedlichen Medien (Ethanol, synthetisches Abwasser, Kläranlagenablauf) gelöst. Es konnte kein Unterschied zwischen den einzelnen Testansätzen beobachtet werden.

Nonylphenol und Nonylphenolethoxylate

Bei den Versuchen mit Alkylphenolethoxylaten wurde mit dem in Abbildung 19 charakterisierten Gemisch gearbeitet. Der Konzentrationsverlauf der gemessenen Fraktionen in nmol/l ist in Abbildung 36 dargestellt. Aufgrund der verschiedenen Interaktionen ist bei den Alkylphenolethoxylaten keine Einzelsubstanzbetrachtung möglich. Es ist auch keine Angabe von Umsatzraten möglich.

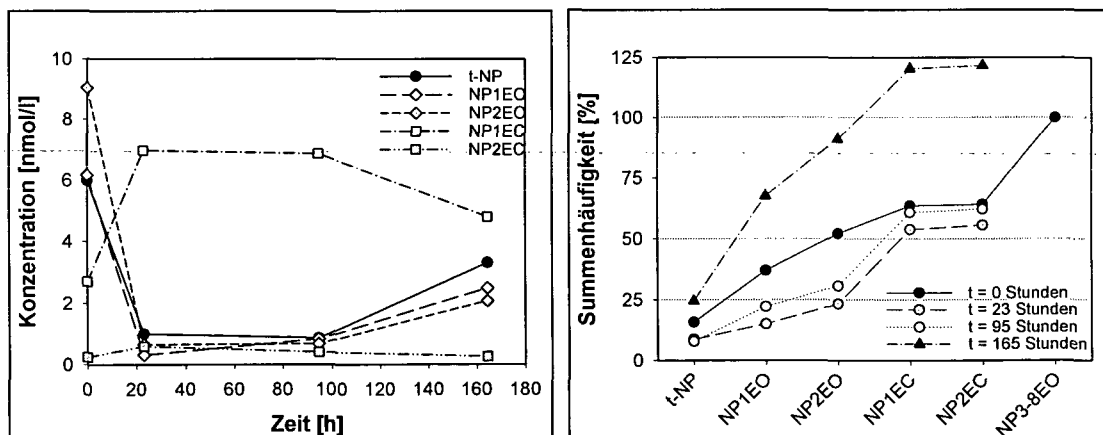


Abbildung 36: Verlauf der gelösten Konzentrationen [nmol/l] und Summenhäufigkeitsverteilung (gelöst und adsorbiert) [%] bezogen auf den Zeitpunkt $t=0$ h von Nonylphenol (NP), Nonylphenolmono- (NP_1EO) und -diethoxylat (NP_2EO), sowie Nonylphenoxyethoxymono- (NP_1EC) und -diacetat (NP_2EC), während eines einwöchigen Zehrversuches

Anhand der Ergebnisse kann der in Abbildung 11 schematisch dargestellte Abbau von Alkylphenolpolyethoxylaten nachvollzogen werden. Innerhalb der ersten 24 Stunden ist bei NP und NP_{1,2}EO eine deutliche Abnahme zu beobachten. Diese Abnahme ist einerseits auf eine Adsorption an den Schlamm und andererseits auf einen Umbau zu NP₁EC zurückzuführen. Dementsprechend steigen die Konzentrationen an Nonylphenolmonocarboxylat stark an. Die Nonylphenolmenge nimmt in diesem rein aeroben System aufgrund eines Abbaues um rund 10 % ab. Bestimmt wurde diese Abnahme durch eine Bilanzierung auf Mol-Basis. Die Berücksichtigung der Adsorption erfolgte über die in Tabelle 25 angegebenen K_{OM}-Werte. Diese Abnahme entspricht der Gesamtreaktion der untersuchten Verbindungen im System. Dieses Ergebnis folgt den theoretischen Überlegungen, nach denen NP₁EC angereichert und NP unter aeroben Bedingungen abgebaut wird.

Nach mehreren Tagen (t=95 h) sinkt die NP-Konzentration nur mehr geringfügig. Die Summenkurve wird parallel nach oben verschoben. Diese Verschiebung ist durch Umschichtungen innerhalb der Ethoxylatreihen zu erklären. So kommt es über eine Ether-Spaltung zu einer Verkürzung der Ethoxylat-Seitenketten, wobei vor allem NP₁EO gebildet wird.

Eine weitere Probe wurde nach einem Zeitraum von einer Woche (t=165 h) gezogen. Es ist ein deutlicher Anstieg sowohl von Nonylphenol, als auch der Nonylphenolethoxylate festzustellen. In Anbetracht der Zusammensetzung des bei den Versuchen eingesetzten technischen Gemisches (siehe Abbildung 19), welches zu rund 70 % aus NP_nEO mit n>2 besteht, sind die gemessenen Werte durchaus plausibel. Es wäre jedoch ein kontinuierlicher Verlauf zu erwarten.

Die NP Konzentration in der letzten Probe (t=165 h) ist gegenüber den vorhergehenden stark überhöht. Zu erklären ist dieser Anstieg nur dadurch, dass im an den Behälterwänden haftenden Biofilm anaerobe Zonen bestehen, in welchen der Abbau von Ethoxylat bzw. Carboxylat zu NP erfolgen kann. Eine Bestätigung dieser Erklärungsmöglichkeit bietet die gleichzeitig zu beobachtende Abnahme der NP₁EC-Konzentration. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die gemessene NP Konzentration einzig auf einen derartigen anaeroben Umbau zurückgeführt werden kann. Ein Teil des beobachteten Konzentrationsanstieges ist durch Rücklösungen, bedingt durch den Zerfall der Mikroorganismen zu erklären. Mit dem gemessenen Verhältnis von oTS zu TS (oTS/TS), welches sich während des Versuches nicht verändert hat, kann diese Möglichkeit nicht bestätigt werden. Auch bei einer Überlagerung der zwei Prozesse kann der hohe Messwert für Nonylphenol nicht erklärt werden.

Östrogene (17β-Östradiol und 17α-Ethinylöstradiol)

Beim 17β-Östradiol wurde beobachtet, dass diese Substanz sofort bei Kontakt mit Belebtschlamm zu Östron umgesetzt wird und in den Proben nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Zugabemengen (200 ng/l-5 mg/l) durchgeführt. Nach Kontaktzeiten von 1-5 Stunden konnten nur mehr 5-10 % der eingesetzten Menge in der Lösung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Zehrversuche mit 17β-Östradiol sind in Abbildung 37 dargestellt. Wie schon in Kapitel 4.1.2 beschrieben, haben Ternes et al. (1999b) bei ihren Versuchen mit

Belebtschlamm ein ähnliches Ergebnis erzielt. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 37 veranschaulicht.

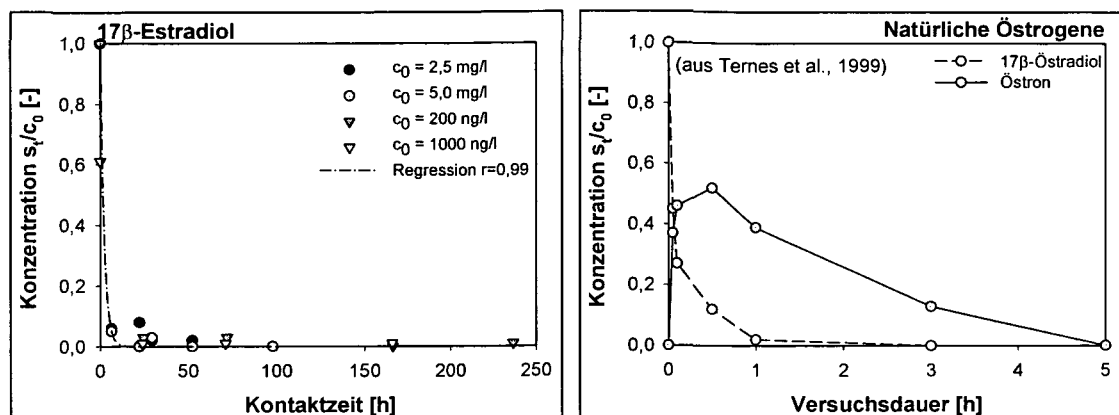


Abbildung 37: Konzentrationsverlauf von 17β-Östradiol und 17α-Ethinylöstradiol bezogen auf die jeweilige Anfangskonzentration und in Abhängigkeit von der Belüftungszeit

Nach einer Kontaktzeit von 1-3 Stunden ist das nicht konjugierte 17β-Östradiol zu 95 % verschwunden, wohingegen die Konzentration an Östron bezogen auf die E_2 Ausgangskonzentration um 95 % zunahm. Auch Filipov et al. (2002) berichten, dass 17β-Östradiol innerhalb von 3 Stunden vollständig zu Östron oxidiert wird. Nach der Zunahme der Östronkonzentration während der ersten Versuchsstunden, nimmt die Konzentration anschließend kontinuierlich ab. Nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit ist Östron weder in der flüssigen noch an der festen Phase nachweisbar. Diese Ergebnisse decken sich mit jenen von Ternes et al. (1999b).

Filipov et al. (2002) bestimmten in Batchversuchen für E_2 Umsatzraten von $571 \mu\text{g} \cdot \text{gTS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, bei einem Trockensubstanz-Gehalt (TS) von 3 g/l und einer Sauerstoffkonzentration von rund 5 mg O_2 /l. Bei geringen O_2 -Konzentrationen (rund 0,1 mg O_2 /l) wurde mit $384 \mu\text{g} \cdot \text{gTS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ eine deutlich niedrigere Umsatzrate bestimmt. Aus den in Abbildung 37 beschriebenen Versuchen wurde ein Wert von $0,46 \text{ h}^{-1}$ für k_{app} errechnet. Dieser Wert beruht auf Auswertungen der Versuche im niedrigen Konzentrationsbereich, weil analog zum Bisphenol-A im hohen Konzentrationsbereich zudem von einem Primärabbau auszugehen ist. Das Ergebnis stimmt gut mit jenen von Filipov et al. (2002) überein. Wird mit einer TS von 3 g/l und der Anfangskonzentration von 2.500 $\mu\text{g}/\text{l}$ gerechnet (entspricht den Versuchsbedingungen von Filipov et al.), so ergibt sich eine Rate von $386,5 \mu\text{g} \cdot \text{gTS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Bei der Interpretation der Ergebnisse für 17β-Östradiol ist zu beachten, dass voraussichtlich nicht nur biologische Vorgänge für die beobachtete Konzentrationsabnahme verantwortlich sind. Auch durch reine Oxidation kann eine Umsetzung zu Östron erfolgen. Dies wird dadurch bestätigt, dass auch in einem mit 17β-Östradiol aufgestockten Standard (Leitungswasser), erhebliche Östronkonzentrationen festgestellt wurden.

Da Östron nur bei einem Versuch bestimmt wurde, können aus den vorliegenden Daten keine Aussagen über den Östronabbau und die Geschwindigkeit dieses Abbaues gemacht werden. Aus diesem Grund wird hierfür auf Literaturdaten zurückgegriffen. Filipov et al. (2002) geben für den Östronabbau Umsatzraten von $>12 \mu\text{g} \cdot \text{gTS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ an. Diese Rate liegt deutlich unterhalb der Umsatzgeschwindigkeit für 17β-Östradiol und

stellt bei der Entfernung der natürlichen Östrogene den limitierenden Schritt dar. Dies erklärt auch, warum in Abläufen von Abwasserreinigungsanlagen häufig Östron nachgewiesen wird, jedoch nur selten 17 β -Östradiol.

Der Abbau von 17 α -Ethinylöstradiol verläuft langsamer als jener von E₂. Aus den in Abbildung 38 dargestellten Versuchen im unteren Konzentrationsbereich wurde für EE₂ eine Umsatzgeschwindigkeit von $k_{app}=3,4 \text{ d}^{-1}$ berechnet. Da der Versuch mit einer Anfangskonzentration von 500 ng/l nicht auswertbar war, beruht der angegebene Wert auf einem einzigen Versuch mit einer Anfangskonzentration von $c_0=100 \text{ ng/l}$ (vergleiche Tabelle 29).

Im hohen Konzentrationsbereich erfolgte die Auswertung wie beim Bisphenol-A nach Gl. 2-8. In dieser Auswertung wurden zusätzlich zu den eigenen Messungen, die Ergebnisse von Filipov et al. (2002) berücksichtigt, wobei eine gute Übereinstimmung festzustellen ist.

Die Auswertung der Zehrversuche im hohen Konzentrationsbereich ist in Tabelle 28 zusammengefasst.

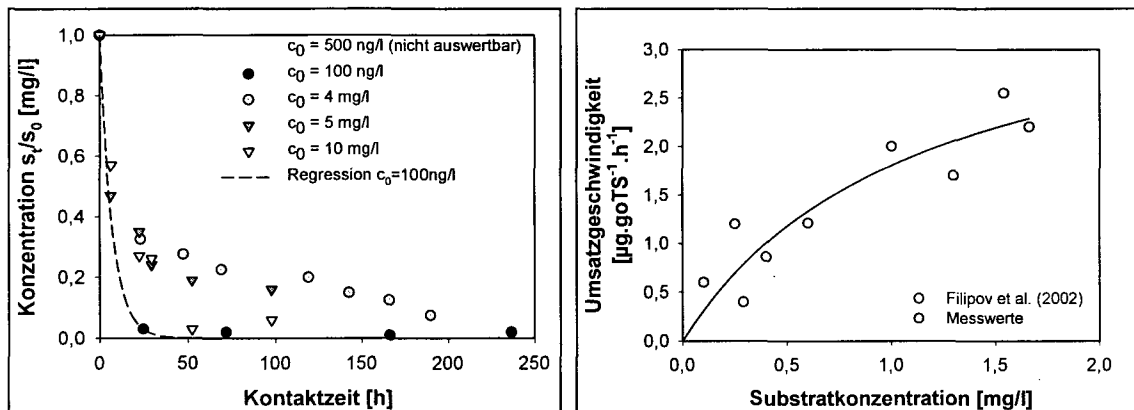


Abbildung 38: Zusammenhang zwischen Substratkonzentration und Umsatzgeschwindigkeit für 17 α -Ethinylöstradiol

Tabelle 28: Auswertung der Zehrversuche im hohen Konzentrationsbereich

	$K_{MM} [\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$	$v_{max} [\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}]$	$v_{max}/K_{MM} [\text{d}^{-1}]$	r
17 α -Ethinylöstradiol-	500	2,82	0,14	0,99

Auch bei 17 α -Ethinylöstradiol liegt die aus den Zehrversuchen abgeschätzte Halbsättigungskonstante um mehrere Zehnerpotenzen über den im Abwasser vorkommenden Konzentrationen. Insofern wird auch für EE₂ festgestellt, dass die in Kapitel 2.4.5 getroffene Annahme ($K_{MM} \gg c$) eingehalten ist und der Abbau im niedrigen Konzentrationsbereich durch eine Kinetik erster Ordnung angenähert werden kann.

Im Vergleich zu dem in Tabelle 28 angegebenen Wert für k_{app} , wird bei dem auswertbaren Zehrversuch ein erheblich höherer Wert bestimmt. Eine plausible Erklärung für diesen großen Schwankungsbereich kann nicht gegeben werden. Ein Teil dieses Schwankungsbereiches ist sicherlich analytisch bedingt, eine Eingrenzung aufgrund der beschränkten Datenlage (Einfachbestimmung) jedoch nicht möglich. Der berechnete und in Tabelle 29 angegebene Wert, weist jedoch eine gute

Übereinstimmung mit Ergebnissen von Joss et al. (2003) auf, die biomassespezifische Umsatzraten für 17 α -Ethinylöstradiol von 5-10 l.g TS⁻¹.d⁻¹ bestimmten. Dieser Wert ist auf die Trockensubstanz bezogen. Wird von einem Biomassegehalt von rund 60 % (oTS/TS=0,6) ausgegangen, so ergibt sich ein Schwankungsbereich für k_{bio} von 3-6 l.g oTS⁻¹.d⁻¹.

Die Ergebnisse der Abbauprobe für die Östrogene sind in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Zusammenfassung der aeroben Batchversuche für 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol

Substanz	k_{app} [d ⁻¹]	X_{OM} [g oTS.l ⁻¹]	K_{OM} [l.kg oTS ⁻¹]	k_{bio} [l.g oTS ⁻¹ .d ⁻¹]	t_{50} [d]
17 β -Östradiol	11,04	3,0	1040	15,16	0,06
17 α -Ethinylöstradiol	3,4	3,0	1070	3,6	0,20

Arzneimittelwirkstoffe

Die ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe wurden auf eine Konzentration aufgestockt, welcher im Vergleich zu durchschnittlichen Kläranlagenzuläufen in etwa doppelt so hoch ist. Über einen Zeitraum von ungefähr zehn Tagen wurden an verschiedenen Zeitpunkten die Konzentrationen in der flüssigen Phase des Testansatzes bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt.

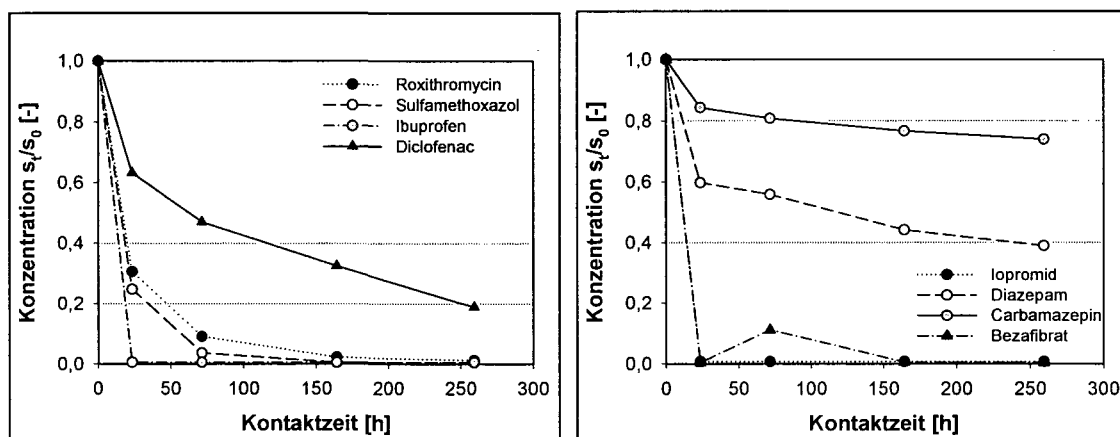


Abbildung 39: Verlauf der gelösten Konzentrationen der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe bezogen auf die jeweilige Anfangskonzentration über den Versuchszeitraum

Ibuprofen, Bezafibrat und Iopromid wurden bereits nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden in der Wasserphase nicht mehr nachgewiesen. Die Antibiotika Roxithromycin und Sulfamethoxazol werden ebenfalls gut abgebaut. Nach einer Belüftungszeit von ca. 3 Tagen liegt die gemessene Konzentration unterhalb von 10 % der eingesetzten Ausgangskonzentration. Ein differenzierteres Bild ergibt sich für Diclofenac und Diazepam. Nach einer relativ starken Abnahme innerhalb der ersten 24 h sinkt die Konzentration nur mehr langsam, jedoch bei beiden Substanzen relativ konstant über die Zeit. Ähnliches gilt auch für Carbamazepin, jedoch in weitaus geringerem Ausmaß.

Die dargestellten Messergebnisse wurden nach Gl. 3-24 ausgewertet. Die bestimmten Werte für k_{app} sind jedoch nur als grobe Näherungswerte zu verstehen. Zum einen

wurde der Versuch nur einmal durchgeführt. Zum anderen ist bei jenen Substanzen die innerhalb von 24 Stunden nahezu vollständig abgebaut wurden, keine Aussage über den Kurvenverlauf innerhalb dieses Zeitraumes möglich. Der berechnete k_{app} -Wert wird somit vom zweiten Messwert bestimmt, der bereits gegen null tendiert. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass bereits zu einem früheren Zeitpunkt diese Konzentration erreicht wurde, woraus ein höherer Wert für k_{app} resultieren würde. Einen weiteren Problempunkt liefern die drei Substanzen die nur zu einem Teil bzw. überhaupt nicht abgebaut werden. Hier ist zwar mittels der Regressionsrechnung eine mathematische Bestimmung von k -Werten möglich, jedoch sind diese Werte nicht sonderlich aussagekräftig. Aufgrund der der Regression zugrunde liegenden Formel ist eine asymptotische Näherung der Werte an die Abszisse erforderlich. Während dies bei Diclofenac noch annähernd gegeben ist, ist bei Diazepam und Carbamazepin kein derartiger Trend zu erkennen. Vielmehr scheint sich die Konzentration auf einem bestimmten Niveau einzupendeln. Somit ist eine zuverlässige Berechnung von Umsatzgeschwindigkeiten aus diesem Versuch nur für die Antibiotika möglich. Die Ergebnisse der Berechnungen für die ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Zusammenfassung der Ergebnisse des aeroben Batchversuches für die ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe

Substanz	k_{app} [d^{-1}]	r [-]	X_{OM} [$g\ oTS.l^{-1}$]	K_{OM} [$l.kg\ oTS^{-1}$]	k_{bio} [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$]	t_{50} [d]
Roxithromycin	1,15	0,99	2,5	50*	0,52	0,6
Sulfamethoxazol	1,41	0,99	2,5	12	0,58	0,5
Ibuprofen	-	-	2,5	28	-	-
Diclofenac	0,18	0,95	2,5	95	0,09	4,0
Iopromid	5,13	0,99	2,5	67*	2,39	0,1
Diazepam	0,09	0,84	2,5	?	0,04	7,6
Carbamazepin	0,02	0,83	2,5	38	0,01	28,9
Bezafibrat	5,87	0,99	2,5	40	2,58	0,1

* Berechnet nach Gl. 3-7 aus den K_D -Werten aus Ternes (2002) unter Annahme von $f_{om}=0,60$

Mit Bezafibrat und Ibuprofen wurde der Versuch im hohen Konzentrationsbereich wiederholt. Diese Substanzen wurden ausgewählt, weil sie mit der alternativen HPLC-Methode analysiert werden können. Ein anderer Grund ist, dass bei diesen zwei Substanzen der zweite Messwert bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag und somit die Umsatzgeschwindigkeit unterschätzt wurde. In Abbildung 40 sind die Umsatzraten in Abhängigkeit der jeweiligen Anfangskonzentration für beide Substanzen dargestellt. Für Bezafibrat wird ein k_{app} von $28\ d^{-1}$ und bei einer oTS -Konzentration von $0,95\ g/l$ ein k_{bio} von $29,5\ l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$ berechnet. Die entsprechenden Werte für Ibuprofen belaufen sich auf $k_{app}=25\ d^{-1}$ und $k_{bio}=26,3\ l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$. Diese Werte liegen deutlich über den in Tabelle 30 angegebenen.

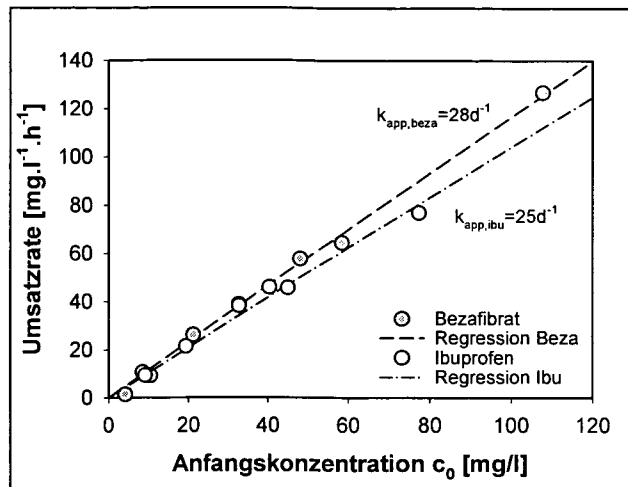


Abbildung 40: Umsatzraten [mg.l⁻¹.h⁻¹] für Bezafibrat und Ibuprofen in Abhängigkeit von der jeweiligen Anfangskonzentration c_0 [mg/l]

Für Iopromid war ein analoger Versuch nicht möglich, weil keine HPLC-Methode zur Bestimmung dieses Röntgenkontrastmittels zur Verfügung stand. Der beim beschriebenen Versuch bestimmte Wert erscheint jedoch relativ hoch. Aus ähnlichen Versuchen mit Belebtschlamm bestimmte Kalsch (1999) unter Annahme einer Abbaukinetik erster Ordnung eine Umsatzrate von rund 0,9 d⁻¹. Dieser Wert ist im Vergleich zum Angegebenen deutlich niedriger, weist jedoch auch darauf hin, dass Iopromid biologisch umgesetzt wird.

Bei den Antibiotika erscheint der Einsatz so hoher Konzentrationen als nicht sinnvoll. In diesem Konzentrationsbereich ist von einer Hemmung der Biozönose auszugehen, wodurch eine Unterschätzung der tatsächlichen Umsatzraten erfolgen würde.

Mittels eines entsprechenden Versuches wurde abgeschätzt, ab welchen Konzentrationen mit einer Hemmung durch die ausgewählten Antibiotika zu rechnen ist. Dazu wurden zu Belebtschlammproben unterschiedliche Konzentrationen an Antibiotika zugegeben und nach einer bestimmten Zeit erfolgte ein Vergleich mit einem Referenzansatz ohne Antibiotikazugabe. Die Beurteilung erfolgte über eine Aktivitätsmessung (Atmungsmessung). Die angegebenen Antibiotikakonzentrationen beziehen sich auf die Summe von Sulfamethoxazol und Roxithromycin, wobei diese zu gleichen Teilen zugegeben wurden (Verhältnis 1:1).

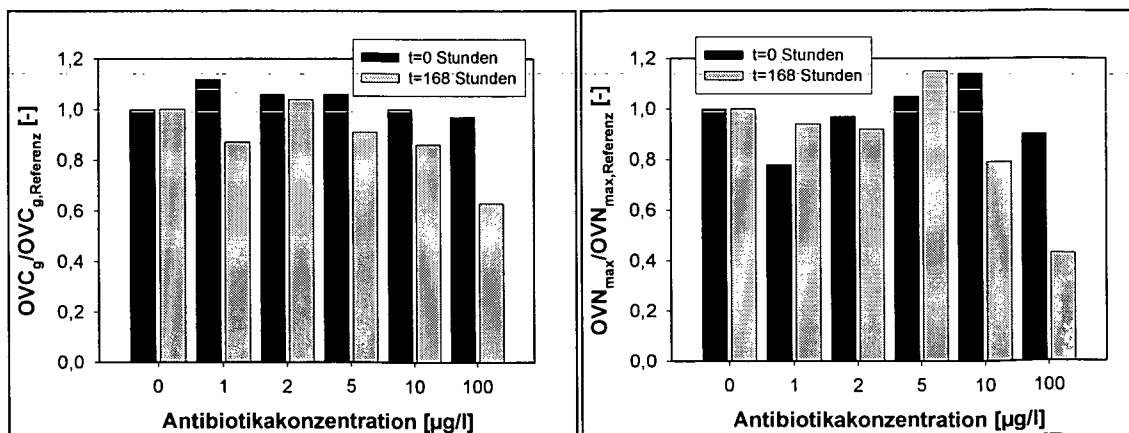


Abbildung 41: Abschätzung einer antibiotikabedingten Hemmung in Abhängigkeit der eingesetzten Antibiotikakonzentration (Referenzprobe mit Antibiotikakonzentration gleich null)

Während der Dauer des Versuches wurde täglich Substrat in Form synthetischen Abwassers zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von rund einer Woche ist eine Reduktion sowohl in der Kohlenstoff- als auch in der Stickstoffatmung festzustellen. Bis zu Antibiotikakonzentrationen von 10 µg/l werden gegenüber dem Referenzansatz Aktivitätsvermindierungen kleiner 20 % gemessen. Aufgrund der versuchstechnisch bedingten Unsicherheiten, werden diese als nicht signifikant eingestuft. Bei einer Antibiotikakonzentration von 100 µg/l hingegen, beträgt die Hemmung rund 40 % für die Kohlenstoffatmung und rund 60 % für die Stickstoffatmung. Mit der HPLC-Methode sind erst Konzentrationen größer 1 mg/l mit entsprechender Genauigkeit nachzuweisen. Da bei Versuchen mit Belebtschlamm bei diesen Konzentrationen demnach von einer Hemmung auszugehen ist, werden derartige Versuche als nicht sinnvoll eingestuft.

4.4.2.2 Durchlaufversuche Versuchsanlagen (Abhängigkeit von Schlammalter)

Die Durchlaufversuche wurden mit Laborkläranlagen durchgeführt, welche mit unterschiedlichen Schlammaltern betrieben wurden. Die Anlage mit einem Schlammalter von einem Tag wurde ständig belüftet. Bei den anderen Anlagen wurde die Belüftung über die Zeit gesteuert, um neben einer Nitrifikation auch eine Denitrifikation zu erreichen. Beschickt wurden die Versuchsanlagen mit synthetischem Abwasser. Dieses synthetische Abwasser wurde entsprechend der in Tabelle 5 angegebenen Zusammensetzung täglich gemischt. Für die Versuche mit den Xenohormonen und den Östrogenen erfolgte eine Aufkonzentrierung auf das Doppelte. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um auch bei niedrigen Schlammaltern gut messbare Biomassekonzentrationen im Reaktor zu erreichen. Die in Tabelle 5 angegebene Zusammensetzung ist für einen Test mit hohem Schlammalter ($t_{RS}=25$ Tage) vorgesehen. Die zu untersuchenden Substanzen wurden in Ethanol gelöst und in den Zulauf zugegeben. Die Konzentration der Stammlösung wurde so gewählt, dass durch das Ethanol der CSB des Zulaufes um rund 300 mg/l angehoben wurde. Dies entspricht in etwa einer Zugabemenge von 0,15 ml Stammlösung auf einen Liter synthetischen Abwassers.

Xenohormone und Östrogene

Die gemessenen Zulaufkonzentrationen sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Angegeben sind Mittelwert, Median, Minimum und Maximum des jeweiligen Parameters

Tabelle 31: Zusammensetzung des Zulaufs der Versuchsanlagen (n=15)

Parameter	Mittelwert [mg/l]	Median [mg/l]	Minimum [mg/l]	Maximum [mg/l]
CSB	816,64	814,50	785,00	852,00
TOC	280,53	264,00	196,00	303,00
PO ₄ -P	11,09	11,00	9,93	12,20
P _{GES}	14,64	14,20	13,10	21,70
N _{GES}	86,69	89,50	46,60	97,50

Da immer mit derselben Zusammensetzung des synthetischen Abwassers und mit derselben Stammlösung gearbeitet wurde, wurde der Zulauf nur stichprobenmässig auf

die untersuchten Spurenstoffe analysiert. Die eingestellten Sollkonzentrationen und die tatsächlich gemessenen Werte sind in der folgenden Tabelle 32 dargestellt. Die Konzentrationen wurden basierend auf einer Monitoring Studie (ARCEM, 2003a) so gewählt, dass diese den durchschnittlich in Kläranlagenzuläufen gemessenen Konzentrationen entsprechen. Bei den Nonylphenolethoxylaten ist bei der Mischung ein Fehler beim Einwiegen passiert, sodass diese im Zulauf nicht nachgewiesen werden konnten. Dies hat jedoch den Vorteil, dass Nonylphenol als Einzelsubstanz auswertbar ist, weil eine Interaktion mit den Ethoxylaten ausgeschlossen werden kann. Für die Berechnung von Mittelwert bzw. Median wurden die jeweiligen Bestimmungsgrenzen eingesetzt, wenn kein Messwert angegeben wurde.

Tabelle 32: Sollkonzentrationen und gemessene Wert der zugegebenen Xenohormone (n=6) und Hormone (n=9)

Substanz	Soll [ng/l]	>BG	Mittelwert [ng/l]	Median [ng/l]	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]
Bisphenol-A (BPA)	2000	6	1895	1875	1710	2150
Nonylphenol (NP)	2000	6	1490	1440	1170	1930
17 β -Östradiol (E ₂)	75	9	57,0	64,0	1,6	107,0
17 α -Ethinylöstradiol (EE ₂)	25	6	28,4	23,5	n.n.	74,0
Östron (E ₁)	---	6	34,8	10	n.n.	126,0
Östriol (E ₃)	---	2	7,3	10	n.n.	13,2

Die Messwerte für Bisphenol-A weisen nur eine geringe Schwankungsbreite und eine gute Übereinstimmung mit den Sollwerten auf. Bei Nonylphenol sind sowohl die Variationen der Messwerte als auch die Abweichung vom Sollwert größer, jedoch innerhalb eines akzeptablen Bereiches. Die Messwerte der Östrogene variieren stärker und weisen eine deutliche Streuung auf. Bei 17 α -Ethinylöstradiol ist die Differenz zwischen Mittelwert und Median nur gering und die Messwerte liegen im Bereich der Sollkonzentration von 25 ng/l. Da immer mit der gleichen Ausgangslösung gearbeitet wurde, wurde für die Bilanzierung des EE₂ bei allen Versuchsanlagen mit einer mittleren Zulaufkonzentration von 28,4 ng/l (Mittelwert) gerechnet.

Auffällig ist, dass auch in den Zulaufproben eine Oxidation von 17 β -Östradiol zu Östron erfolgt. Von den natürlichen Steroidhormonen wurde nur E₂ zugegeben, jedoch wurde in fast allen Proben (6/9) auch Östron und in zwei Proben zudem Östriol festgestellt. Eine Behandlung und Bilanzierung des Einzelparameters E₂ ist demnach nicht möglich. Die natürlichen Steroidhormone wurden gemeinsam bilanziert, wozu die einzelnen Fraktionen mittels der Molargewichte in mol umgerechnet wurden. Die weitere Berechnung erfolgte auf Mol-Basis.

Zusätzlich zu den genannten Substanzen wurden auch die Metaboliten Östradiolsulfat, Östronsulfat und Östronglukuronid analysiert. Alle Messwerte liegen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Da diese Metaboliten im menschlichen Körper gebildet werden, bei den Versuchen jedoch mit Reinsubstanzen und synthetischem Abwasser gearbeitet wurde, bestätigt das Ergebnis die theoretischen Überlegungen.

Die Temperatur konnte bei den Versuchen nicht konstant gehalten werden. Um die Ergebnisse der einzelnen Versuchsanlagen miteinander zu vergleichen, wurde das so

genannte Vergleichsschlammalter bestimmt. Die Berechnung erfolgt aus dem in Tabelle 4 angegebenen Schlammalter und der gemessenen mittleren Temperatur im Reaktor unter Verwendung eines Korrekturfaktors. Dieser Temperaturfaktor entspricht jenem für die endogene Atmung der heterotrophen Bakterien und beträgt $f_p=1,072$ und beschreibt eine Aktivitätsverdoppelung bei einer Temperaturerhöhung von 10°C. Begründet wird die Wahl damit, dass die Überschussschlammproduktion im Wesentlichen vom Abbau der Kohlenstoffverbindungen abhängt und an das Schlammalter gekoppelt ist. Die Umrechnung eines bestimmten Schlammalters auf ein Referenzschlammalter bei einer bestimmten Referenztemperatur erfolgt nach Gl. 4-4.

$$\text{Gl. 4-4} \quad t_{TS,VG} = t_{TS,T} \cdot 1,072^{(T-T_{VG})}$$

Als Referenztemperatur wurden 20°C gewählt. Diese Wahl wird durch den Temperaturbereich während der Versuche begründet (siehe Tabelle 33). Da diese Temperatur bei der Bemessung kommunaler Kläranlagen irrelevant ist, sind die Ergebnisse der Großanlagen und der abschließende Vergleich der verschiedenen Ergebnisse in Anlehnung an die ATV-A131 (ATV-DVWK, 2000) auf 10°C bezogen.

Die über den Überschussschlammabzug eingestellten Schlammalter, die mittlere Temperatur im Reaktor während der Beprobung und die daraus errechneten Vergleichsschlammalter bezogen auf 20°C sind in Tabelle 33 angegeben.

Tabelle 33: Eingestellte Schlammalter (t_{TS}), mittlere Betriebstemperaturen T_{Reaktor} und errechnete Vergleichsschlammalter $t_{TS,VG}$ der verschiedenen Versuchsansätze

	t_{TS} [d]	T_{Reaktor} [°C]	$t_{TS,VG}$ [d]
V1	1	19,4	1
V2	5	20,1	5
V3	13	24,1	17
V4	26	24,3	35

Die Prüfung auf Plausibilität der gemessenen Parameter, sowie die Beschreibung der Stabilität und die Charakterisierung der untersuchten Systeme erfolgte durch Massenbilanzen (Nowak, 2000). In Abbildung 42 sind die Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und Kohlenstoff (CSB) dargestellt.

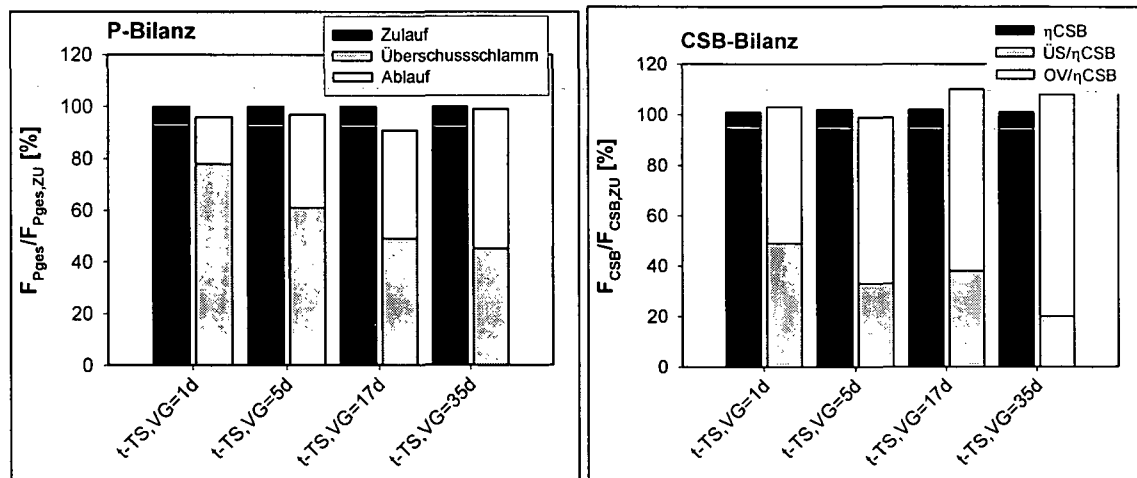


Abbildung 42: Darstellung der Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und CSB in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter (bezogen auf 20°C).

Die Abweichungen liegen innerhalb eines Bereiches von ± 10 Prozent. Darauf aufbauend wurden Massenbilanzen für die ausgewählten Spurenschadstoffe erstellt. Die Abschätzung der über den Überschussschlamm ausgetragenen Massenströme erfolgte nach Gl. 3-12 mit den in Tabelle 25 angegebenen spezifischen Adsorptionskennwerten. Bei Bisphenol-A wurde die Konzentrationsabhängigkeit dieses Parameters berücksichtigt. In Abhängigkeit von der jeweiligen Ablaufkonzentration wurde mit dem entsprechenden Wert gerechnet, der Abbildung 26 entnommen wurde. Bei den Laborversuchen ist keine Korrektur der spezifischen Adsorptionskoeffizienten erforderlich, weil die hydraulische Aufenthaltszeit in allen Systemen bei 24 Stunden oder darüber lag.

In der folgenden Abbildung 43 sind die Zu- und Ablaufkonzentrationen, sowie das Ergebnis der Bilanzierung für Bisphenol-A dargestellt.

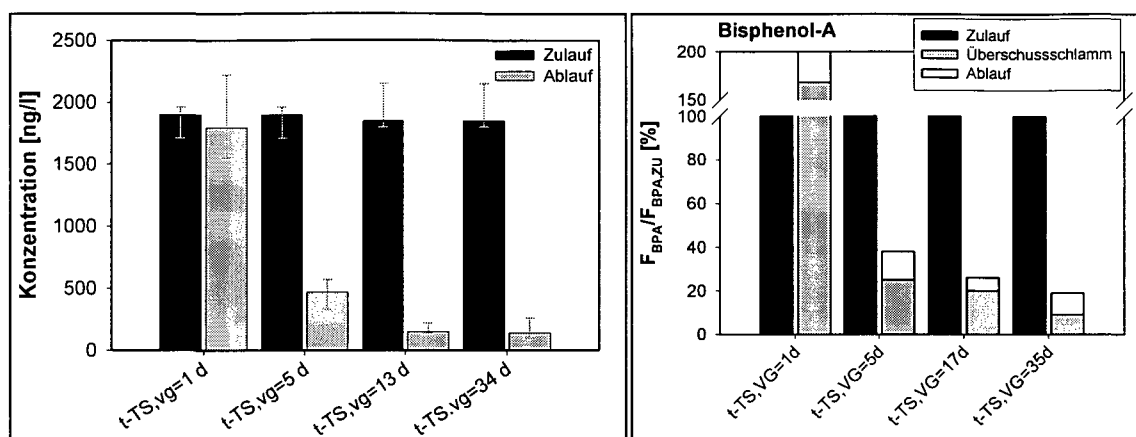


Abbildung 43: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mittelwert, Minimum und Maximum) und Ergebnis der Bilanzierung für Bisphenol-A

Bei der Versuchsanlage mit einem Vergleichsschlammalter von einem Tag konnte keine Veränderung zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentration festgestellt werden. Auf die Frachten bezogen liegen die Ablaufwerte deutlich über jenen des Zulaufes. Die TS-Konzentration im Reaktor ist bei diesem geringen Schlammalter sehr niedrig, während der Schwebstoffgehalt des Ablaufes sehr hoch ist. Obwohl die Proben filtriert wurden, wiesen sie weiterhin eine deutliche optische Trübung auf. Bisphenol-A ist eine jener Substanzen für welche Adsorptionsprozesse eine wichtige Rolle spielen. Aufgrund der feinen Dispergierung bewirkt die Filtration nur einen geringfügigen Schwebstoffrückhalt. Es ist nicht auszuschließen, dass bei der Probenaufbereitung und Anreicherung Rücklösungen auftreten die zu Mehrbefunden führen können. Diese Vermutung wird dadurch verstärkt, dass bei diesem Schlammalter auch bei den anderen Substanzen ein ähnliches Phänomen zu beobachten ist. Ein zu hoher Ablaufmesswert geht in mehrfacher Form in die Bilanzierung ein und führt zu einem ausgeprägten Fehler. So werden aus den gemessenen Ablaufkonzentrationen die gelöste Ablauffracht und die über den Überschussschlamm aus dem System abgezogene Fracht bestimmt. Vor allem bei gut adsorbierbaren Substanzen (hohe K_{OM} -Werte) erfolgt eine deutliche Überschätzung der aus dem System abgezogenen Frachten.

Wird davon ausgegangen, dass kein Abbau erfolgt und mit den gegebenen Wassermengen und TS-Frachten gerechnet, so wäre die Bilanz ausgeglichen, wenn der Ablaufwert ca. 1050 ng/l betragen würde. Dieser Wert entspricht in etwa der Hälfte des

Analysierten. Die gemessene Schwebstoffkonzentration im Ablauf lag im Mittel bei 125 mg/l. Unter Berücksichtigung des spezifischen Adsorptionskoeffizienten und in Abhängigkeit dieses Schwebstoffgehaltes kann aus Tabelle 10 der prozentuelle Anteil der adsorbierten Fraktion mit rund 30 % abgeschätzt werden. Wird der Mittelwert der Ablaufwerte (~ 1.800 ng/l) um diesen Faktor abgemindert, so beträgt die theoretische Ablaufkonzentration rund 1.260 ng/l. Dieser Wert ist geringfügig höher als der berechnete Wert. Unter Berücksichtigung der systembedingten Ungenauigkeiten erscheint die angegebene Begründung jedoch als plausibel, den hohen Bilanzfehler zu begründen.

Die zweite Versuchsanlage wurde mit einem Schlammalter von fünf Tagen betrieben. Bei dieser Einstellung wurden bereits über 60 % des zugeführten Bisphenols entfernt. Eine weitere Erhöhung des Vergleichsschlammalters auf 17 Tage und 35 Tage führte zu einer Verbesserung der Entfernung, wobei Entfernungsraten von 74 % bzw. 81 % erreicht wurden. Zwischen den Anlagen, welche mit Vergleichsschlammaltern gleich 17 bzw. 34 Tagen betrieben wurden, ist nur mehr eine geringfügige Verbesserung der Entfernungsleistung mit Erhöhung des Schlammalters festzustellen.

Die gemessenen Ablaufkonzentrationen nehmen mit zunehmendem Schlammalter ab und scheinen sich auf einen bestimmten Wert einzupendeln. Bei den höchsten im Labor untersuchten Schlammaltern lagen die Ablaufkonzentrationen bei 166 ng/l in V3 und 164 ng/l in V4.

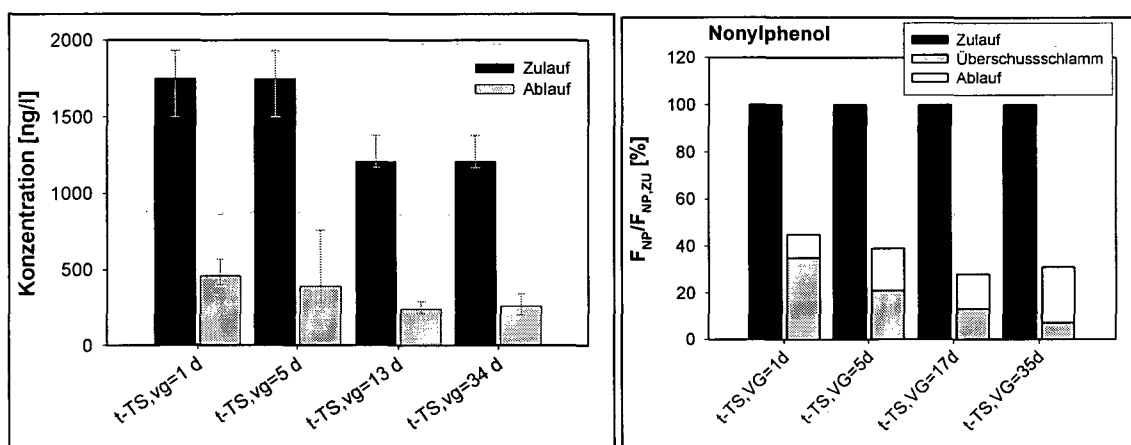


Abbildung 44: Zu- und Ablaufkonzentrationen (Mittelwert, Minimum und Maximum) und Ergebnis der Bilanzierung für Nonylphenol

In Abbildung 44 sind die Messergebnisse der Zu- und Ablaufkonzentrationen von Nonylphenol sowie die daraus ermittelten Frachten dargestellt. Die an die Schwebstoffe bzw. an die Trockensubstanz adsorbierte Fracht wurde über den Verteilungskoeffizienten K_{OM} abgeschätzt, der entsprechend den Ergebnissen der Adsorptionsversuche mit 2180 l/kg angesetzt wurde.

Bei allen vier Versuchsanlagen liegen die Ablaufkonzentrationen deutlich unterhalb der Zulaufkonzentrationen. Bei der Betrachtung der Frachten ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Schlammalter eine Verbesserung der Entfernungsleistung auftritt. Die Entfernung ist vor allem auf eine Verminderung der über den Überschussschlamm entfernten Fracht zurückzuführen. Bei einer Erhöhung des Schlammalters von 17 Tagen auf 35 Tage ist keine weitere Verbesserung in der Entfernung mehr festzustellen.

Wie beim Bisphenol-A ist auch beim Nonylphenol davon auszugehen, dass beim Schlammalter von einem Tage eine Überschätzung der Ablaufkonzentration stattfindet, und somit die tatsächliche Entfernung gegenüber der berechneten größer ist. Dabei ist der für die Berechnung verwendete Adsorptionskoeffizient von Bedeutung. Wie in Kapitel 4.4.1.2 variieren die in der Literatur angegebenen Werte sehr stark. Um den Einfluss des Verteilungskoeffizienten gut adsorbierbarer Stoffe auf die Bilanzierung zu veranschaulichen, wird die Berechnung mit verschiedenen Adsorptionskoeffizienten wiederholt. In Abbildung 45 sind die Ergebnisse dieses Vergleiches dargestellt. Einander gegenübergestellt werden die Bilanzierungsergebnisse für $K_D=0$ l/kg (keine Adsorption), $K_D=1.635$ l/kg (Ergebnis Adsorptionsversuche) und $K_D=10.000$ l/kg (Ahel et al., 1994).

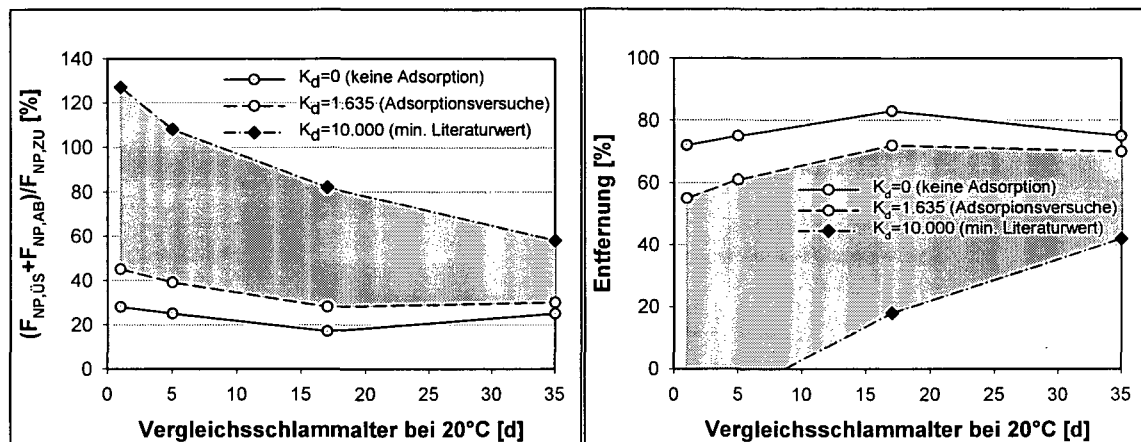


Abbildung 45: Einfluss des spezifischen Adsorptionskoeffizienten auf die Bilanzierung

Werden Adsorptionsprozesse vernachlässigt und wird nur mit den gelösten Konzentrationen gerechnet, beträgt die Entfernung zwischen 70 % und 80 %, wobei keine Abhängigkeit vom Schlammalter besteht. Der über den Überschussschlamm abgezogene Anteil variiert in Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten sehr stark. Der grau markierte Bereich in Abbildung 45 bezeichnet den Schwankungsbereich der errechneten Entfernung, wobei einerseits mit den Ergebnissen der Adsorptionsversuche und andererseits mit dem kleinsten Literaturwert für K_D gerechnet wurde.

Es ist festzustellen, dass mit zunehmendem Schlammalter die Entfernungskapazität zunimmt und der Schwankungsbereich kleiner wird. Diese Verringerung des Einflusses der Adsorption auf die Entfernung geht mit der Verringerung der spezifischen Überschussschlammproduktion bei höheren Schlammaltern einher.

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der Massenbilanzen für die natürlichen Östrogene und das synthetische Hormon 17α -Ethinylöstradiol dargestellt. Die Bilanzierung der natürlichen Östrogene erfolgte auf Mol-Basis.

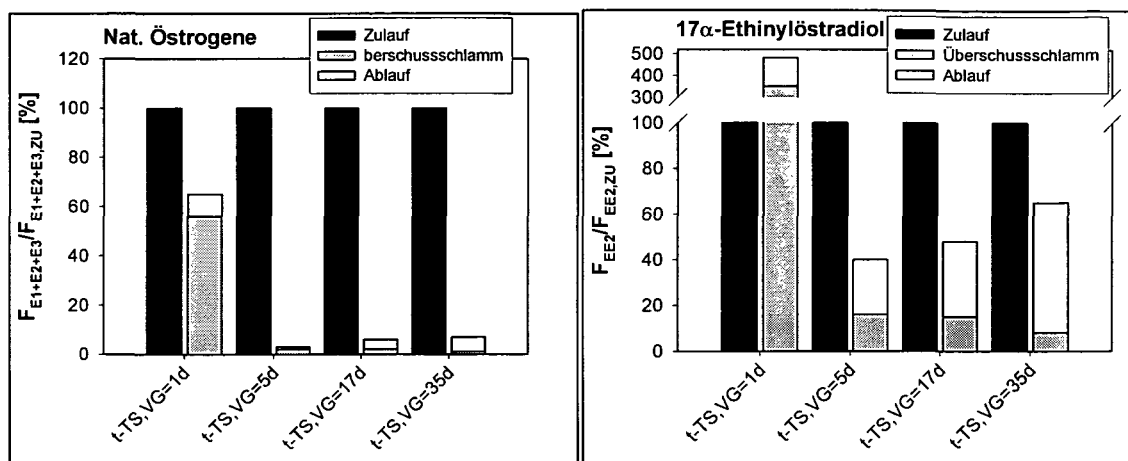


Abbildung 46: Ergebnisse der Massenbilanzen für die Summe der natürlichen Östrogene (17β-Östradiol, Östron und Östriol) und für 17α-Ethinylöstradiol

Bei einem Vergleichsschlammalter von rund einem Tag werden bei den natürlichen Steroidhormonen rund 35 % der zugeführten Fracht entfernt, während bei 17α-Ethinylöstradiol keine Entfernung erfolgt. Zudem ist bei EE₂ ein sehr hoher Bilanzfehler bei diesem Schlammalter festzustellen. Eine plausible Begründung hierfür wurde bei der Interpretation der Bisphenol-A Ergebnisse angeführt. Bei 17α-Ethinylöstradiol ist mit dieser Begründung jedoch nur ein Teil des Fehlers zu erklären.

Die Erhöhung des Schlammalters bewirkt sowohl bei den natürlichen Hormonen als auch beim synthetischen Hormon eine deutliche Verbesserung der Entfernung. Bei den natürlichen Steroidhormonen liegen die Ablaufwerte bei Schlammaltern größer 5 Tagen im Bereich der Nachweisgrenze. Vereinzelt werden geringe Östronkonzentrationen gemessen. Dies entspricht den zuvor angeführten theoretischen Angaben, wonach beim Abbau natürlicher Östrogene, der Östronabbau den limitierenden Schritt darstellt (vergleiche Kapitel 4.1.2).

Bei 17α-Ethinylöstradiol bewirkt die Erhöhung des Schlammalters auch eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit, jedoch erfolgt nur ein teilweiser Abbau. Bei den verschiedenen Versuchsanlagen werden Entfernungen zwischen 40 % und 60 % gemessen.

Dies spiegelt sich auch in den erreichten Restkonzentrationen wider (siehe Abbildung 47). Während die natürlichen Östrogene bei Vergleichsschlammaltern größer fünf Tagen nicht mehr nachweisbar waren, liegen die gemessenen EE₂-Ablaufkonzentrationen bei rund 30 % der Zulaufkonzentration. Eine Anhebung des Schlammalters von einem Tag auf rund 5 Tage bewirkt eine deutliche Verbesserung der Reinigungsleistung. Bei einer weiteren Erhöhung des Vergleichsschlammalters auf 17 Tage bzw. 35 Tage ist keine signifikante Verbesserung der Ablaufqualität festzustellen. In Abbildung 47 sind die Ablaufkonzentrationen relativ zu den jeweiligen Zulaufkonzentrationen dargestellt. Da die Zulaufkonzentration bei allen Versuchsansätzen gleich war, spiegeln die abgebildeten Restbelastungen den Verlauf der Ablaufkonzentrationen wider. Diese Werte liegen ab Vergleichsschlammaltern größer fünf Tagen in vergleichbarer Größe.

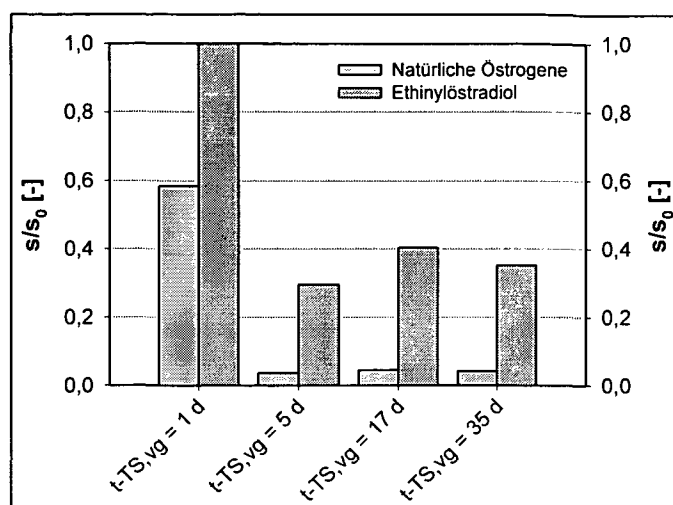


Abbildung 47: Mittelwerte der gemessenen Restkonzentrationen im Ablauf der Versuchsanlagen in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter

Arzneimittelwirkstoffe

Bei den Versuchen mit den Arzneimittelwirkstoffen wurde mit einem weniger stark konzentrierten synthetischen Abwasser gearbeitet. Der Zulauf der Laborkläranlagen ist in Tabelle 34 charakterisiert.

Tabelle 34: Zusammensetzung des Zulaufs der Versuchsanlagen (n=42)

Parameter	Mittelwert [mg/l]	Median [mg/l]	Minimum [mg/l]	Maximum [mg/l]
CSB	507,29	507,00	466,00	543,00
TOC	134,08	134,00	88,20	172,00
PO ₄ -P	5,84	5,54	3,80	11,20
P _{GES}	7,42	7,38	5,05	9,70
N _{GES}	47,41	47,90	37,51	54,10

Die Sollkonzentrationen der untersuchten Stoffe sowie die gemessenen Konzentrationen (Mittelwert, Median, Minimum und Maximum) sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35: Sollkonzentrationen und gemessene Werte der zugegebenen Arzneimittelwirkstoffe in den Zuläufen der Laborkläranlagen (n=9)

Substanz	Soll [ng/l]	>BG	Mittelwert [ng/l]	Median [ng/l]	Minimum [ng/l]	Maximum [ng/l]
Diclofenac	4.000	9	4.189	3.900	3.400	6.300
Ibuprofen	2.000	9	1.900	1.900	1.300	2.600
Bezafibrat	4.000	9	4.700	4.200	3.000	6.700
Carbamazepin	4.000	9	3.670	3.690	3.060	4.210
Diazepam	1.000	9	847	860	630	1.070
Iopromid	1.000	9	1.171	1.030	770	1.790
Roxithromycin	2.000	9	1.834	1.740	1.310	2.220
Sulfamethoxazol	2.000	9	1.841	1.990	1.080	2.510

Die berechneten Mittel- und Medianwerte weisen eine gute Übereinstimmung mit den Sollwerten auf, wohingegen einzelne Extremwerte stark von diesen Vorgaben abweichen. Vor allen bei Diclofenac und Bezafibrat werden Maximalwerte von bis zu 150 % des Sollwertes gemessen. Demgegenüber stehen die Antibiotika, bei welchen die Minimumwerte bei rund der Hälfte der eingesetzten Sollkonzentration liegen. Geringfügige Fehler treten sicherlich bei der Mischung der Zulaufe auf, weil nur 0,15 ml Stammlösung auf einen Liter Zulauf zugegeben werden. Extremwerte sind damit jedoch nicht zu erklären. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit besteht in einem Zerfall bestimmter Stoffe in der Stammlösung, jedoch sind dadurch nur die Minimumwerte erklärbar und es wäre eine Zeitabhängigkeit festzustellen. Da dies nicht der Fall ist, werden die gemessenen Extremwerte als analytikbedingte Ausreißer definiert. Bei der Bilanzierung wird analog zu den Xenohormonen mit den für die jeweilige Beprobungsphase relevanten Zulaufproben gerechnet.

In der folgenden Tabelle 36 sind die eingestellten Schlammalter den gemessenen Temperaturen und den daraus errechneten Vergleichsschlammaltern bei 20°C gegenübergestellt. Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der Massenbilanzen für die konventionellen Abwasserparameter Phosphor und Kohlenstoff (CSB).

Tabelle 36: Eingestellte Schlammalter, mittlere Betriebstemperaturen und errechnete Vergleichsschlammalter bei 20°C der verschiedenen Versuchsansätze mit Arzneimittelwirkstoffen

	t_{TS} [d]	$T_{Reaktor}$ [°C]	$t_{TS,VG}$ [d]
V1	1	23,9	1
V2	5	19,9	5
V3	13	23,7	17
V4	26	27,4	43

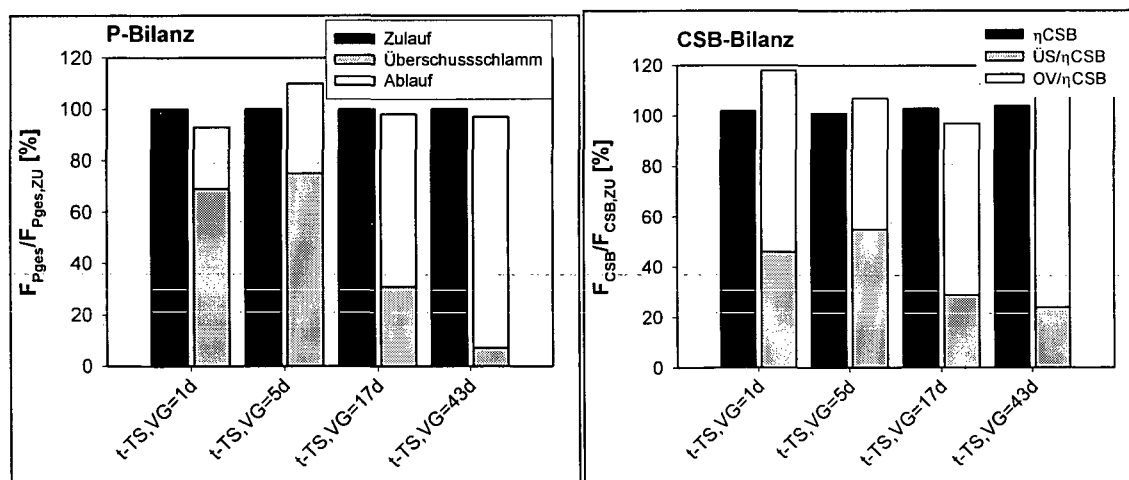


Abbildung 48: Darstellung der Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und CSB in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter

Die dargestellten Bilanzen weisen auf eine ausreichende Genauigkeit der gemessenen Ströme und der gewählten Versuchsanordnung hin. Bei den Arzneimittelwirkstoffen kommt bei der Auswertung der adsorbierten Fracht, welche über die Feststoffe aus dem System abgezogen wird, eine vernachlässigbare Rolle zu. Die Werte für den

spezifischen Adsorptionskoeffizienten K_D sind für alle untersuchten Substanzen kleiner als 100 l/kg. Aus diesem Grund treten bei der Versuchsanlage mit einem Vergleichsschlammalter von rund einem Tag keine so großen Bilanzfehler auf, wie bei den Hormonen und Xenohormonen. Die Ergebnisse der Bilanzierung für die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe sind in der folgenden Abbildung 49 zusammengefasst.

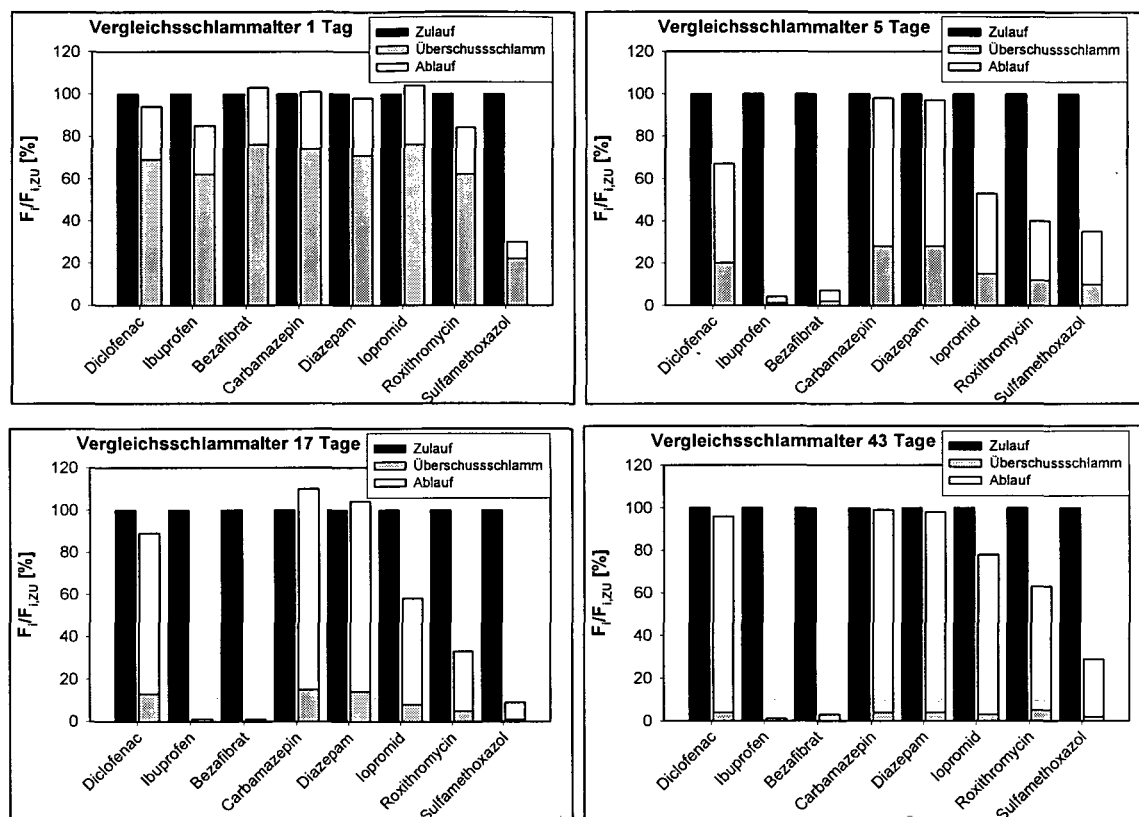


Abbildung 49: Ergebnisse der Massenbilanzen für die untersuchten Arzneimittelrückstände

Bei einem Vergleichsschlammalter von einem Tag wird außer Sulfamethoxazol keine der untersuchten Substanzen in signifikantem Ausmaß entfernt. Die gemessenen Ablaufkonzentrationen liegen im Bereich der Zulaufkonzentrationen. Bei allen ausgewählten Substanzen liegt die Summe der Frachten im Überschussschlamm und im Ablauf im Bereich der Zulauffracht. Bereits eine geringe Erhöhung des Schlammalters auf rund 5 Tage bewirkt eine deutliche Verbesserung der Entfernungsleistung bei fast allen Substanzen. Höhere Schlammalter von 17 bzw. 43 Tagen bezogen auf 20°C bewirken nur mehr geringfügige Verbesserungen.

Am besten entfernt werden Bezafibrat und Ibuprofen, wobei ab einem Vergleichsschlammalter von fünf Tagen Entfernraten von über 99 % erreicht werden. Dies stimmt gut mit den bei den Abbauprüfungen erhaltenen Ergebnissen überein. Dazu, inwieweit die zwei Substanzen wirklich abgebaut oder ob und in welchem Ausmaß Metaboliten gebildet wurden, ist keine Aussage möglich. Bei Ibuprofen ist bekannt, dass dieses im Körper zu Carboxy- bzw. Hydroxyibuprofen umgesetzt wird. Von Carboxyibuprofen ist bekannt, dass dieses in Kläranlagen nahezu umgehend mineralisiert wird, wohingegen Hydroxyibuprofen nur schwer eliminierbar ist (Stumpf et al., 1998). Ob auch in den Versuchsanlagen Hydroxyibuprofen gebildet wurde, wurde nicht untersucht. Zu Bezafibrat stehen nur wenige Vergleichsdaten zur

Verfügung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Bezafibrat leicht abbaubar ist. Ähnliches wird auch von Heberer et al. (2001) berichtet, die das Verhalten unterschiedlicher Arzneimittelwirkstoffe bei der Uferfiltration beschreiben.

Diclofenac wird nur in geringem Ausmaß bzw. gar nicht entfernt. Die höchste Entfernung wird beim Vergleichsschlammalter von 5 Tagen beobachtet. Bei höheren Schlammaltern sinken die errechneten Entfernungsraten. Dies deutet darauf hin, dass Diclofenac hauptsächlich über den Überschussschlamm entfernt wird. Somit stellt die Adsorption an den Schlamm für diese Substanz den relevanten Entfernungspfad dar. Diese widerspricht jedoch den Ergebnissen der Adsorptionsversuche, bei denen keine ausgeprägte Adsorption an den Schlamm festgestellt werden konnte. Verschiedene Studien (Brauch et al., 2000; Heberer et al., 2001) deuten jedoch auf ein ausgeprägtes Adsorptionspotential von Diclofenac zumindest an Bodenpartikel hin. Auf eine Unterschätzung des Adsorptionspotentials von Diclofenac weist auch die gute Übereinstimmung der berechneten Entfernungen mit der spezifischen Überschussschlammproduktion hin (siehe Abbildung 50). Die Regression erfolgte mittels einer Sättigungsfunktion. In diesem Fall ist die größte Entfernung für das geringste Schlammalter zu erwarten. Dies wird durch die Messungen zwar nicht bestätigt, jedoch wird im Fall eines hohen Adsorptionspotentials von Diclofenac die gleiche Problematik wirksam, die schon bei Bisphenol-A beschrieben wurde. Auch bei den in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen Abbauversuchen zeigt sich ein ähnliches Bild. Die anfangs starke Konzentrationsabnahme deutet auf Adsorptionsprozesse hin, wohingegen der weitere Abbau nur sehr langsam abläuft.

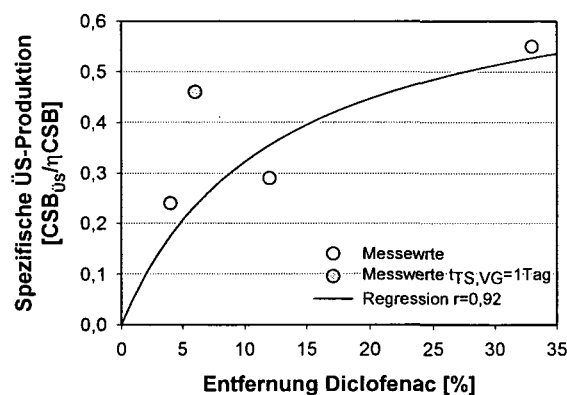


Abbildung 50: Korrelation zwischen der spezifischen Überschussschlammproduktion ($\dot{U}_{Sp}$) und den errechneten Entfernungen für Diclofenac in den Versuchsanlagen.

Das Antiepileptikum Carbamazepin und das Beruhigungsmittel Diazepam werden in keiner der Laborkläranlagen entfernt. Diese zwei Substanzen scheinen weder abgebaut noch adsorbiert zu werden. Diese Ergebnisse stehen in Widerspruch zu den Ergebnissen der Abbauversuche. Bei beiden Substanzen wäre demnach zumindest eine geringfügige Entfernung zu erwarten.

Roxithromycin wird in den Versuchsanlagen ab einem Vergleichsschlammalter von mehr als 5 Tagen zumindest teilweise abgebaut. Die Entfernungsraten liegen zwischen 60 % und 70 %. Bei Sulfamethoxazol ist keine Abhängigkeit der errechneten Entfernungsraten vom Schlammalter festzustellen. Die Entfernungen liegen bei allen Versuchsanlagen bei rund 70 %. Nur bei der Anlage die mit einem

Vergleichsschlammalter von 17 Tagen betrieben wurde, wurde eine Entfernung von mehr als 90 % erreicht.

Iopromid wird in der hoch belasteten Versuchsanlage nicht entfernt. Eine Erhöhung des Schlammalters auf über 5 Tage bewirkt Entfernungen von rund 40 %. Bei den Antibiotika wie auch bei Iopromid fällt auf, dass die errechneten Entfernungen im Versuchsansatz mit dem höchsten Schlammalter geringer sind, als in den Testansätzen mit geringeren Schlammaltern. Dieses Ergebnis widerspricht den Ergebnissen der Abbauprobversuche, aus welchen auf einen weitgehenden Abbau dieser Substanzen zu schließen wäre. Während bei den Antibiotika keine Erklärung für dieses Phänomen gegeben werden kann, lässt sich dieses bei Iopromid auf die Analytik zurückführen.

Bei der Darstellung der Leistungsfähigkeit in Form von Entfernungen in Prozent kommt der Richtigkeit der gemessenen Zulaufkonzentrationen eine wesentliche Rolle zu. Wird diese Auswertung durch einen Vergleich der gemessenen Restkonzentrationen ersetzt, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die gemessenen Restkonzentrationen lagen im Versuchsreaktor V2 ($t_{TS,20^{\circ}C}=5$ d) bei rund 670 ng/l und beim Reaktor V3 ($t_{TS,20^{\circ}C}=17$ d) bei rund 570 ng/l und im Ablauf des Reaktors V4 ($t_{TS,20^{\circ}C}=43$ d) ebenfalls bei rund 570 ng/l.

Diesen Angaben zur Abbaubarkeit von Iopromid stehen Literaturdaten gegenüber, die iodidierte Röntgenkontrastmittel als sehr persistent bezeichnen (Heberer et al., 2001). Bei Laborversuchen mit Iopromidkonzentrationen von 0,1, 1 und 100 mg/l haben Steger-Hartmann et al. (2002) eine Konzentrationsabhängigkeit des Abbaues festgestellt. Bei der geringsten Konzentration wurde keine Verringerung festgestellt, wohingegen bei den höheren Konzentrationen nach entsprechenden Anpassungszeiten 80 % bzw. 90 % entfernt wurden. Aus diesen Ausführungen kann für Iopromid ein hoher Wert für K_{MM} abgeleitet werden. Die mittlere Zulaufkonzentration bei den beschriebenen Laborversuchen liegt mit rund 1 µg/l deutlich unterhalb jener von Steger-Hartmann et al. (2002). Eine mögliche Erklärung des Widerspruches zwischen den Ergebnissen der beschriebenen Untersuchungen und den Zitierten liegt in den verwendeten Schlämmen. In der zitierten Studie wurde der Impfschlamm einer kommunalen Kläranlage entnommen und vor der Iopromid-Dosierung vier Wochen lang nur mit synthetischem Abwasser beschickt. Bei den eigenen Versuchen wurden keine derartigen Lehrlaufphasen vorgeschaltet. Da die Leistungsfähigkeit eines Schlammes immer auch eine Funktion seiner „Geschichte“ darstellt, ist es auch durchaus möglich, dass während dieser Einfahrphase bestimmte Fähigkeiten verloren wurden (z.B. Ausschwemmung).

Angesichts dieser Ergebnisse und jener der Zehrversuche wird davon ausgegangen, dass Iopromid abbaubar ist, und der Abbau eine Abhängigkeit vom Schlammalter aufweist. Untersuchungen von Kalsch (1999) weisen ähnliche Ergebnisse aus. Innerhalb von 54 Stunden wurden rund 85 % des eingesetzten Iopromids „abgebaut“. Der beobachtete Abbau stellt dabei vorwiegend eine Metabolisierung dar, wohingegen keine Mineralisierung festgestellt wurde.

Bestimmung von Umsatzgeschwindigkeiten aus den Durchlaufversuchen

Für jene Substanzen die abgebaut werden, wurde ein Wert für die Umsatzgeschwindigkeit k_{app} bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 4-5. Darin bezeichnen ηF die entfernte Fracht [ng.d⁻¹], $r_{i,bio}$ die Umsatzrate [ng.l⁻¹.d⁻¹] eines Stoffes

i , $k_{i,app}$ dessen Umsatzgeschwindigkeit [d^{-1}], $k_{i,bio}$ die auf die Biomasse (oTS) bezogene Umsatzrate [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$], X_{BM} die Biomassekonzentration [$g\ oTS.l^{-1}$], s_i die gelöste Ablaufkonzentration [$ng.l^{-1}$] und V_{BB} das Reaktorvolumen [l].

$$Gl. 4-5 \quad \eta F = r_{i,bio} \cdot V_{BB} = k_{i,app} \cdot s_i \cdot V_{BB} = k_{i,bio} \cdot X_{BM} \cdot s_i \cdot V_{BB}$$

Die Ergebnisse der Auswertungen sind in Tabelle 37 zusammengefasst. Die errechneten biomassespezifischen Umsatzraten sind auf aerobe Umweltbedingungen bezogen. Die Berechnung erfolgte über die aufgezeichnete Sauerstoffkonzentration unter der Berücksichtigung der täglichen Zeiträume mit O_2 -Konzentrationen größer 0,50 mg/l. Diese Vorgehensweise erscheint sinnvoll, weil bei den meisten der betrachteten Substanzen von einem aeroben Umsatz auszugehen ist. So wird 17 α -Ethinylöstradiol nur aerob abgebaut (Joss et al., 2003). Bei den natürlichen Östrogenen beobachten sowohl Joss et al. (2003) als auch Filipov et al. (2002) sinkende Umsatzraten beim Wechsel von aeroben zu anoxischen und anaeroben Verhältnissen. Bei Untersuchungen zum Abbauverhalten der ausgewählten Arzneimittelnrückstände bei der mesophilen anaeroben Schlammstabilisierung wurden nur für die Antibiotika und die Moschusverbindungen signifikante Entfernungen beobachtet (Carballa et al., 2003). Die berechneten Ergebnisse sind den Resultaten der Batchversuche (siehe Tabelle 27, Tabelle 29 und Tabelle 30) gegenübergestellt.

Tabelle 37: Aus den Ergebnissen der Laborkläranlagen berechnete aerobe Umsatzgeschwindigkeiten $k_{i,bio}$ verglichen mit den in Kapitel 4.4.2.1 bestimmten.

	$t_{TS,VG}=1d$	$t_{TS,VG}=5d$	$t_{TS,VG}=17d$	$t_{TS,VG}>30d$	Abbauversuche
Substanz	k_{bio} [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$]	k_{bio} [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$]	k_{bio} [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$]	k_{bio} [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$]	k_{bio} [$l.g\ oTS^{-1}.d^{-1}$]
Roxithromycin	2,07	3,89	2,42	0,68	0,52
Sulfamethoxazol	25,57	4,89	11,66	2,62	0,58
Ibuprofen	1,94	59,94	112,76	71,64	26,30
Diclofenac	0,70	1,29	0,16	0,00	0,09
Iopromid	-0,21	2,33	0,83	0,67	2,39
Diazepam	0,22	0,08	-0,04	0,02	0,04
Carbamazepin	-0,11	0,05	-0,10	0,02	0,01
Bezafibrat	-0,32	36,48	176,77	27,73	29,50
Bisphenol-A	-1,62	4,15	6,50	3,85	4,16
Nonylphenol	6,39	3,48	2,46	1,36	---
17 α -Ethinylöstradiol	-3,38	3,01	0,88	0,44	3,60
Östrogene [in nmol]	1,88	49,16	11,09	13,75	---

Bei Substanzen, die nicht abgebaut werden, wie Diazepam und Carbamazepin, ist ein Vergleich nicht sinnvoll. Die entsprechenden Werte sind aus Gründen der Vollständigkeit angeführt.

Für die meisten der untersuchten Substanzen sind die aus den verschiedenen Versuchsansätzen berechneten spezifischen Umsatzgeschwindigkeiten vergleichbar. Nur bei den Antibiotika weichen die Ergebnisse der Durchlaufversuche stark von jenen der Batchversuche ab. So wurden sowohl für Roxithromycin als auch für Sulfamethoxazol aus den Ergebnissen der Laborkläranlagen deutlich höhere spezifische Stoffumsätze bestimmt. Die beste Übereinstimmung und der geringste Schwankungsbereich ergeben sich bei Bisphenol-A.

Es wird zudem festgestellt, dass sich die berechneten volumetrischen Umsatzraten mit steigendem Schlammalter einem bestimmten Wert annähern. Infolge der konstanten Beschickung und der beobachteten Vergleichmäßigung der gemessenen Ablaufwerte, ist ein derartiger Verlauf zu erwarten. Bei den natürlichen Östrogenen ist Ähnliches zu beobachten. Bei dieser Stoffgruppe fehlt jedoch ein entsprechender Vergleichswert aus den Abbauversuchen.

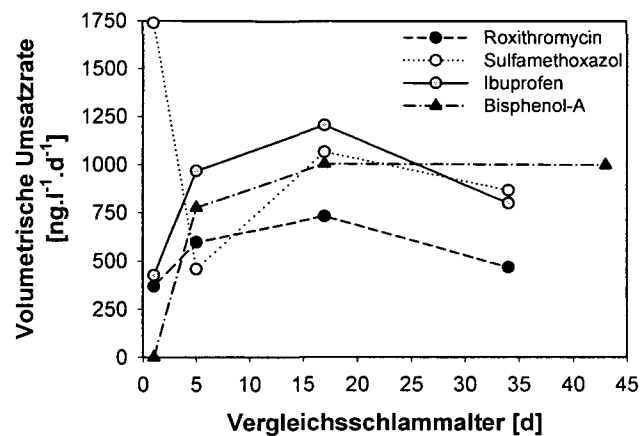


Abbildung 51: Volumetrische Umsatzraten $r_{i,bio}$ [ng.l⁻¹.d⁻¹] einiger ausgewählter Substanzen, berechnet aus den Ergebnissen der Laborkläranlagen

Widersprüchliche Ergebnisse ergeben sich für Diclofenac. Während Diclofenac bei den Zehrversuchen entfernt wurde, wurde bei den Versuchsanlagen nur eine geringfügige und mit zunehmendem Schlammalter abnehmende Entfernung festgestellt. Bei 17 α -Ethinylöstradiol und Iopromid wäre aus den Ergebnissen der Zehrversuche mit höheren Entfernungen zu rechnen.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Laborkläranlagen

In der folgenden Tabelle 38 sind die Ergebnisse der Versuchskläranlagen zusammengefasst. Die errechneten Entfernungen sind qualitativ in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter dargestellt.

Tabelle 38: Qualitative Zusammenfassung des beobachteten Entfernungspotentials der Versuchskläranlagen bezüglich der untersuchten Substanzen

Substanz	V1	V2	V3	V4
$t_{TS,VG}$ bei 20°C [d]	1	5	17	>30
$t_{TS,VG}$ bei 10°C [d]	2	10	34	>60
Roxithromycin	--	+	+	+-
Sulfamethoxazol	+	+	++	+
Ibuprofen	--	++	++	++
Diclofenac	--	-	--	--
Iopromid	--	+-	+-	+-
Diazepam	--	--	--	--
Carbamazepin	--	--	--	--
Bezafibrat	--	++	++	++
Bisphenol-A	--	+	++	++
Nonylphenol	+-	+	+	+
17a-Ethinylöstradiol	--	+	+-	-
Östrogene	-	++	++	++

-- Entfernung <20 % - 20 % ≤ Entfernung <40 % +- 40 % ≤ Entfernung <60 %
 + 60 % ≤ Entfernung <80 % ++ 80 % ≤ Entfernung <100 %

Aus dieser zusammenfassenden Darstellung geht hervor, dass bei einem Schlammalter von rund einem Tag, außer bei Sulfamethoxazol keine signifikanten Entfernungen für die untersuchten Substanzen bestimmt wurden. Mit steigendem Schlammalter nimmt das Entfernungspotential für die meisten Stoffe zu. Nur Diazepam, Carbamazepin und zum Teil Diclofenac wurden in keiner der Versuchsanlagen aus der flüssigen Phase entfernt.

4.5 Untersuchte Kläranlagen

Die gemessenen Werte beziehen sich auf die gelösten Konzentrationen in Zu- und Ablauf. Zur Berücksichtigung der an die Schwebstoffe gebundenen Fraktion im Zulauf wird die gelöste Fracht mit Hilfe eines Korrekturwertes basierend auf Gl. 3-29 auf die theoretische Gesamtfracht hochgerechnet. Um die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen und der verschiedenen Kläranlagen zu vergleichen, wird entsprechend Gl. 4-4 das Vergleichsschlammalter berechnet. Als Referenztemperatur wird in Anlehnung an die ATV-A131 (ATV-DVWK, 2000) eine Temperatur von 10°C gewählt.

Kläranlage 1

In Abbildung 52 sind die Ergebnisse der Massenbilanzen der untersuchten Substanzen dargestellt. Bei den Alkylphenolen, den Alkylphenolethoxylaten und den natürlichen Östrogenen wurden die Berechnungen auf der Basis von Mol durchgeführt. Die Massenbilanzen der konventionellen Abwasserparameter Kohlenstoff (CSB) und Phosphor ergeben plausible Werte. Das aus der CSB-Bilanz berechnete Schlammalter beträgt rund 1,7 Tage. Während der Beprobungswoche lag die mittlere Zulufttemperatur bei 7,8°C. Aus diesen Werten errechnet sich das Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C zu $t_{TS,VG}=1,5$ Tage.

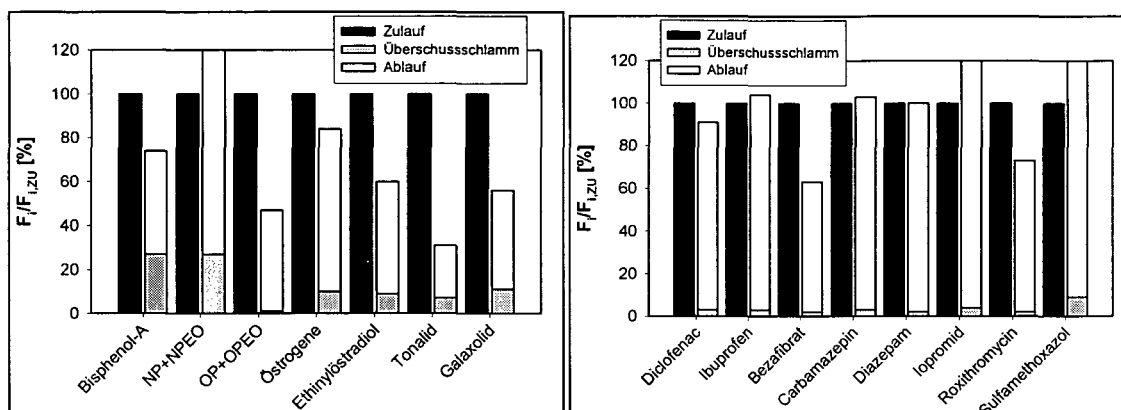


Abbildung 52: Gegenüberstellung der Frachten der untersuchten Stoffe in Zulauf, Ablauf und Überschussschlamm von Kläranlage 1

Bei den Xenohormonen wird für Bisphenol-A eine Entfernung von rund 24 % errechnet, wohingegen bei den Alkylphenolen- und deren Ethoxylaten keine Entfernung festzustellen ist. Innerhalb der Ethoxylate ist die Verschiebung von langkettigen Ethoxylaten zu kurzkettigen Carboxylaten zu beobachten. Diese Verschiebungen innerhalb der Ethoxylatkette erklären auch die im Vergleich zum Zulauf höheren Ablaufwerte.

Während im Zulauf noch rund 30 % in Form von Nonylphenol vorliegen, ist die Nonylphenolfracht im Ablauf vernachlässigbar. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Laborversuche wird Nonylphenol trotz des geringen Schlammalters in Kläranlage 1 abgebaut. Zudem ist eine Anreicherung der Endprodukte des aeroben Abbaues der Nonylphenolethoxalate, der Nonylphenolcarboxylate festzustellen.

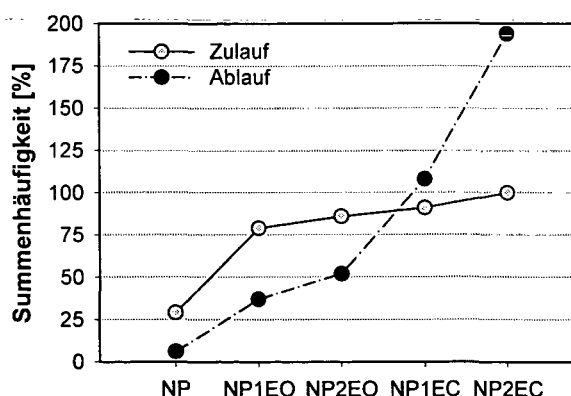


Abbildung 53: Summenhäufigkeiten von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC und NP₂EC in Zu- und Ablauf der Kläranlage 1 (100 % = Zulauf = 30,52 nmol/l)

Bei Octylphenol und Octylphenolpolyethoxylat wird eine Verminderung von rund 50 % beobachtet. Es ist jedoch anzumerken, dass aufgrund fehlender Adsorptionskennwerte nur die gelösten Fraktionen berücksichtigt wurden.

Bei den natürlichen Östrogenen liegt die berechnete Entfernungsrates bei rund 15 %. Rund 80 % der Zulaufkonzentration liegen in Form von Östriol vor. Diese Substanz wurde bei den Adsorptionsversuchen nicht berücksichtigt. Da Östriol im Vergleich zu 17 β -Östradiol und Östron besser in Wasser löslich ist (siehe Tabelle 15), ist davon auszugehen, dass diese Substanz ein geringeres Adsorptionspotential aufweist. Für die Berechnungen wurde deshalb für Östriol ein K_{OM} -Wert von 750 l/kg angenommen. Die Entfernung von 17 α -Ethinylöstradiol wird mit rund 40 % der Zulaufkonzentration angegeben.

Tonalid und Galaxolid werden in der untersuchten Kläranlage gut entfernt, wobei die Entfernung von Tonalid rund 30 % und jene von Galaxolid rund 50 % beträgt. Diese Kläranlage ist mit Oberflächenbelüftern ausgestattet. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 4.3 (vergleiche Abbildung 23) ist mit einer Entfernung infolge Strippung von rund 30 % bis 40 % zu rechnen. Die Ergebnisse der Massenbilanz bestätigen dies.

Von den ausgewählten Arzneimittelrückständen werden nur Bezafibrat (37 %) und Roxithromycin (27 %) entfernt. Bei allen anderen Substanzen liegt die Summe der Frachten in Ablauf und Überschussschlamm in der Größe der Zulaufkonzentrationen.

Es ist eine gute Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit jenen der Laborkläranlagen festzustellen. Signifikante Abweichungen ergeben sich nur bei EE₂, Bezafibrat und Roxithromycin. Es ist jedoch anzumerken, dass sowohl die Antibiotikakonzentrationen als auch die gemessenen Zulaufkonzentrationen von Diazepam im Bereich der jeweiligen Bestimmungsgrenzen lagen. Bei Bezafibrat und Ethinylöstradiol wurden gegenüber den Laborkläranlagen deutlich höhere Entfernungen erzielt.

Kläranlage 2

Bei dieser Anlage ist eine Berücksichtigung der Schwebstoffe im Zulauf aufgrund fehlender Messwerte nicht möglich. Auch auf die Erstellung von Massenbilanzen für die konventionellen Abwasserparameter wird aufgrund des sehr kurzen Beprobungszeitraumes verzichtet. Während das Schlammalter im Beprobungszeitraum bei rund 46 Tagen lag, wurde Kläranlage zwei nur an vier aufeinander folgenden Tagen beprobt. Die mittlere Ablauftemperatur betrug rund 10,4°C, woraus sich ein auf 10°C bezogenes Vergleichsschlammalter von etwa 47 Tagen errechnet.

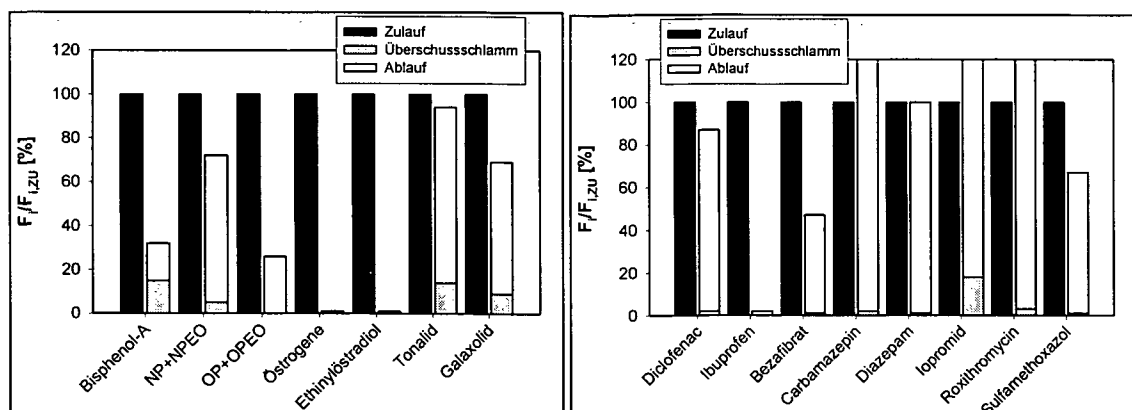


Abbildung 54: Gegenüberstellung der Frachten in Zulauf, Ablauf und Überschussschlamm der untersuchten Stoffe für die Kläranlage 2

Bei fast allen Substanzen werden im Vergleich zu Kläranlage eins bessere Entfernungen erreicht. Nur bei Tonalid und Galaxolid liegt die Leistungsfähigkeit von KA 2 unterhalb jener von KA 1. Bei den Antibiotika stellt sich wieder ein vergleichbares Problem wie schon bei Anlage eins. Die gemessenen Konzentrationen in Zu- und Ablauf der Anlage liegen im Bereich der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Auch für Iopromid sind keine Aussagen möglich. Die Zulaufwerte liegen zwischen nicht nachweisbar und rund 40 ng/l, wohingegen ein Ablaufwert bei 490 ng/l liegt.

Carbamazepin und Diazepam werden auch in dieser Anlage nicht entfernt, und auch bei Diclofenac ist nur eine geringe Entfernung festzustellen. Dies entspricht den Ergebnissen der Laborkläranlagen.

Nahezu vollständig entfernt wurden die natürlichen Steroidhormone, 17α -Ethinylöstradiol und Ibuprofen. Bei diesen drei Stoffen liegen die berechneten Entfernungsgrade bei über 95 %.

Nur teilweise entfernt wurden Bisphenol-A mit rund 70 % und Bezafibrat mit rund 55 %. Im Vergleich zu KA 1 ist eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit zu beobachten. Ähnliches gilt auch für die Alkylphenole und die Alkylphenolethoxylate. Bei Nonylphenol und den Nonylphenolethoxylaten werden Entfernungen von ca. 30 % erreicht. Bei dieser Anlage wird die tatsächliche Entfernung von NP und NPEO vorrausichtlich jedoch höher liegen, weil langkettige Ethoxylatverbindungen im Zulauf nicht gemessen wurden und somit die Gesamtzulauffracht unterschätzt wurde. Der Ablauf besteht nahezu ausschließlich aus Nonylphenolcarboxylaten (Abbildung 55).

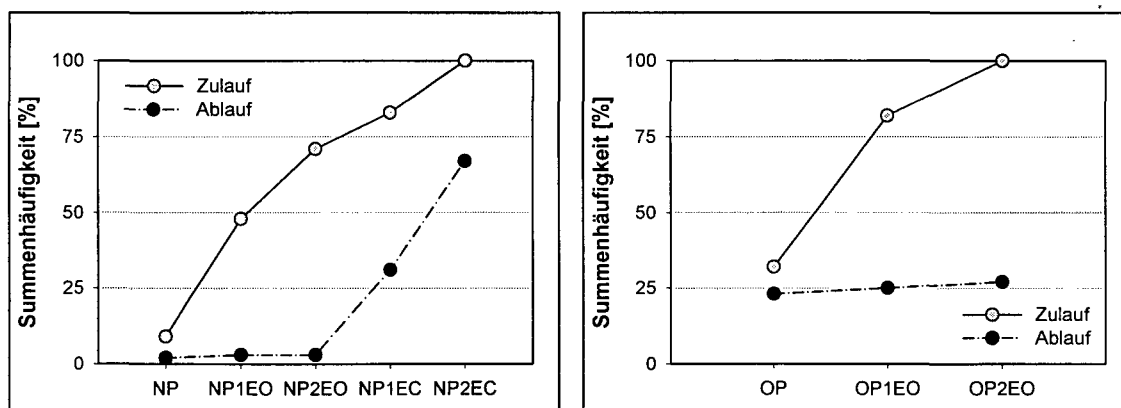


Abbildung 55: Summenhäufigkeiten von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC und NP₂EC (100 % = 66,61 nmol/l) und OP, OP₁EO und OP₂EO (100 % = 2,22 nmol/l) in Zu- und Ablauf von Kläranlage 2. Die 100 %-Werte entsprechen den Zulaufwerten.

Entsprechend vorhergehender Ausführungen wird Nonylphenol nur unter aeroben Bedingungen abgebaut, während die Nonylphenolbildung aus Ethoxylat bzw. Carboxylat anaerob erfolgt. Dementsprechend müssen in der behandelten Kläranlage ausreichende anaerobe Zonen vorhanden sein, damit diese Prozesse ablaufen können, und eine Entfernung von 30 % erreicht werden kann. Diese Voraussetzung ist gegeben. Zum einen wird in Kläranlage 2 biologisch Phosphor entfernt, wofür eine anaerobe Stufe eine Voraussetzung ist. Zum anderen stellt KA 2 eine sehr schwach belastete Anlage dar, bei der auch die Belüftung auf ein Minimum gedrosselt ist. Somit ist mit ziemlicher Sicherheit davon auszugehen, dass anaerobe Zonen im Belebungsbecken vorhanden sind.

Die Entfernung von Octylphenol und Octylphenolethoxylaten beträgt rund 75 %. Die Summenhäufigkeitsverteilung weist einen ähnlichen Verlauf auf, wie jene von NP und NPEO (siehe Abbildung 55). Bei den Octylphenolverbindungen ist diese berechnete Entfernung von 75 % mit Vorbehalten zu sehen. Es ist durchaus möglich, dass analog zu NPEO eine Carboxylierung auftritt und OPEC im Ablauf angereichert werden. Nachdem diese Fraktionen jedoch nicht bestimmt wurden, ist darüber auch keine Aussage möglich.

Kläranlage 3 und Membranbioreaktor

Kläranlage drei wurde öfters beprobt, wobei die einzelnen Beprobungskampagnen mit jenen des Membranbioreaktors abgestimmt waren. Da die konventionelle Anlage und die Membrananlage mit demselben Zulauf beschickt wurden, werden die zwei Anlagen in diesem Abschnitt gemeinsam behandelt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt (siehe Tabelle 39).

Kläranlage 3 stellt ein sehr schwach belastetes System dar, bei dem der Überschussschlammabzug nicht kontinuierlich erfolgt. Schlamm wird erst aus dem System abgezogen, sobald eine bestimmte Biomassekonzentration im Reaktor erreicht wird. Daraus ergibt sich ein sehr hohes Betriebsschlammalter von über 100 Tagen. Da es nicht möglich ist, die Beprobungskampagnen auf den für eine Bilanzierung erforderlichen Zeitraum von zumindest einem Schlammalter auszudehnen, wird nur der Beprobungszeitraum berücksichtigt. Der Überschussschlamm und damit das Schlammalter errechnen sich somit aus der Speicheränderung und der CSB-Bilanz.

Die Ergebnisse der Massenbilanzen für die Parameter Phosphor und Kohlenstoff für die untersuchten Anlagen sind in der folgenden Abbildung 56 dargestellt. Die aus den Bilanzierungen der einzelnen Substanzen ermittelten Entfernungen sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

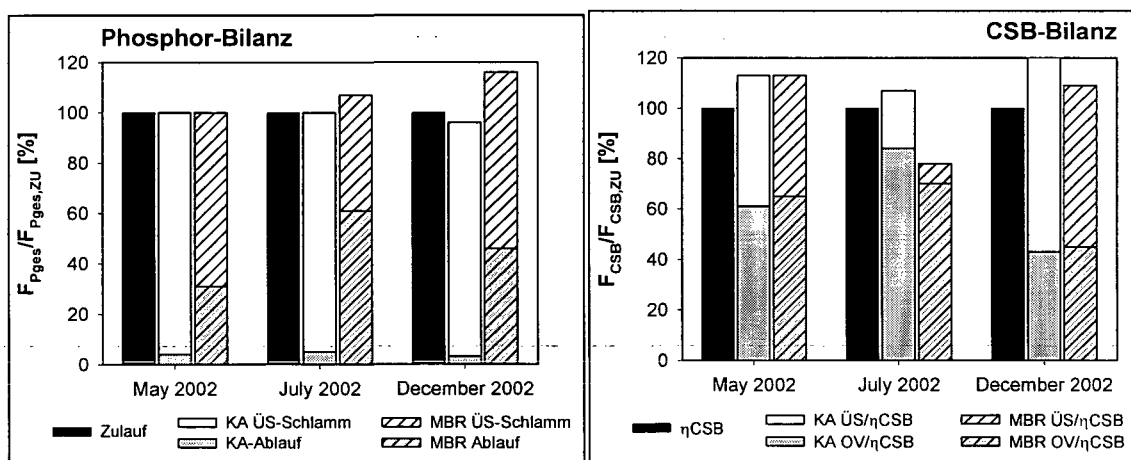


Abbildung 56: Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor (TP) und Kohlenstoff (CSB) für Kläranlage 3 und den Membranbioreaktor

Tabelle 39: Betriebsschlammalter (t_{TS}), Temperatur im Belebungsbecken (T_{BB}) und Vergleichsschlammalter ($t_{TS, VG}$) bei 10°C, sowie die Ergebnisse der Massenbilanzen für Kläranlage 3 und den Membranbioreaktor während der Beprobungskampagnen

	Konventionelle Belebungsanlage			Membranbioreaktor		
Beprobung	Mai 2002	Juli 2002	Dez. 2002	Mai 2002	Juli 2002	Dez. 2002
t_{TS} [d]	114	237	52	10	27	56
T_{BB} [°C]	16,8	22,1	6,8	22,2	27,2	5,5
$t_{TS, VG}$ [d]	182	550	42	22	82	40
Substanz						
Roxithromycin	---	---	58	---	---	75
Sulfamethoxazol	62	---	---	57	---	---
Ibuprofen	99	99	99	99	99	97
Diclofenac	46	69	52	-8	51	39
Iopromid	---	---	---	---	---	---
Diazepam	---	---	---	---	---	---
Carbamazepin	14	10	-23	11	9	-8
Bezafibrat	99	99	91	94	97	76
Tonalid	87	86	90	85	91	92
Galaxolid	86	89	85	85	92	90
Bisphenol-A	96	97	93	98	99	83
NP+NPEO	91	91	80	80	69	88
OP+OPEO	40	73	69	71	98	68
17 α -Ethinylöstradiol	81	69	70	80	66	25
Östrogene ($E_1+E_2+E_3$)	93	97	93	99	95	99

Bei den meisten der untersuchten Substanzen liegen die für die zwei unterschiedlichen Systeme ermittelten Ergebnisse in vergleichbarer Größenordnung. Die Untersuchungen an diesen zwei Anlagentypen bestätigen im Wesentlichen auch die Ergebnisse der Laborversuchsanlagen.

Die einzige Substanz bei der deutliche Unterschiede zwischen der konventionellen Belebtschlammanlage und dem Membranbioreaktor auftreten ist Diclofenac. Während in KA 3 zwischen 46 % und 52 % der Diclofenac Zulauf fracht entfernt werden, wird im MBR bei der ersten Beprobung im Mai 2002 keine Entfernung festgestellt. Eine Anhebung des Schlammalters bewirkt eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit des MBR und die erreichten Entfernungen erreichen 39 %-51 %. Bei den Laborversuchen wurde bei keinem der eingestellten Schlammalter eine Entfernung von Diclofenac festgestellt. Die Ergebnisse der Beprobungen der zwei Kläranlagen deuten darauf hin, dass eine Schlammalterabhängigkeit des Abbaues von Diclofenac besteht. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse der Laboranlagen und der Großanlagen bietet der Zulauf. Da davon auszugehen ist, dass die untersuchten Substanzen in einem Kometabolismus als Kosubstrat abgebaut werden, ist es denkbar, dass im synthetischen Abwasser das erforderliche Primärsubstrat, oder ein anderes für

den Abbau wichtiges Element fehlt. Eine weitere Möglichkeit ist, dass das kommunale Abwasser spezifische Bakterien enthält, die über den Zulauf kontinuierlich in die Kläranlage nachgeliefert werden (z.B. Nitrifikanten). Bei der Beschickung der Versuchsanlagen mit synthetischem Abwasser fällt diese kontinuierliche „Beimpfung“ weg und es kann ein Ausschwemmen von Spezialisten erfolgen. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass auch andere Untersuchungen im Labormaßstab keine nennenswerte Entfernung von Diclofenac erreichten (Zwiener et al., 2001), wohingegen Ternes et al. (1998) Entfernungen von über 69 % auf verschiedenen Kläranlagen feststellten. Die gemessenen Diclofenac Konzentrationen im Anlagenzulauf und den jeweiligen Abläufen und die Ergebnisse der Bilanzierung sind in Abbildung 57 dargestellt.

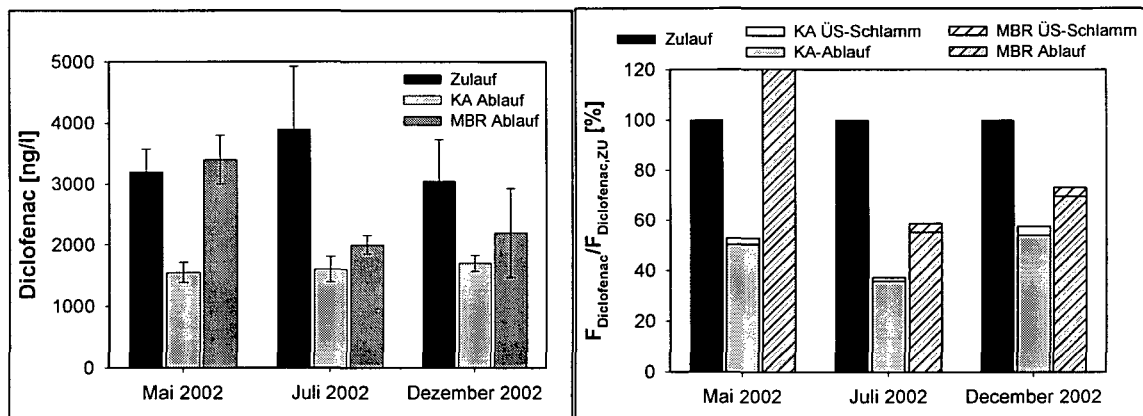


Abbildung 57: Gemessene Diclofenac Konzentrationen (Mittelwerte und Standardabweichung) und Gegenüberstellung der Ergebnisse der Bilanzierung

Ibuprofen, Bezafibrat, Bisphenol-A und die natürlichen Östrogene werden sowohl in der konventionellen als auch in der Membrananlage nahezu vollständig abgebaut. Diese Ergebnisse decken sich mit jenen der Laborkläranlagen. Bei den Versuchskläranlagen wurde ab Schlammaltern größer fünf Tagen eine nahezu vollständige Entfernung dieser drei Verbindungen beobachtet, mit gemessenen Ablaufkonzentrationen im Bereich der jeweiligen Nachweisgrenzen. Eine weitgehende Entfernung in beiden Systemen ist auch für die polyzyklischen Moschusverbindungen Tonalid und Galaxolid festzustellen. Mit Ausnahme der Beprobung im Mai 2002 wurden im Membranbioreaktor geringfügig bessere Entfernungen erzielt.

In derselben Größe liegen auch die gerechneten Entfernungen für 17α -Ethinylöstradiol. Nur während der letzten Beprobung im Dezember 2002 wird für den MBR eine Entfernungsrate von rund 25 % bestimmt, welche deutlich unterhalb jener liegt, welche für die konventionelle Anlage berechnet wurde ($\eta=70\%$). Diese Berechnung beruht auf unplausiblen Ablaufwerten für den MBR, aufgrund der beschränkten Datenlage ist keine genauere Quantifizierung der Entfernungskapazität möglich. Aufgrund der Erfahrungen der vorhergehenden Beprobungskampagnen ist davon auszugehen, dass der MBR und die konventionelle Anlage durchwegs vergleichbare Ablaufqualitäten aufweisen. Die Ablaufkonzentrationen der konventionellen Kläranlage 3 lagen während dieser Beprobung immer unter der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l.

Die Antibiotika Roxithromycin und Sulfamethoxazol wurden nur bei wenigen Messkampagnen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze festgestellt. Die

für diese Zeiträume ermittelten Entfernungen liegen im Bereich zwischen 50 % und 70 % und somit in der Größenordnung der Ergebnisse der Laborversuche.

Im Zulauf nicht nachweisbar waren Diazepam und Iopromid, weshalb für diese zwei Verbindungen keine Aussagen gemacht werden können. Bei Carbamazepin wurde analog zu den Laborversuchsanlagen keine signifikante Entfernung festgestellt. Die durchschnittlichen Entfernungen liegen unter 10 % der Zulaufkonzentration. Dieser Wert liegt innerhalb der Genauigkeit der Analytik. Für den Beprobungszeitraum im Dezember 2002 werden für beide Anlagen negative Entfernungen berechnet.

Bei Nonylphenol und den Nonylphenolethoxylaten erreichte die konventionelle Belebtschlammanlage während der Beprobungen im Mai und im Juli 2002 im Vergleich zum Membranbioreaktor bessere Ablaufwerte. Zur Erklärung wird wiederum auf den Abbauweg der Nonylphenolethoxylate verwiesen (siehe Abbildung 11). Demnach wird in rein aeroben Systemen Nonylphenolmonocarboxylat angereichert. Für einen weiteren Umbau zu Nonylphenol und einen Abbau dieser Verbindung ist ein mehrmaliger Wechsel des Sauerstoffmilieus (anaerob-aerob) erforderlich.

Im Mai und im Juli 2002 erreicht die konventionelle Anlage um 10 bis 15 % höhere Entfernungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in KA 3 sicherlich anaerobe Zonen im Belebungsbecken vorhanden sind. KA 3 war während der Beprobungszyklen sehr gering belastet (siehe Schlammalter in Tabelle 39), was sich auch in minimalen Belüftungszeiten widerspiegelt (O_2 Konzentration im Belebungsbecken größer 0,5 mg/l während ca. 5 Stunden täglich). Beim MBR ist der Anteil eventuell vorhandener anaerober Zonen am Gesamtvolumen mit Sicherheit geringer als in KA 3. Bei der Dezemberbeprobung wurde für beide Anlagen eine Entfernung von rund 20 % der Zulaufkonzentration berechnet.

In Abbildung 58 sind die Summenhäufigkeitsverteilungen der Zu- und Abläufe getrennt nach den Beprobungskampagnen für die zwei Anlagen dargestellt. Als Bezugswert (100 %) wurde die jeweilige mittlere Zulaufkonzentration in $\mu\text{mol/d}$ herangezogen.

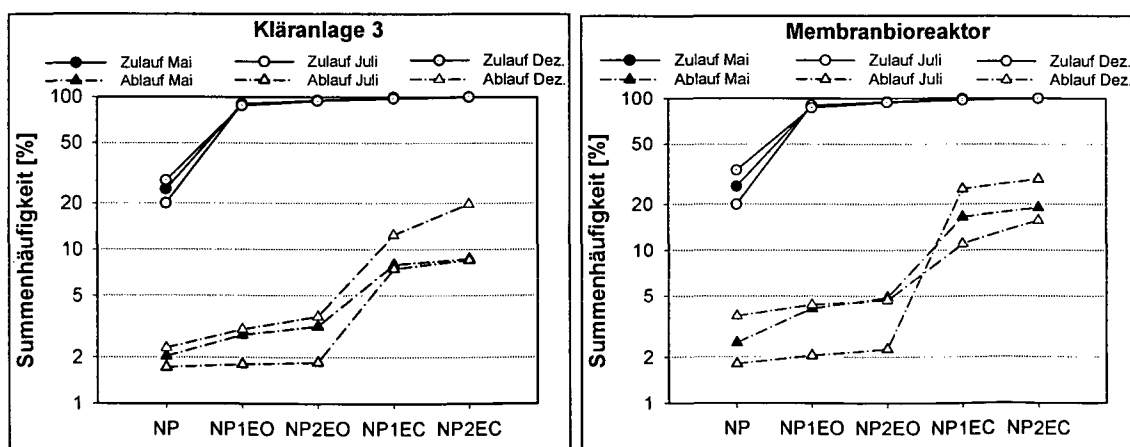


Abbildung 58: Verteilung von NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC in Zu- und Ablauf der konventionellen Kläranlage und des Membranbioreaktors

Aus Abbildung 58 ist auch der Einfluss der Temperatur auf die Entfernung von Nonylphenol und Nonylphenolethoxylaten erkennbar. Die Nonylphenolkonzentrationen im Ablauf der zwei Anlagen verhalten sich umgekehrt proportional zur Temperatur im Reaktor. Bei den höchsten Temperaturen (Juli 2002) wurden die niedrigsten, bei den

niedrigsten Temperaturen (Dezember 2002) die höchsten Ablaufkonzentrationen für NP gemessen.

Bei diesen zwei Anlagen liegen Messwerte über längere Zeiträume vor. Mittels der in Tabelle 27, Tabelle 29 und Tabelle 30 zusammengefassten biomassespezifischen Umsatzgeschwindigkeiten k_{bio} wurden aus den Zulaufwerten, den Abwassermengenströmen und den Biomassekonzentrationen die theoretischen Ablaufwerte berechnet. Diese wurden nicht von Tag zu Tag bestimmt, sondern vielmehr wurde mit Mittelwerten über die jeweiligen Beprobungszeiträume gerechnet. Die Berechnung erfolgte durch Anwendung von Gl. 3-28 durch Auflösung nach der gelösten Ablaufkonzentration. Bei beiden Anlagen sind die Ergebnisse dieser Berechnung für die meisten Substanzen zufrieden stellend. Die berechneten Ablaufkonzentrationen liegen zumeist unterhalb der gemessenen. Eine Erklärung hierfür ist, dass einerseits angenommen wird, dass maximale Umsatzraten erreicht werden. Andererseits liegen viele Messwerte unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen, wobei für die Bilanzierung diese Werte mit den jeweiligen Bestimmungsgrenzen ersetzt wurden (z.B. bei Ibuprofen, Bezafibrat und den natürlichen Östrogenen, ...).

Die spezifischen Umsatzgeschwindigkeiten für Diclofenac und Carbamazepin wurden bei dem in Kapitel 4.4.2.1 beschriebenen Versuch überbewertet. Aus dieser Überschätzung ergeben sich bei der Berechnung der theoretischen Ablaufkonzentration gegenüber den gemessenen Konzentrationen immer erheblich niedrigere Werte.

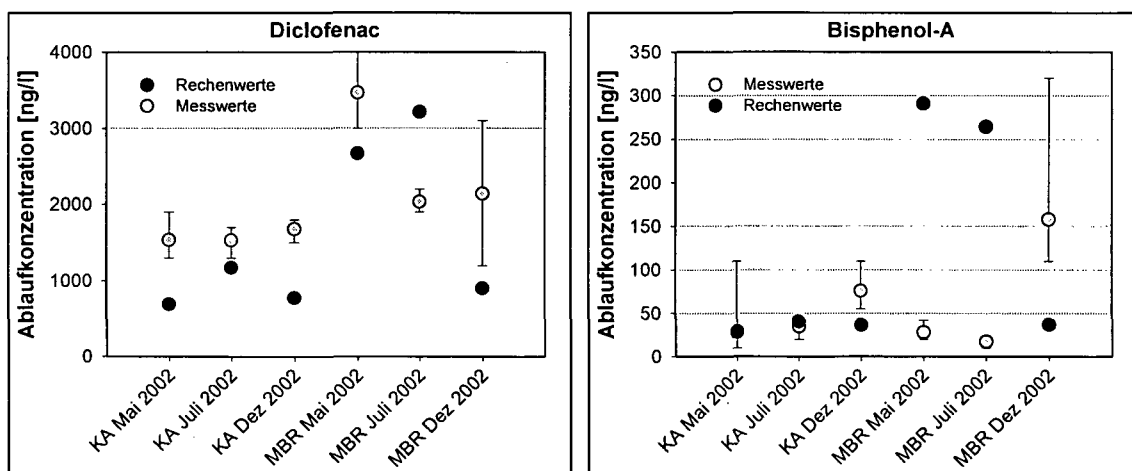


Abbildung 59: Vergleich der gerechneten Ablaufkonzentrationen mit den gemessenen Werten für Diclofenac und Bisphenol-A in Kläranlage 3 und dem Membranbioreaktor.

Bei Bisphenol-A stellen die berechneten Ablaufwerte der konventionellen Anlage eine gute Näherung der gemessenen Konzentrationen dar. Nur im Dezember 2002 liegt der berechnete Wert unterhalb des Gemessenen. Da im Dezember mit durchschnittlich 6,8°C die Temperatur im Belebungsbecken sehr niedrig war, ist sehr wohl mit geringeren Umsatzraten zu rechnen. Wird angenommen, dass sich die spezifische Umsatzgeschwindigkeit bei einer Temperaturdifferenz von 10°C halbiert, so ergibt die Berechnung einen Wert (72 ng/l) der nur geringfügig von Mittelwert der gemessenen Konzentrationen (76 ng/l) abweicht. Erheblich größere Differenzen werden bei der Membrananlage erhalten. Die Berechnung liefert gegenüber der Messung deutlich überhöhte Werte. Wird auch hier für den Dezember mit einer reduzierten Umsatzgeschwindigkeit gerechnet, so wird eine Annäherung von gerechnetem und

gemessenem Wert erreicht, jedoch beträgt der Unterschied immer noch einen Faktor zwei. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die mit Schlamm der konventionellen Anlage bestimmten Parameter k_{bio} nicht unmittelbar auf den Membranbioreaktor übertragen werden können. Auch die Resultate der anderen Substanzen deuten darauf hin, dass im Membranbioreaktor im Vergleich zu KA 3 mit höheren Umsatzgeschwindigkeiten zu rechnen ist.

In einem weiteren Schritt wurden aus den Bilanzierungsergebnissen und den gemessenen Ablaufkonzentrationen der konventionellen Kläranlage 3 spezifische Umsatzgeschwindigkeiten berechnet. Da übers Jahr verteilt mehrere Messkampagnen bei unterschiedlichen Temperaturbedingungen durchgeführt wurden ist die Berechnung von Näherungswerten für eine Temperaturkorrektur möglich. Diese Berechnung ist nur für jene Substanzen durchführbar, deren Ablaufkonzentrationen quantifizierbar ($c_{i,ab} > BG$) waren. Von den Xenohormonen ist dies nur bei Bisphenol-A gegeben. Bei Nonylphenol und den Nonylphenoethoxylaten ist die Berechnung mit entsprechenden Unsicherheiten versehen. Hier spielen noch andere Faktoren eine wesentliche Rolle (z.B. Belüftung, Atmung, ...). Der Wert der für die Summe von NP und NPEO angegeben wird, ist nur auf Anlagen mit vergleichbarer Verfahrenstechnik und Belastungssituation übertragbar. Eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit weist die Entfernung von Bezafibrat auf. Für diese Substanz ist jedoch keine Bestimmung eines Korrekturwertes möglich, weil bei den ersten zwei Beprobungen im Mai und im Juli 2002, mit Ausnahme einer Tagesmischprobe, im Ablauf kein Bezafibrat nachweisbar war. Dasselbe gilt für Ibuprofen, welches nur in den Ablaufproben vom Dezember 2002 nachgewiesen wurde. Die Bestimmung eines Temperaturkorrekturfaktors ist zusätzlich noch für Galaxolid möglich.

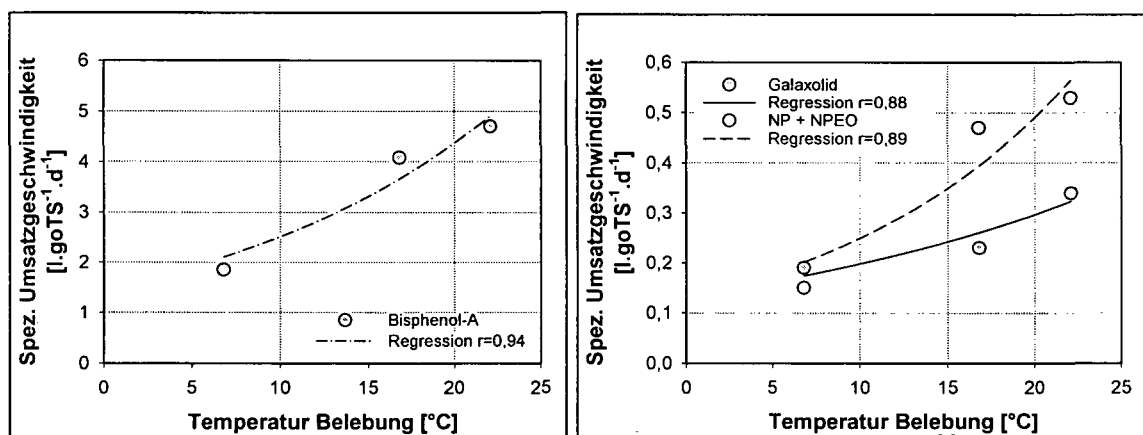


Abbildung 60: Bestimmung von Temperaturkorrekturfaktoren für die biomassespezifische Umsatzgeschwindigkeit k_{bio} für Bisphenol-A, NP und NPEO und Galaxolid

Mittels der in Abbildung 60 dargestellten nichtlinearen Regression wurden Korrekturfaktoren (f_p) für die Temperatur bestimmt. Mit diesen können die auf eine bestimmte Temperatur bezogenen Referenzwerte auf andere Temperaturbedingungen umgerechnet werden. Die Temperaturkorrekturfaktoren f_p sind in Tabelle 40 zusammengefasst.

$$\text{Gl. 4-6} \quad k_{bio,T} = k_{bio,Tref} \cdot f_p^{(T-Tref)}$$

Tabelle 40: Näherungswerte für eine Temperaturkorrektur für Bisphenol-A, Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate und Galaxolid

	Bisphenol-A	NP und NPEO	Galaxolid
f_p	1,057	1,069	1,042

Bei diesen Ausführungen ist jedoch zu beachten, dass keine Abbaugeschwindigkeiten und somit auch keine Temperaturabhängigkeit des Abbaues beschrieben wird. Da bei den meisten der genannten Verbindungen der Abbauweg und die dabei entstehenden Zwischenprodukte nicht bekannt sind, sind die angegebenen Werte mit Vorsicht anzuwenden. Aus diesem Grund wurde auch immer von Umsatzgeschwindigkeiten gesprochen.

Kläranlage 4

Kläranlage 4 ist eine zweistufige Belebtschlammanlage, bestehend aus einer Hochlastbiologie (I. Stufe) und einer Schwachlaststufe (II. Stufe). Die Untersuchung dieser Anlage ermöglicht eine Überprüfung der zuvor beschriebenen Ergebnisse in einer Anlage. In Abbildung 61 sind die Ergebnisse der Massenbilanzen für die Parameter Phosphor und Kohlenstoff (CSB) der Abwasserlinie und die TS-Frachten der Schlammlinie, bezogen auf den gesamten Überschussschlammanfall, dargestellt.

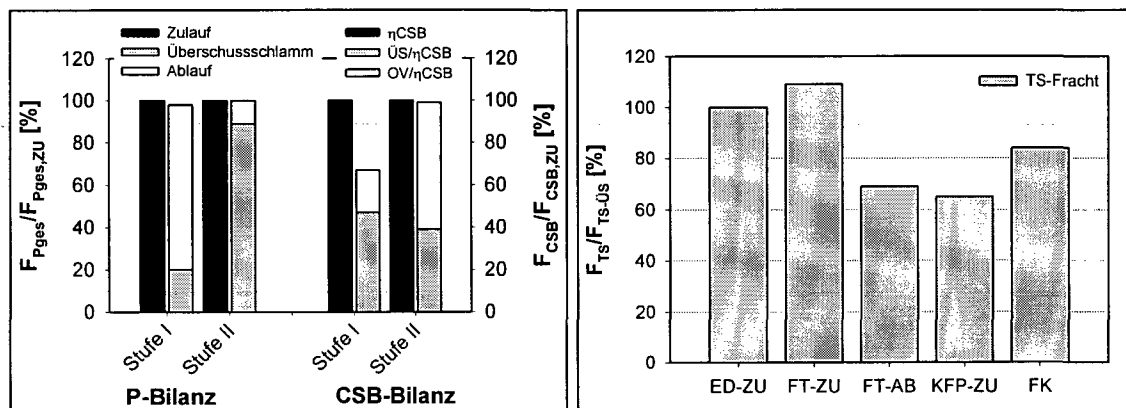


Abbildung 61: Ergebnisse der Massenbilanzen für Phosphor und Kohlenstoff der ersten und der zweiten Stufe und TS-Bilanz der Schlammlinie

Aus der Phosphorbilanz wurde für die zweite Stufe ein P/TS-Verhältnis von 0,066 berechnet. Dieses ist im Vergleich zu Literaturwerten relativ hoch (Nowak, 1995), jedoch auch bei früheren Untersuchungen auf Kläranlage 4 wurde ein sehr hohes P/TS-Verhältnis beobachtet. Die CSB-Bilanz der ersten Stufe weist einen hohen Bilanzfehler auf, welcher vor allem in einer Unterschätzung der Sauerstoffzehrung (Atmung) begründet ist. Die Berechnung dieser Fraktion erfolgte über den Energieverbrauch der Belüftung. Im Gegensatz zur ersten Stufe führt diese Vorgehensweise bei der zweiten Stufe zu einem sehr guten Ergebnis. Dies deutet auf Abweichungen bei der Aufzeichnung des Energieverbrauchs für die Belüftung in der ersten Stufe hin. Die errechneten Ergebnisse belegen eine gute Qualität der auf der Kläranlage gemessenen und aufgezeichneten Daten. Dies gilt auch für die Schlammlinie. Die errechnete spezifische Gasproduktion in der Faulung liegt bei $1,1 \text{ m}^3 \text{ Gas pro kg abgebauter Biomasse}$. Auch dieses Verhältnis ist im Vergleich zu Literaturwerten überhöht. Gujer (1999) gibt das Verhältnis von produziertem Gas zu abgebauter Biomasse mit 0,9 an.

Das geringfügig höhere Ergebnis bei Kläranlage 4 kann durch die hohen Fettfrachten erklärt werden, welche zu einer Verbesserung der Gasausbeute führen.

Aus der CSB-Bilanz wurde das Schlammalter und, analog zu den zuvor beschriebenen Anlagen, das Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C berechnet. Berechnetes Schlammalter, Temperatur und Vergleichsschlammalter von Kläranlage 4 während des Beprobungszeitraumes sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

Tabelle 41: Schlammalter t_{TS} , mittlere Ablauftemperatur T und berechnete Vergleichsschlammalter $t_{TS,VG}$ der zwei biologischen Stufen der untersuchten Kläranlage

Hochlastbiologie (Stufe I)			Schwachlastbiologie (Stufe II)		
t_{TS} [d]	$T_{Reaktor}$ [°C]	$t_{TS,VG}$ [d]	t_{TS} [d]	$T_{Reaktor}$ [°C]	$t_{TS,VG}$ [d]
0,6	9,5	0,6	20,0	9,5	19,3

Im Anlagenzulauf wurden die Schwebstoffe nicht bestimmt. Da bei einigen Substanzen wie z.B. bei Bisphenol-A ein relevanter Anteil der Zulaufkraft an die Schwebstoffe adsorbiert vorliegt, wurde zur Abschätzung dieser Fraktion folgende Annahme getroffen. Aus den CSB und BSB Zulaufkraften wurden mittels der in der ATV-A131 (2000) angeführten einwohnerspezifischen Frachten ($60 \text{ g BSB}_5 \cdot \text{EW}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; $120 \text{ g CSB} \cdot \text{EW}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$) die angeschlossenen Einwohnerwerte errechnet. Die Monatsmittel dieser zwei Rechenwerte unterschieden sich nur geringfügig. Mit Hilfe dieses Wertes und der einwohnerspezifischen Fracht von $70 \text{ g TS} \cdot \text{EW}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ wurde eine mittlere Schwebstoffkraft und daraus eine mittlere Schwebstoffkonzentration im Anlagenzulauf bestimmt. Die Berechnung ergab eine mittlere Schwebstoffkonzentration von rund 520 mg/l . Mit diesem gerechneten Wert und dem spezifischen Adsorptionskoeffizienten wurden nach Gl. 3-29 die Anteile der adsorbierten Frachten der untersuchten Substanzen im Zulauf berechnet und die Zulaufkraften entsprechend korrigiert. Dieselbe Vorgehensweise wurde auch bei der Korrektur des Zulaufs zur Schwachlastbiologie beibehalten, wobei mit einer angenommenen Schwebstoffkonzentration von 150 mg/l gerechnet wurde. Diese Annahme entspricht einer angenommenen Abscheidewirkung von 70 % in der ersten Stufe und erscheint plausibel, nachdem im Ablauf der Zwischenklärung noch absetzbare Stoffe gemessen werden.

Die Berücksichtigung der Adsorption erfolgte mittels der in Tabelle 25 angeführten spezifischen Adsorptionskennwerte K_{OM} . Es wurde angenommen, dass dieser Wert sowohl für den Belebtschlamm als auch für den Faulschlamm gilt. Die Übertragung auf verschiedene Schlämme erfolgte mittels des jeweiligen organischen Schlammgehaltes (Verhältnis σ_{TS} zu TS). Bestätigt wird diese Vorgehensweise durch einen Vergleich der Zu- und Ablaufwerte der Faulung. Aufgrund des anaeroben Abbaues organischen Materials tritt eine Freisetzung der zuvor adsorbierten Fraktion auf. Im Ablauf der Faulung werden deshalb zumeist höhere gelöste Konzentrationen gemessen, wohingegen die Zu- und Ablaufkraften eine gute Übereinstimmung aufweisen. Dies bedeutet aber auch, dass für die meisten der untersuchten Substanzen anaerob entweder kein oder nur ein geringer Abbau erfolgt. Eine Ausnahme stellen die polyzyklischen Moschusverbindungen dar. Sowohl für Tonalid als auch für Galaxolid wird eine

mittlere Entfernung in der Faulung von rund 50 % berechnet (für Tonalid siehe Abbildung 62).

In Abbildung 62 ist beispielhaft die Massenbilanz für Tonalid dargestellt.

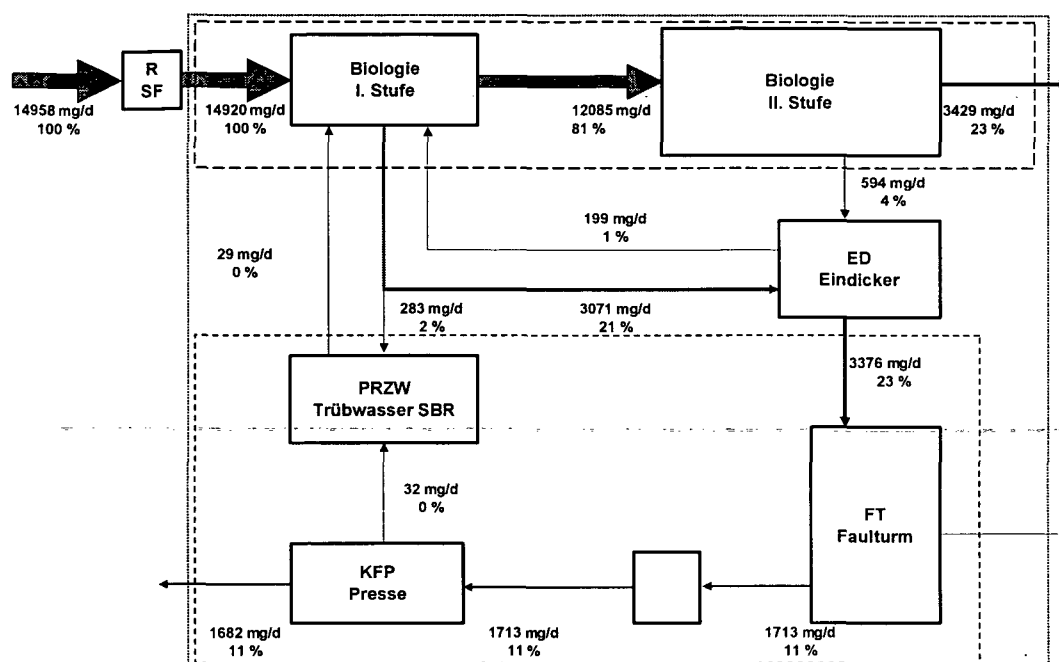


Abbildung 62: Massenbilanz für Tonalid und Kläranlage 4

Tabelle 42: Zusammenfassung der Ergebnisse der Bilanzierung der untersuchten Substanzen für die Kläranlage 4. Die angegebenen Entfernungen sind auf den Zulauf zur Biologie (Ablauf Sandfang) bezogen

Substanz	Abwasserbehandlung	Schlammbehandlung	Gesamtanlage
Roxithromycin	-15	3	-38
Sulfamethoxazol	---	---	---
Ibuprofen	92	-1	91
Diclofenac	-24	-2	-24
Iopromid	53	0	56
Diazepam	---	---	---
Carbamazepin	38	-1	27
Bezafibrat	33	0	31
Tonalid	52	13	66
Galaxolid	47	13	65
Bisphenol-A	44	10	31
NP+NPEO	55	-7	30
OP+OPEO	74	-1	76
17 α -Ethinylöstradiol	9	---	-34
Östrogene (E ₁ +E ₂ +E ₃)	71	8	61

In Tabelle 42 sind die errechneten Entfernungen der einzelnen Stoffe, getrennt für die Abwasserbehandlung, die Schlammbehandlung und für die Gesamtanlage zusammengefasst. Alle angegebenen Entfernungen sind auf den Zulauf bezogen. Als Referenz für den Zulauf wurde der Zulauf zur biologischen Stufe gewählt. Die Probenahme erfolgt im Ablauf des Sandfanges. Dieser Entnahmepunkt bietet gegenüber der Probenahmestelle vor dem Sandfang den Vorteil, dass hier von einer guten Durchmischung ausgegangen werden kann und somit die Ziehung repräsentativer Proben möglich ist.

Von den zwei untersuchten Antibiotika Roxithromycin und Sulfamethoxazol war nur Ersteres in den Proben von Kläranlage 4 nachweisbar. Die Ablaufkonzentrationen von Roxithromycin waren höher als die Zulaufproben, woraus sich die negativen Entfernungen ergeben. Die gemessenen Konzentrationen im Zulauf zur Biologie, im Ablauf der Hochlaststufe und im Ablauf der Gesamtanlage liegen mit Konzentrationen von 143 ng/l, 183 ng/l und 188 ng/l in annähernd derselben Größenordnung.

Diclofenac wird in Kläranlage 4 nicht entfernt. Während des Beprobungszeitraumes lag das auf 10°C bezogene Vergleichsschlammalter bei rund 20 Tagen. Bei ähnlicher Einstellung konnte auch bei den Laborversuchen und beim beschriebenen Membranbioreaktor keine Entfernung von Diclofenac festgestellt werden.

Ibuprofen wird in Kläranlage 4 zu über 90 % entfernt. Dabei ist festzustellen, dass in der Hochlaststufe keine Entfernung beobachtet wird. Dieses Ergebnis deckt sich sowohl mit jenen der Laborversuchsanlagen als auch mit jenen der beschriebenen Kläranlagen. Bei dem Röntgenkontrastmittel Iopromid wurde wie bei den Versuchsanlagen im Labormaßstab bei vergleichbarem Schlammalter eine Entfernung von rund 50 % berechnet. Bezafibrat wird in Kläranlage 4 entfernt, jedoch im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Anlagen in deutlich geringerem Ausmaß. Die berechneten Entfernungen liegen bei rund 30 % der Zulauffracht.

Für Carbamazepin wurde eine durchschnittliche Entfernung von rund 27 % bestimmt. Somit ist Kläranlage 4 die einzige der untersuchten Anlagen in der dieses Antiepileptikum aus dem Abwasser entfernt wird. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein Zulaufmesswert um ein Vielfaches oberhalb der Konzentrationen an den restlichen Tagen liegt. Wird dieser Extremwert aus den Auswertungen herausgenommen so reduziert sich die errechnete Entfernung auf rund 12 %. Dieser Wert liegt im Bereich jener, welche auch bei den anderen Kläranlagen und den Versuchsanlagen beobachtet wurden.

Die polyzyklischen Moschusverbindungen Tonalid und Galaxolid wurden im Ausmaß von rund 65 % entfernt. Auffällig ist, dass dies die einzigen Substanzen sind, die auch während der anaeroben Schlammstabilisierung deutlich reduziert werden. Die Fracht im Ablauf beträgt nur mehr rund 50 % der Zulauffracht der Faulung. Ähnliche Entfernungen von rund 45 % wurden auch bei Laborversuchen mit einem mesophilen Anaerobreaktor ($T=37^{\circ}\text{C}$) beobachtet (Carballa et al., 2003). Im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Kläranlagen werden insgesamt jedoch geringere Entfernungen berechnet.

Ähnliches gilt auch für Bisphenol-A. Diese Substanz wurde ab einem Schlammalter von mehr als zehn Tagen in allen untersuchten Systemen nahezu vollständig entfernt. In Kläranlage 4 erfolgt nur eine Verminderung um rund 30 %. Dies wird bedingt durch die

hohen gemessenen Ablaufkonzentrationen. Während in der Hochlaststufe keine Entfernung zu erwarten wäre, wird aus der Massenbilanz eine Entfernung von rund 23 % bestimmt. Im Gegensatz dazu fehlt dieser Anteil bei der Bilanzierung des Eindickers. Ähnliches wurde auch bei der Summe aus Nonylphenol und Nonylphenoethoxylaten festgestellt. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Adsorptionspotential des Hochlastschlammes für diese Verbindungen gegenüber dem gering belasteter Schlämme deutlich höher ist, und ungefähr doppelte K_{OM} -Werte gelten. Da keine Adsorptionsversuche mit diesem Schlamm durchgeführt wurden, kann diese Hypothese jedoch nicht bestätigt werden.

Bei der Summe aus NP und NPEO gilt Ähnliches wie schon bei den zuvor beschriebenen Anlagen. Die beobachtete Parallelverschiebung der Summenkurve nach oben, ist auf den Abbau höhermolekularer Ethoxylate zurückzuführen. Der Anlagenablauf besteht hauptsächlich aus Nonylphenolcarboxylaten. Die Verteilung von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC und NP₂EC in den unterschiedlichen Probenahmepunkten der Abwasserlinie ist in Abbildung 63 dargestellt.

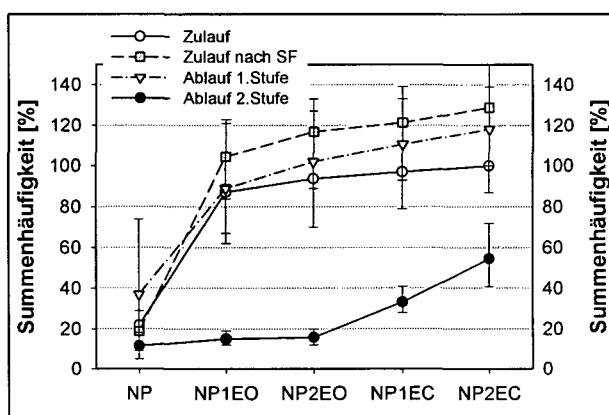


Abbildung 63: Summenhäufigkeiten von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC und NP₂EC in Zu- und Ablauf der Kläranlage 4 (100 % = Zulauf = 27,11 nmol/l)

Bei den natürlichen Östrogenen wurde eine durchschnittliche Entfernung von rund 60 % bestimmt. Während 17 β -Östradiol im Kläranlagenablauf nicht nachgewiesen wurde, wurden erhebliche Östron- und Östradiolkonzentrationen von 9 ng/l bzw. 45 ng/l gemessen. Die Ablaufkonzentrationen sind im Vergleich zu den anderen beprobten Anlagen sehr hoch, und die erreichte Entfernung ist vergleichsweise gering. Der anaerobe Abbau im Faulturm wird aufgrund fehlerhafter Messwerte der Faulturmbeschickung überschätzt. Bei den Proben bei denen das Enzym zur Spaltung der Glukuronide zugegeben wurde, wurden deutlich niedrigere Konzentrationen gemessen. Wird mit diesen Messwerten gerechnet, so ist keine Reduktion der natürlichen Östrogene in der Faulung festzustellen. 17 α -Ethinylöstradiol wird in Kläranlage 4 nicht entfernt.

Ähnlich wie zuvor bei Kläranlage drei werden auch bei dieser Anlage die Ablaufkonzentrationen durch Anwendung der in Kapitel 4.4.2.1 bestimmten biomassespezifischen Umsatzgeschwindigkeiten berechnet. Außer bei Carbamazepin liegen die errechneten Konzentrationen unterhalb der gemessenen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass bei keiner der Substanzen Maximalumsätze erreicht wurden, wobei die Temperatur von wesentlicher Bedeutung sein dürfte. Vor allem bei Bisphenol-A geht aus der Berechnung eine gegenüber dem gemessenen Wert deutlich

niedrigere Konzentration hervor. Für die hohen Bisphenol-A Ablaufkonzentrationen in Kläranlage 4 kann keine Erklärung angegeben werden.

Im Allgemeinen scheinen die ermittelten Umsatzgeschwindigkeiten jedoch dafür geeignet zu sein, den mikrobiologischen Abbau der untersuchten Substanzen zu beschreiben. Bei den abbaubaren Verbindungen ist somit eine Abschätzung der erreichbaren Ablaufkonzentrationen mit Hilfe der präsentierten spezifischen Umsatzgeschwindigkeiten möglich. Es ist jedoch zu beachten, dass die angegebenen Werte nur eine Näherung kinetischer Parameter darstellen. Für eine genauere Beschreibung sind die zahlreichen offenen Fragen, nach den Einflüssen von Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential usw. zu behandeln.

4.6 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Fragestellung der vorliegenden Arbeit beinhaltet die Bestimmung von Parametern zur allgemeinen Beschreibung des Verhaltens (Adsorption, Abbau) ausgewählter organischer Substanzen bei der Abwasserreinigung. Diese Parameter sind für die Erstellung von Massenbilanzen erforderlich.

Bei der Darstellung der Ergebnisse wurde hauptsächlich eine qualitative Bewertung der Leistungsfähigkeit der untersuchten Anlagen basierend auf den berechneten Entfernungen in Prozent durchgeführt. Diese Entfernungen wurden mittels Massenbilanzen unter Berücksichtigung von Adsorptionsprozessen ermittelt.

Die berechneten prozentuellen Entfernungen sind abhängig von den jeweiligen Zulaufbelastungen. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.4.5 liegt eines der wesentlichen Ziele der Arbeit in der Identifikation von Substanzen, welche entsprechend der beschriebenen Kinetik biologisch abgebaut werden. Für diese Substanzen kann von einer Entkoppelung der Ablauf- von der Zulaufkonzentration ausgegangen werden. Somit ist die Bestimmung eines Grenzschlammalters für die entsprechenden Verbindungen möglich. Dies ist vor allem in Zusammenhang mit dem auf dem Schlammalter beruhenden Bemessungskonzept für kommunale Kläranlagen von Bedeutung. Die in dem ATV Regelblatt A131 (ATV-DVWK, 2000) angegebenen Richtwerte für das Schlammalter sind auf eine Temperatur von 10°C bezogen. Um die Ergebnisse der verschiedenen untersuchten Kläranlagen miteinander und mit den Empfehlungen der ATV zu vergleichen, sind diese auf das Vergleichsschlammalter bei 10°C bezogen. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 4-4.

Im folgenden Kapitel werden neben den berechneten Entfernungen auch die erreichten Ablaufkonzentrationen (Restbelastungen) berücksichtigt und versucht, diesen Aspekt der gesetzten Fragestellung zu beantworten.

Erfolgt die Entfernung einer bestimmten Substanz ausschließlich über Adsorptionsprozesse, sind Leistungsfähigkeit bzw. Entfernungspotential eine Funktion der spezifischen Überschussschlammproduktion. Diese wiederum ist abhängig vom gewählten Schlammalter und erreicht ihr Maximum bei Schlammaltern zwischen einem und zwei Tagen und nimmt mit zunehmendem Schlammalter ab (ATV-DVWK, 1997). Somit erreichen Hochlastanlagen für diese Substanzen die besten Wirkungsgrade.

Der große Einfluss analytisch bedingter Unsicherheiten auf alle präsentierten Ergebnisse wird nochmals ausdrücklich betont. Diese Problematik wirkt zudem verschärfend, nachdem aufgrund der Kostenintensität der chemischen Analytik keine Mehrfachbestimmungen möglich waren. Fehlbestimmungen bzw. systematische Fehler bei einzelnen Versuchen können zu Fehlinterpretationen führen.

Einen weiteren sehr wichtigen Faktor stellt die Problematik der Metabolisierung dar. Die meisten der beschriebenen Substanzen gelangen zu einem großen Teil in metabolisierter Form ins Abwasser. Diese Metabolisierung ist reversibel (Konjugatspaltung). Für eine Bilanzierung wäre somit eine Quantifizierung dieser Metaboliten erforderlich, um abgesicherte Ergebnisse über das Verhalten einer bestimmten Substanz bei der Abwasserreinigung zu erhalten. Die Metabolisierung spielt jedoch nicht nur hinsichtlich der Zulaufverhältnisse eine Rolle. Bei vielen Substanzen ist davon auszugehen, dass in der Kläranlage keine vollständige Mineralisierung (Abbau zu anorganischen Komponenten), sondern durch den Stoffwechsel (Metabolismus) der Mikroorganismen nur eine Transformation erfolgt. Dieser Punkt konnte durch die vorliegenden Untersuchungen nicht behandelt werden, weil bei vielen Substanzen die möglicherweise entstehenden Metaboliten nicht bekannt bzw. zuordenbar sind. Ein weiteres Argument für die Nichterfassung von Metaboliten ist ökonomischer Natur.

Die Problematik der Metaboliten ist jedoch auch von ökotoxikologischer Relevanz, weil viele Abbauprodukte toxischer als die Ausgangssubstanzen sind (z.B. Alkylphenolethoxylate). In Anbetracht der vielen offenen Fragen, kommt den Metaboliten aus den genannten Gründen sicherlich eine zentrale Rolle zu, weshalb diese bei weiteren Untersuchungen zu berücksichtigen sind.

4.6.1 Xenohormone und Hormone

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche zeigen eine hohe Affinität dieser Substanzen zum Adsorbens Belebtschlamm. Die spezifischen Adsorptionskennwerte bezogen auf den Biomassegehalt des Adsorbens K_{OM} liegen sowohl für die Industriechemikalien, als auch für 17 α -Ethinylöstradiol und die natürlichen Östrogene über einem Wert von 1.000 l/kg.

In Tabelle 43 sind die bei den Laborkläranlagen berechneten Entfernungen jenen der untersuchten Großkläranlagen und jenen der Membranversuchsanlage gegenübergestellt. Tabelle 44 enthält die Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen der untersuchten Stoffe für die verschiedenen beprobten Anlagen.

Tabelle 43: Zusammenfassung der beobachteten Entfernungen (qualitativ) für die Xenohormone und die natürlichen und synthetischen Hormone in den untersuchten Anlagen

	$t_{TS,VG}$ 10°C [d]	BP-A	NP	NP + NPEO + NPEC	OP + OPEO	EE ₂	E ₁ +E ₂ +E ₃
V 1	1,5	--	--	---	---	--	--
V 2	10	++	+	---	---	+ -	++
V 3	34	++	++	---	---	+	++
V 4	>60	++	++	---	---	-	++
KA 1	1,5	-	---	--	+ -	+ -	--
KA 2	47	+	---	-	+	++	++
KA 3	42	++	---	++	+	+	++
	182	++	---	++	+ -	++	++
	550	++	---	++	+	+	++
KA 4	0,6	-	---	-	--	--	--
KA 4	19	-	---	+ -	++	--	+
MBR	22	++	---	++	+	++	++
	40	++	---	++	+	-	++
	82	++	---	+	++	+	++

-- Entfernung <20 % - 20 % ≤ Entfernung <40 % + - 40 % ≤ Entfernung <60 %
+ 60 % ≤ Entfernung <80 % ++ 80 % ≤ Entfernung <100 %

Tabelle 44: Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen s_e (ng/l bzw. nmol/l für die Summe der Nonyl- und Octylphenolethoxylate sowie die natürlichen Östrogene)

	$t_{TS,VG}$ 10°C [d]	BP-A	NP	NP + NPEO + NPEC	OP + OPEO	EE ₂	E ₁ +E ₂ +E ₃
V 1	1,5	1840	482	---	---	106	0,210
V 2	10	652	444	---	---	8	0,013
V 3	34	166	250	---	---	11	0,016
V 4	>60	164	260	---	---	10	0,015
KA 1	1,5	1530	---	59,25	2,82	5,3	1,328
KA 2	47	125	---	44,95	0,59	1	0,015
KA 3	42	76	---	12,64	0,15	3,6	0,026
	182	28	---	6,62	0,25	4,2	0,02
	550	35	---	6,25	0,12	1	0,012
KA 4	0,6	1153	---	30,7	3,51	3,9	0,368
KA 4	19	723	---	13,97	0,26	3,3	0,132
MBR	22	28	---	12	0,44	4	0,016
	40	158	---	9,62	0,44	2	0,03
	82	17	---	22,5	0,12	1	0,097

Mit Ausnahme von Kläranlage vier (zweistufige Belebungsanlage) weisen die dargestellten Ergebnisse der unterschiedlichen Anlagen gute Übereinstimmungen auf. Bisphenol-A wird in allen untersuchten Systemen, welche ein Vergleichsschlammalter größer 10 Tagen aufweisen, zu über 80 % entfernt. Diese Abhängigkeit der Entfernung vom Schlammalter ist in Abbildung 64 dargestellt.

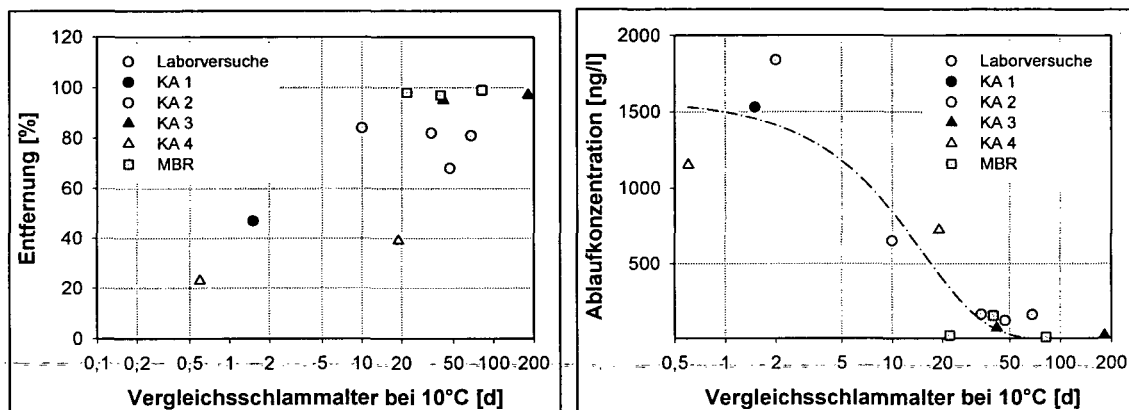


Abbildung 64: Beobachtete Bisphenol-A Entfernungen [%] und Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] in Abhängigkeit vom jeweiligen Schlammalter (Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C)

Diese Ergebnisse bestätigen die in verschiedenen Studien dokumentierte „gute biologische Abbaubarkeit“ von Bisphenol-A, wobei in der Literatur Entfernungen von bis zu 98 % beschrieben werden (Staples et al., 2000; ERA-BPA, 2002; Langford und Lester, 2003). Körner et al. (2000) stellten in einer auf Stickstoffentfernung ausgelegten Kläranlage (Nitrifikation und Denitrifikation) Bisphenol-A Entfernungen zwischen 73 % und 92 % fest. Alle diese Angaben liegen in der Größenordnung der Ergebnisse der zuvor beschriebenen Untersuchungen. Bei Laborkläranlagen, die mit synthetischem Abwasser beschickt wurden, konnten Weltin et al. (2002) in der Belebung kein gelöstes BPA nachweisen, sehr wohl aber im Ablauf. Die Autoren geben als Begründung für diese Beobachtung Desorptionsprozesse in der Nachklärung an, die durch anaerobe Zonen erklärt werden.

Da die zwei Hauptmetaboliten des Bisphenol-A, 4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxyacetophenon, nicht gemessen wurden, ist keine Aussage darüber möglich, wie hoch die Metabolisierungsrate bzw. die Mineralisierungsrate ist. Diese können jedoch aus Literaturwerten abgeschätzt werden. Lobos et al. (1992) geben an, dass in einer adaptierten Kultur rund 20 % der entfernten Masse für das Zellwachstum verwertet wurden, rund 20 % in verschiedene organische Verbindungen eingebaut wurden und ca. 60 % in CO₂ umgesetzt wurden. Wird von einer zumindest 80 %igen Entfernung ausgegangen, so kann die mineralisierte Fracht mit rund 50 % der Zulauffracht angegeben werden. Rund 15 % der Zulauffracht wird in Biomasse gebunden und ca. 15 % liegen in metabolisierter Form vor. Die Gesamtemission von Bisphenol-A wird sehr stark durch den Schwebstoffgehalt des Ablaufes bestimmt. Aufgrund des hohen Adsorptionspotentials von Belebtschlamm für Bisphenol-A und dessen Konzentrationsabhängigkeit ermöglicht die Reduktion der Schwebstoffemission eine Verringerung der Gesamtemission. Wird mit einer mittleren Ablaufkonzentration (σ_{TS_e}) von 10 mg/l und einem K_{OM} -Wert von 10.000 l/kg gerechnet, so liegen rund 10 % der Ablauffracht in adsorbierter Form vor. Dies ist vor allem für

Membranbelebungsanlagen, aufgrund der Barrierewirkung der Membran für Schwebstoffe von Bedeutung.

In Abbildung 64 sind neben den Entfernungen in Prozent auch die Ablaufkonzentrationen der untersuchten Anlagen in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter dargestellt. Aus dieser Darstellung ist eine Abhängigkeit der erreichbaren Ablaufkonzentration vom Schlammalter ersichtlich. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2.4.5 (siehe Abbildung 10) kann für Bisphenol-A ein Grenzschlammalter bezogen auf 10°C von rund 10 Tagen angegeben werden. Es ist jedoch anzumerken, dass der Schwankungsbereich sehr ausgeprägt ist, und mit rund 10 Tagen abgeschätzt werden kann. Wird ein weitgehender Abbau von Bisphenol-A gefordert, so ist dies mit der Wahl eines Bemessungsschlammalters von 10 Tagen zu erreichen, insofern von einer annähernd konstanten Belastung ausgegangen werden kann. Weist der Anlagenzulauf ausgeprägte tägliche Schwankungen auf, so ist dies bei der Wahl des Bemessungsschlammalters entsprechend zu berücksichtigen.

Nonylphenol als Einzelsubstanz konnte nur bei den Laborversuchen untersucht werden. Auch bei dieser Substanz wurde mit zunehmendem Schlammalter eine Verbesserung der Entfernungskapazität beobachtet. Laut Sattelberger (2002) wird Nonylphenol unter aeroben Bedingung von adaptierten Mikroorganismen teilweise abgebaut, kann jedoch nicht als leicht abbaubar bezeichnet werden. Dies wird auch von Staples et al. (1999) bestätigt. Bei einem Abbauprobversuch gemäß OECD/OCDE 301F (1993) zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit in Wasser, beruhend auf der Messung der Sauerstoffzehrung, wurden nach 8 Tagen 10 % und nach 28 Tagen 60 % der eingesetzten Stoffmenge entfernt. Unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung geben die Autoren die aerobe biologische Halbwertszeit mit rund 20 Tagen an. Bei Laborversuchen mit Belebtschlamm und NP-Konzentrationen im Bereich weniger Milligramm pro Liter wurde zudem festgestellt, dass der Abbau von Nonylphenol temperaturabhängig ist (Tanghe et al., 1998). Bezogen auf die beobachteten Entfernungen bei einer Temperatur von 28°C, wurde bei einer Temperaturreduktion auf 10-15°C eine Verminderung der Leistungsfähigkeit auf 13-86 % des Ausgangswertes gemessen. Dieser Temperatureinfluss ist auch bei den beschriebenen Untersuchungen zu beobachten.

Ähnliche Entfernungen für Nonylphenol wie in Tabelle 43 angegeben, sind auch von Körner et al. (2000) dokumentiert. Hier werden Entfernungen zwischen 40 % und 85 % angegeben. Hierbei ist wiederum auf die Verschiebungen und Interaktionen zwischen Nonylphenol und den Nonylphenolethoxylaten zu verweisen. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde der Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten mehrmals beschrieben. Um diese Transformationen zu berücksichtigen wurden diese Substanzen auf Mol-Basis summarisch betrachtet.

Bei den beprobten Kläranlagen ist eine Abhängigkeit der berechneten Entfernung vom Belastungszustand festzustellen. In der hoch belasteten KA 1 war keine Entfernung feststellbar, wohingegen in der Anlage mit der geringsten Belastung (höchstes Schlammalter) die höchsten Entfernungen beobachtet wurden. Dieses Ergebnis bestätigt die Beobachtungen von Ahel et al. (1994). Die Autoren beschreiben, dass die höchsten Entfernungsraten bezüglich der Nonylphenolethoxylate bei schwach belasteten Belebungsanlagen unter nitrifizierenden Bedingungen zu finden sind. Dabei kommt

dem Belüftungsregime eine wichtige Rolle zu. Der Abbau langkettiger Nonylphenolethoxylate erfordert den wiederholten Wechsel aerober und anaerober Bedingungen. In hoch belasteten Systemen ist davon auszugehen, dass keine oder nur in geringem Umfang anaerobe Zonen vorhanden sind. Bei gering belasteten Kläranlagen hingegen, wird aus Gründen der Energieeinsparung die Belüftung auf ein Minimum gedrosselt, wodurch vor allem im Sommer mit ziemlicher Sicherheit von ausgedehnten anaeroben Zonen im Belebungsbecken auszugehen ist. Ying et al. (2002) geben in Ihrer Studie Entfernungen für Nonylphenolethoxylate von 43 % bis zu 99 % an. Diese Angaben beruhen auf Daten aus den Vereinigten Staaten, Japan, Italien und der Schweiz. Die berechneten Werte für die untersuchten Kläranlagen liegen innerhalb dieses Bereiches. Ähnlich wie bei Nonylphenol, hat die Temperatur auch einen starken Einfluss auf den Abbau der Nonylphenolpolyethoxylate (Manzano et al., 1999).

Diese Ausführungen gelten im Wesentlichen auch für Octylphenol und die Octylphenolethoxylate. Aufgrund fehlender Daten zum Adsorptionsverhalten dieser Verbindungen beruhen die Angaben in Tabelle 43 auf Berechnungen mit den gemessenen gelösten Konzentrationen. Außer in den Anlagen mit sehr geringem Schlammalter (KA 1 und I. Stufe KA 4) liegen die errechneten Entfernungen bei über 60 % der Zulaufkonzentration. Versuche zur Abbaubarkeit von Octylphenolcarboxylaten bestätigen die „gute biologische Abbaubarkeit“ dieser Verbindungen (Staples et al., 1999).

Die Angabe eines Grenzschlammalters ähnlich wie beim Bisphenol-A ist jedoch für diese „Summenparameter“ nicht möglich. Die erreichbaren Ablaufkonzentrationen sind eine Funktion des gezielten Wechsels der Redoxbedingungen. Diese unterschiedlichen Redoxbedingungen werden in sehr schwach belasteten Anlagen eher zufällig erreicht (z.B. resultiert die Energieeinsparung bei der Belüftung in anaeroben Zonen). In höher belasteten Anlagen spielen Nutzung, Steuerung und Regelung der vorhandenen Belüftungskapazität eine wichtigere Rolle. Besonders im Winter muss noch zusätzliches Belüftungsvolumen zugeschaltet werden, um die geforderte Nitrifikation zu gewährleisten. Demnach sind in diesen Anlagen weniger anaerobe Zonen, und somit auch ein vergleichsweise geringerer Alkylphenolabbau zu erwarten. Der Zusammenhang mit dem Schlammalter ist eher zufällig und wird stark durch die Auswahl der untersuchten Anlagen und deren Konfiguration bestimmt.

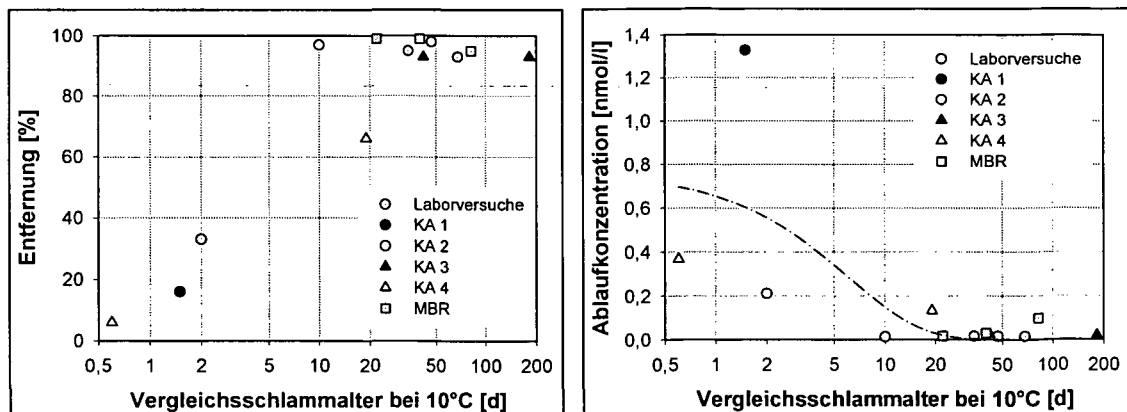


Abbildung 65: Beobachtete Entfernungen [%] und Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] für die natürlichen Östrogene in Abhängigkeit vom jeweiligen Schlammalter (Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C)

Die natürlichen Hormone 17 β -Östradiol, Östron und Östriol werden bei der biologischen Abwasserreinigung sehr gut entfernt (siehe Abbildung 65). Die Entfernung der natürlichen Östrogene erfolgt abhängig vom Schlammalter, wobei ab einem Vergleichsschlammalter größer 10 Tagen eine nahezu vollständige Entfernung festzustellen ist. Langford und Lester (2003) bestätigen, dass eine Anhebung des Schlammalters von 6 Tagen auf 11 Tage (bei 13-15°C) eine Verbesserung der Entfernung sowohl bei Östron als auch bei Östriol bewirkt. Höhere Entfernungen wurden auch bei gleich bleibendem Schlammalter und höheren Betriebstemperaturen (höheres Vergleichsschlammalter) festgestellt.

In Abbildung 65 sind zudem die gemessenen Ablaufkonzentrationen den ermittelten Schlammaltern gegenübergestellt. Ab einem Vergleichsschlammalter größer 10 Tagen liegen die Messwerte zumeist unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Ein Grenzschlammalter kann mit rund 5 Tagen angenähert werden.

Weder im Ablauf der Versuchsanlagen noch in den Ablaufproben der beprobten Kläranlagen wurde 17 β -Östradiol nachgewiesen. Die natürlichen Östrogene in den Kläranlagenabläufen bestanden im Wesentlichen aus Östron und Östriol. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Wegener et al. (1999) dokumentiert. Auch Untersuchungen von Ternes et al. (1999b; 1999c) belegen, dass E₂ in Belebtschlammssystemen nahezu vollständig entfernt wird, und im Ablauf Östron oder Östriol angereichert wird. Jedoch auch diese zwei Substanzen werden abgebaut, wobei die Umsatzgeschwindigkeiten geringer sind, als beim 17 β -Östradiol. Bei der Untersuchung einer Belebtschlammanlage stellten Baronti et al. (2000) Entfernungen von 87 % für 17 β -Östradiol, von 95 % für Östriol und von rund 61 % für Östron fest. Damit belegt auch diese Studie die gute Abbaubarkeit der natürlichen Östrogene. Des Weiteren bestätigen diese Versuche, dass bei der Entfernung der natürlichen Steroidhormone der Abbau von Östron den limitierenden Schritt (Umsatzgeschwindigkeit) darstellt.

Die Ergebnisse für 17 α -Ethinylöstradiol sind in der folgenden Abbildung 66 zusammengefasst. Die Abbildung enthält sowohl die errechneten Entfernungen als auch die Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen.

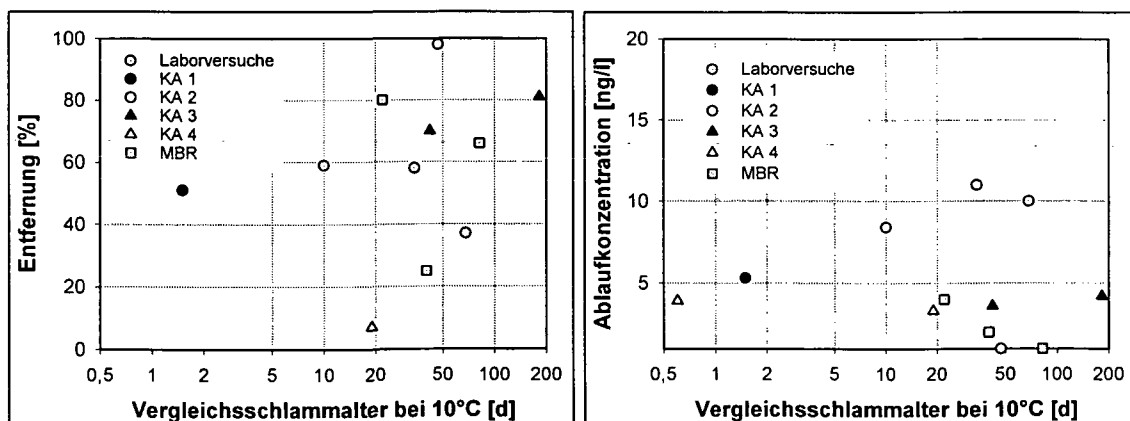


Abbildung 66: Beobachtete Entfernungen [%] und Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] für 17 α -Ethinylöstradiol in Abhängigkeit vom jeweiligen Schlammalter (Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C)

Für 17 α -Ethinylöstradiol wurden im Gegensatz zu den natürlichen Hormonen sowohl bei den Laborversuchsanlagen, als auch bei den Kläranlagenbeprobungen deutlich geringere Entfernungen bestimmt. Kozak et al. (2001) beobachteten bei Abbauprobungen mit Ethinylöstradiol signifikant geringere Umsatzgeschwindigkeiten im Vergleich zu 17 β -Östradiol. Auch Wegener et al. (1999) berichten nur von einer Abnahme von rund 15 % innerhalb von sieben Tagen, wohingegen die natürlichen Östrogene innerhalb dieses Zeitraumes vollständig entfernt wurden. Von Tabak und Bunch (1970; zitiert in Schweinfurth et al., 1997) wurde bei Versuchen mit kontinuierlicher Inkubation, mit Belebtschlamm innerhalb von vier Wochen ein Abbau von bis zu 95 % gemessen. Bei Untersuchungen von 14 Abwasserreinigungsanlagen mit biologischer Reinigungsstufe wurden Entfernungen von 20 % bis 40 % für EE₂ bestimmt (Tabak et al., 1981). Anzumerken ist, dass bei diesen Untersuchungen bei der Quantifizierung auch konjugierte Metaboliten mitbestimmt wurden. Demnach liegt die tatsächliche Elimination der freien Verbindung geringfügig höher (Schweinfurth et al., 1997). Ähnlich widersprüchliche Ergebnisse sind auch in neueren Studien dokumentiert. Während Ternes et al. (1999b) bei aeroben Batchversuchen mit Belebtschlamm keine signifikante Verminderung der EE₂ Konzentration feststellen konnte, dokumentieren Baronti et al. (2000) eine Entfernung von 85 %.

Die präsentierten und in Abbildung 66 dargestellten Ergebnisse spiegeln diese widersprüchlichen Literaturangaben wider. Bei den Laborversuchen wurden bei Schlammaltern größer 5 Tagen Entfernungen zwischen 37 % und 60 % berechnet. Diese Werte liegen im Bereich der von Tabak et al. (1981) angegeben wird. Bei den Kläranlagen zwei und drei und beim Membranbioreaktor hingegen werden ähnlich wie bei Baronti et al. (2000) Entfernungen über 80 % gemessen. In KA 4 hingegen wird 17 α -Ethinylöstradiol nicht entfernt, obwohl ein Schlammalter mit 20 Tagen ausreichen sollte um zumindest eine teilweise Entfernung zu erwarten. Auch bei EE₂ kann davon ausgegangen werden, dass ein mikrobiologischer Abbau entsprechend einer Kinetik nach Michaelis-Menten erfolgt (siehe Kapitel 2.4.5). In diesem Fall ist die Ablauf- von der Zulaufkonzentration unabhängig, während diese die Berechnung der Entfernung in Prozent wesentlich bestimmt. Außer bei den Laborversuchsanlagen sind die gemessenen Ablaufkonzentrationen immer kleiner 5 ng/l. Aus den dargestellten Ergebnissen ist jedoch keine Angabe eines Grenzschlammalters möglich, weil teilweise auch in den Kläranlagen mit niedrigem Schlammalter die Zulaufkonzentrationen bereits unterhalb dieser 5 ng/l lagen. Da bei dieser Substanz immer wieder analytische Probleme auftraten, sind die dargestellten Ergebnisse mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet.

Mit den berechneten spezifischen Umsatzgeschwindigkeiten ist eine gute Näherung der erreichbaren Ablaufkonzentrationen möglich. Die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und gerechneten Werten wird bei Bisphenol-A erreicht. Es ist anzumerken, dass die Laborversuche zur Bestimmung der Umsatzraten mit Schlamm aus KA 3 durchgeführt wurden. Bei dieser Kläranlage erbrachte die Berechnung auch die besten Übereinstimmungen. Sowohl bei den natürlichen Hormonen als auch bei 17 α -Ethinylöstradiol liegen die berechneten Ablaufkonzentrationen immer unterhalb der gemessenen. Dieses Ergebnis ist plausibel, wenn in der entsprechenden Anlage nicht von einem maximalen Umsatz ausgegangen werden kann. Die für die Alkylphenole und die Alkylphenolethoxylate bestimmten Werte können nur als grobe Richtwerte

interpretiert werden und sind auch nur eingeschränkt übertragbar. Der Grund für diese Einschränkungen ist durch die Transformationen innerhalb der Ethoxylate und der Carboxylate gegeben. Da nur NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC und NP₂EC (gilt auch für OP) gemessen wurden, beruhen auch die berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten auf diesen Bestimmungsstücken. Dabei kann nur dann von einem maximalen Umsatz ausgegangen werden, wenn keines dieser Elemente limitierend wird. Dies trifft jedoch nur dann zu, wenn nicht davon ausgegangen werden kann, dass bereits im Kanal die Umsetzung langkettiger Alkylphenole zu niedermolekularen Ethoxylaten bzw. Carboxylaten abgeschlossen ist. Dies wiederum hängt von der Kanaldurchlüftung, der Netzlänge, der Temperatur und anderen Einflussfaktoren ab.

Bei allen untersuchten Substanzen ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Abbaues festzustellen. Da keine gezielten Untersuchungen zur Bewertung des Einflusses der Temperatur auf die Entfernung durchgeführt wurden, sind hier Unsicherheiten vorhanden. Unter Berücksichtigung der genannten Einschränkungen und entsprechender Interpretation bieten die angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch gute Richtwerte zur Abschätzung der erzielbaren Ablaufwerte.

4.6.2 Arzneimittelrückstände

In Tabelle 45 sind die Entfernungen (qualitativ) der untersuchten Kläranlagen für die ausgewählten Arzneimittelrückstände zusammengefasst.

Tabelle 45: Zusammenfassung der beobachteten Entfernungen (qualitativ) der untersuchten Arzneimittelrückstände in den verschiedenen Anlagen

	$t_{TS, VC}$ bei 10°C [d]	Roxithromycin	Sulfamethoxazol	Ibuprofen	Diclofenac	Iopromid	Diazepam	Carbamazepin	Bezafibrat
V 1	1,5	--	+	--	--	--	--	--	--
V 2	10	+	+	++	-	+-	--	--	++
V 3	34	+	++	++	--	+-	--	--	++
V 4	>60	+-	+	++	--	+-	--	--	++
KA 1	1,5	--	--	--	--	--	--	--	-
KA 2	47	--	-	++	--	---	---	--	+-
KA 3	42	+-	---	++	+-	---	---	--	++
	182	---	+	++	+-	---	---	--	++
	550	---	---	++	+	---	---	--	++
KA 4	0,6	--	---	--	--	--	---	--	--
KA 4	19	--	---	++	--	+-	---	-	-
MBR	22	---	+-	++	--	---	---	--	++
	40	+	---	++	+-	---	---	--	+
	82	---	---	++	-	---	---	--	++

-- Entfernung <20 %

- 20 % ≤ Entfernung <40 %

+- 40 % ≤ Entfernung <60 %

+ 60 % ≤ Entfernung <80 %

++ 80 % ≤ Entfernung <100 %

Tabelle 46 enthält die Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe der untersuchten Abwasserreinigungsanlagen.

Tabelle 46: Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen [ng/l] der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe in den untersuchten Kläranlagen

	$t_{\text{TS, VG}}$ bei 10°C [d]	Roxithromycin	Sulfamethoxazol	Ibuprofen	Diclofenac	Iopromid	Diazepam	Carbamazepin	Bezafibrat
V 1	1,5	1614	618	2000	3480	1676	934	3828	3700
V 2	10	597	366	63	2700	666	766	3872	362
V 3	34	650	188	22	3267	569	903	3725	38
V 4	>60	1132	546	18	3320	902	704	3462	108
KA 1	1,5	57	91	2400	1300	5060	---	690	4800
KA 2	47	45	51	24	780	---	---	465	715
KA 3	42	36	---	10	1533	---	---	952	10
	182	---	50	13	1536	---	---	1594	11
	550	---	---	21	1680	---	---	1339	692
KA 4	0,6	18	---	3675	1438	704	---	1190	1625
KA 4	19	19	---	300	1300	345	---	760	1030
MBR	22	---	56	22	3464	---	---	1619	103
	40	31	---	70	2140	---	---	794	1550
	82	---	---	24	2033	---	---	1147	73

Die Antibiotika Roxithromycin und Sulfamethoxazol wurden in den untersuchten Kläranlagen nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Wurde eine Substanz im Anlagenzulauf gemessen, so war sie zumeist auch im Ablauf vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass die untersuchten Antibiotika in Abwasserreinigungsanlagen nur zum Teil abgebaut werden. Bei den Laborkläranlagen wurden Entfernungen zwischen 60 % und 80 % berechnet, welche deutlich oberhalb jener liegen, welche aus den Beprobungen der Kläranlagen bestimmt wurden. Zu berücksichtigen ist dabei, dass bei den Laborkläranlagen mit Zulaufkonzentrationen von jeweils 2 µg/l gearbeitet wurde. In den Kläranlagenzuläufen lagen die Messwerte zumeist unterhalb oder im Bereich von 100 ng/l.

Die untersuchten Antibiotika werden zumindest teilweise abgebaut. Auffällig ist, dass bei einigen Beprobungen die gemessenen Ablaufkonzentrationen oberhalb der Zulaufwerte lagen (z.B. bei KA 2 und KA 4). Eine Erklärung hierfür bietet die in der Kläranlage zu erwartende Konjugatspaltung und die damit verbundene Freisetzung der Ausgangssubstanz. Vor allem Sulfamethoxazol wird nur zu 15-20 % unverändert ausgeschieden. So wurde bei Untersuchungen von Kläranlagenzuläufen der Metabolit N₄-Acetyl-Sulfamethoxazol in erheblich höheren Konzentrationen als die Reinsubstanz

nachgewiesen. Rund 70 % der Zulauffracht lagen in metabolisierter Form vor. Im Ablauf der Anlage wurde dieser Sulfamethoxazolmetabolit nicht mehr gefunden (Clara et al., 2003a).

Angaben in der Literatur weisen auf eine eingeschränkte Abbaubarkeit der untersuchten Antibiotika hin. Sowohl Roxithromycin als auch Sulfamethoxazol wurden regelmäßig in Kläranlagenabläufen und in Gewässern nachgewiesen (Hirsch et al., 1999). Ternes et al. (1999a; zitiert in Reinke, 2003) bestimmten für Roxithromycin mittlere Entfernungen in Kläranlagen von 30 % bis 50 %. Die in KA 3 und im Membranbioreaktor bestimmten Entfernungsraten sind mit diesen Angaben vergleichbar. Entgegen den präsentierten Ergebnissen wird Sulfamethoxazol in der Literatur als nicht abbaubar beschrieben (Richardson und Bowron, 1985; zitiert in Reinke, 2003). Al-Ahmad et al. (1999) stellten bei einem „closed bottle test“ (OECD/OCDE, 1992) weder nach 28 Tagen noch nach 40 Tagen eine Verminderung von Sulfamethoxazol fest. Auch Kümpel et al. (2001) bezeichnen diese zwei Antibiotika als persistent.

Demgegenüber stehen die Ergebnisse der Laborversuche. Bei den Versuchskläranlagen wurden immerhin Entfernungen von bis zu 80 % berechnet. Der in Kapitel 4.4.2.1 beschriebene Abbauprobversuch weist ebenfalls auf eine gute Abbaubarkeit der zwei untersuchten Antibiotika hin. Die aeroben Halbwertszeiten wurden mit rund 0,5 Tagen bestimmt. Es besteht jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen den im Labor erzielten Ergebnissen und den Resultaten der Kläranlagenbeprobungen, wonach eine Übertragung der Laborergebnisse auf existierende Kläranlagen nicht möglich ist. Für eine Beurteilung des Verhaltens dieser Verbindungen bei der Abwasserreinigung ist die Berücksichtigung der Metaboliten erforderlich.

Das Röntgenkontrastmittel Iopromid wurde nur in den Zuläufen der Kläranlagen eins und vier in quantifizierbaren Konzentrationen gemessen. Die Bilanzierungen dieser Kläranlagen und die Ergebnisse der Laborversuche zeigen hinsichtlich der Entfernung von Iopromid eine gute Übereinstimmung. Die Entfernung ist abhängig vom Schlammalter. Ähnlich wie bei Bisphenol-A und den Hormonen erfolgt bei Schlammaltern größer zehn Tagen eine Elimination, die zwischen 40 % und 60 % der Zulauffracht liegt. Bei den höchsten eingestellten Schlammaltern wurden Restbelastungen von rund 570 ng/l gemessen. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu Literaturangaben, nach denen iodierter Röntgenkontrastmittel als sehr persistent beschrieben werden (Heberer, 2002a). Steger-Hartmann et al. (2002) berichten über eine weitgehende Entfernung von Iopromid bei Versuchen mit Laborkläranlagen, stellten jedoch eine Konzentrationsabhängigkeit des Abbaues fest. Bei Zulaufkonzentrationen von rund 100 µg/l wurde keine Entfernung beobachtet. Die Konzentrationen in realen Kläranlagenzuläufen wie auch die bei den beschriebenen Laborkläranlagen lagen deutlich unterhalb dieser Schwellenkonzentration, womit eigentlich kein Abbau zu erwarten wäre. Kalsch (1999) dokumentiert Versuche zur biologischen Abbaubarkeit von Iopromid, wobei eine Ausgangskonzentration von rund 1,5 µg/l eingesetzt wurde. Nach einer Kontaktzeit von 54 Stunden waren nur mehr rund 85 % des eingesetzten Iopromids nachweisbar. Davon waren ca. 16 % an den Schlamm gebunden und die restlichen 60 % wurden in zwei Metaboliten umgesetzt. Ein Abbau wurde nicht beobachtet (Kalsch, 1999). Die Ergebnisse der Durchlaufversuche und der

Kläranlagenbeprobungen liegen mit berechneten Entfernungen von 40 %-60 % in einem vergleichbaren Bereich. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Kalsch (1999) kann davon ausgegangen werden, dass keine Mineralisierung von Iopromid stattgefunden hat, sondern in den jeweiligen Abläufen die zwei Hauptmetaboliten angereichert werden. Diese Folgerung kann durch Analytikdaten nicht bestätigt werden, weil keine Metaboliten bestimmt wurden. Da im Wesentlichen nur Ergebnisse der Versuchsanlagen zur Verfügung stehen, wird aufgrund dieser eingeschränkten Datenbasis keine Näherung für ein Grenzschlammalter gegeben.

Das Analgetikum Ibuprofen (siehe Abbildung 67) und der Lipidsenker Bezafibrat (Abbildung 68) werden in Abhängigkeit vom Schlammalter nahezu vollständig aus dem Abwasser entfernt.

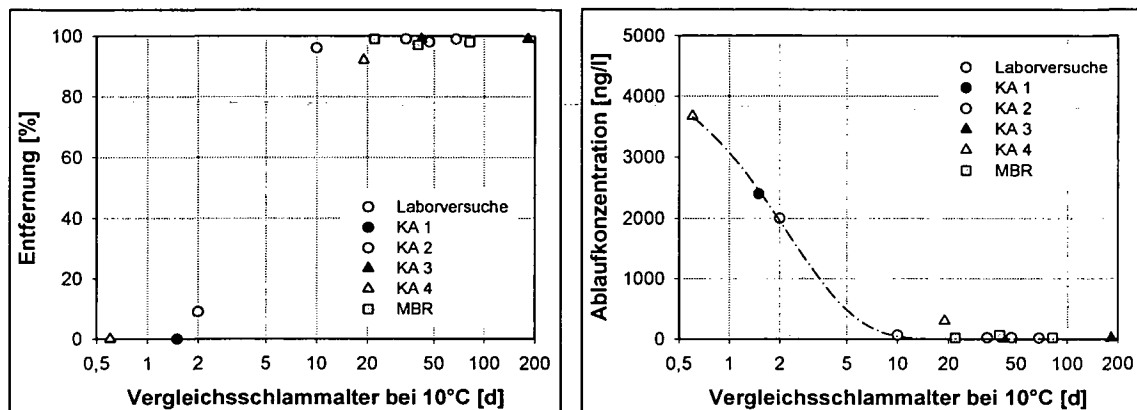


Abbildung 67: Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Ibuprofen in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C

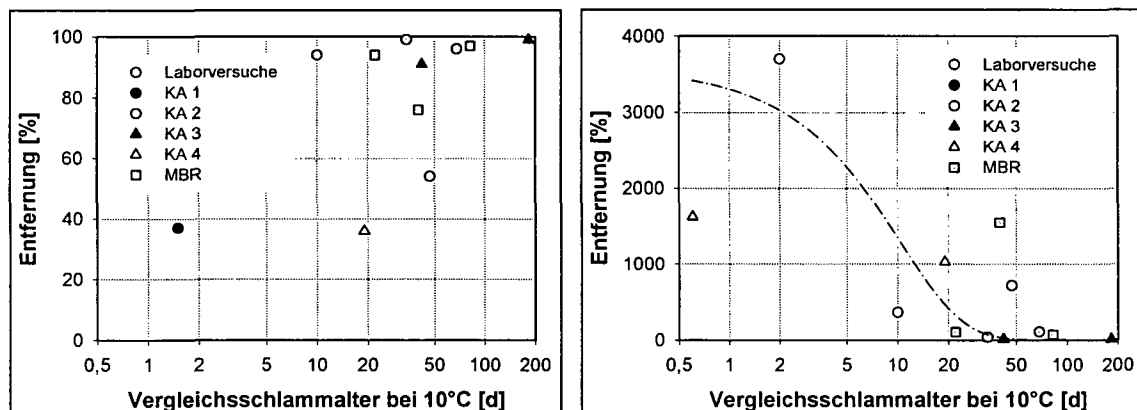


Abbildung 68: Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Bezafibrat in Abhängigkeit vom Vergleichsschlammalter bezogen auf 10°C

Diese Ergebnisse decken sich mit Literaturangaben. Richardson und Bowron (1985; zitiert in Reinke, 2003) beschreiben Ibuprofen als leicht abbaubar. Zwiener et al. (2001) erzielten in Pilotanlagen Entfernungen für Ibuprofen von rund 60 %. Auch Stumpf et al. (1998) beschreiben Ibuprofen als leicht entfernbar. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass von den zwei Hauptmetaboliten des Ibuprofens, Hydroxyibuprofen und Carboxyibuprofen, nur Carboxyibuprofen rasch und vollständig mineralisiert wird. Hydroxyibuprofen wird als schwer abbaubar eingestuft. Buser et al. (1999) beschreiben, dass während der Abwasserreinigung eine 95 %ige Entfernung von Ibuprofen und dessen Metaboliten erfolgte. Nachdem bei den beschriebenen Untersuchungen keine

Metaboliten bestimmt wurden, ist keine Aussage darüber möglich, ob das im Zulauf gemessene Ibuprofen vollständig abgebaut oder nur metabolisiert wurde.

Auch Bezafibrat wird in den untersuchten Anlagen weitgehend entfernt. Ähnliche Ergebnisse werden von Ternes et al. (1998) und Stumpf et al. (1999) dokumentiert. Bei dieser Substanz wurde eine deutliche Abhängigkeit der berechneten Entfernung von der Temperatur im Reaktor festgestellt.

Die gute biologische Abbaubarkeit von Bezafibrat und Ibuprofen wird auch von Untersuchungen zum Verhalten dieser zwei Substanzen bei der Bodenpassage belegt. Preuß et al. (2001) berichten, dass von beiden Substanzen in Langsandsfiltern bis zu 80 % der beaufschlagten Menge entfernt wurden. Die Umsatzgeschwindigkeiten, die für Ibuprofen und Bezafibrat bei den Abbaubersuchen ermittelt wurden, sind als zu niedrig einzuschätzen. Dies ist dadurch begründet, dass bereits der erste Messwert nach der Zugabe bereits unterhalb der Bestimmungsgrenze lag. Somit ist die zeitliche Referenzspanne nicht definiert und es erfolgt eine Unterschätzung der realen Umsatzraten.

Auch bei diesen zwei Verbindungen kann eine Beschreibung des Abbaues entsprechend dem in Kapitel 2.4.5 beschriebenen Ansatz erfolgen. In Abhängigkeit des Betriebsschlammalters und unabhängig von der Zulaufbelastung kann eine nahezu vollständige Entfernung von Ibuprofen und Bezafibrat erreicht werden. Die jeweiligen Grenzschlammalter können für Ibuprofen mit rund 5 Tagen und für Bezafibrat mit rund 10 Tagen angegeben werden. Während Ibuprofen nur einen geringen Schwankungsbereich von wenigen Tagen aufweist, ist dieser bei Bezafibrat deutlicher ausgeprägt.

Diclofenac wurde mit Ausnahme von Kläranlage 3 in keiner der untersuchten Anlagen in signifikantem Ausmaß entfernt. Auch in der Literatur wird Diclofenac als schwer abbaubar beschrieben. Zwiener et al. (2001) erzielten in Pilotanlagen Diclofenac Entfernungen zwischen eins und sechs Prozent und auch Buser et al. (1999) konnten keine signifikante Verminderung von Diclofenac feststellen. Heberer (2002b) bestimmt für verschiedene Kläranlagen in Berlin eine mittlere Entfernung von Diclofenac von rund 15 % und bestätigt die Ergebnisse der anderen Autoren. Im Membranbioreaktor wurde während der Beprobung im Mai 2002 ebenfalls keine Entfernung dieses Analgetikums beobachtet. Mit der Anhebung des Schlammalters steigt jedoch die Entfernung auf vergleichbare Werte wie in KA 3 an. Nur Ternes et al. (1998) berichten mit Entfernungen von 69 % über ähnliche Ergebnisse.

Warum nur an diesem Standort eine Entfernung von Diclofenac festgestellt wurde, kann nur hypothetisch begründet werden. Eine Erklärung wäre, dass in dem Abwasser spezifische Stoffe enthalten sind, welche einen Abbau erst ermöglichen. Infolge fehlender Industrie entspricht die Abwassercharakteristik der eines häuslichen Abwassers. Der einzige erkennbare Unterschied liegt in der starken Aufkonzentrierung des Abwassers. Ob dies jedoch die beobachteten Entfernungen bedingt, kann nicht abgeschätzt werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit bietet der extreme Hungerzustand (sehr hohes Schlammalter), dem die Bakterien in der spezifischen Anlage unterworfen sind. Es ist denkbar, dass unter derartig limitierenden Bedingungen Umsatzpfade zur Energiegewinnung etabliert werden, welche in nährstoffreicheren Umgebungen nicht auftreten. Da vergleichbare Entfernungen von Diclofenac jedoch

auch in der Membranversuchsanlage bei deutlich geringeren Schlammaltern beobachtet wurden, ist diese Hypothese eher abzulehnen.

Das Beruhigungsmittel Diazepam und das Antiepileptikum Carbamazepin wurden in den untersuchten Anlagen nicht entfernt. Die Aussagen zu Diazepam stützen sich dabei vor allem auf die Laborversuchsanlagen, nachdem diese Substanz außer in KA 1 in keiner der beprobten Kläranlagen nachweisbar war. In der Literatur finden sich nur wenige Angaben zu Diazepam. So wurde diese Substanz nur in geringsten Mengen in Kläranlagenabläufen und Gewässern gemessen, wobei die maximal gemessenen Konzentrationen deutlich unterhalb von 100 ng/l lagen. In Anbetracht der geringen jährlichen Abgabemenge dieser Substanz (125 kg/Jahr), sind derart geringe Konzentrationen zu erwarten.

Bei Carbamazepin decken sich die beschriebenen Ergebnisse mit den Beobachtungen anderer Autoren (Ternes, 1998; Andreati et al., 2002; Heberer, 2002b). In keiner der genannten Studien wurde eine signifikante Carbamazepinverringerung beobachtet. Nachdem Carbamazepin nicht zur Adsorption an Partikel tendiert, wurde auch während der Bodenpassage keine nennenswerte Entfernung von Carbamazepin festgestellt (Preuß et al., 2001; Kreuzinger et al., in press; Zessner et al., in press). Demnach ist diese Substanz auch als Abwassertracer im Grundwasser bzw. in Oberflächengewässern geeignet (Clara et al., in press).

4.6.3 Kosmetikainhaltstoffe

Nachdem für die Laborversuche keine Reinsubstanzen für eine Zugabe zur Verfügung standen, wurden die polyzyklischen Moschusverbindungen Tonalid und Galaxolid nur auf den beprobten Kläranlagen gemessen. Die berechneten Entfernungen dieser zwei Substanzen für die untersuchten Abwasserreinigungsanlagen sind in Tabelle 47 zusammengefasst. Tabelle 48 enthält die mittleren gemessenen Ablaufkonzentrationen der beprobten Kläranlagen.

Tabelle 47: Zusammenfassung der beobachteten Entfernungen (qualitativ) der polyzyklischen Moschusverbindungen in den untersuchten Anlagen

	$t_{TS,VG}$ bei 10°C [d]	Tonalid	Galaxolid
KA 1	1,5	+	+ -
KA 2	47	--	-
KA 3	42	++	++
	182	++	++
	550	++	++
KA 4	0,6	--	--
KA 4	19	+	+ -
MBR	22	++	++
	40	++	++
	82	++	++

-- Entfernung <20 % - 20 % ≤ Entfernung <40 % + - 40 % ≤ Entfernung <60 %
 + 60 % ≤ Entfernung <80 % ++ 80 % ≤ Entfernung <100 %

Tabelle 48: Mittelwerte der gemessenen Ablaufkonzentrationen für Tonalid und Galaxolid in den untersuchten Kläranlagen

	$t_{TS, VG}$ bei 10°C [d]	Tonalid	Galaxolid
KA 1	1,5	160	870
KA 2	47	170	535
KA 3	42	144	652
	182	145	451
	550	170	600
KA 4	0,6	377	1625
KA 4	19	140	730
MBR	22	163	455
	40	148	536
	82	92	373

In der folgenden Abbildung 69 und in Abbildung 70 sind die in den vorhergehenden Tabellen zusammengefassten Ergebnisse graphisch aufbereitet.

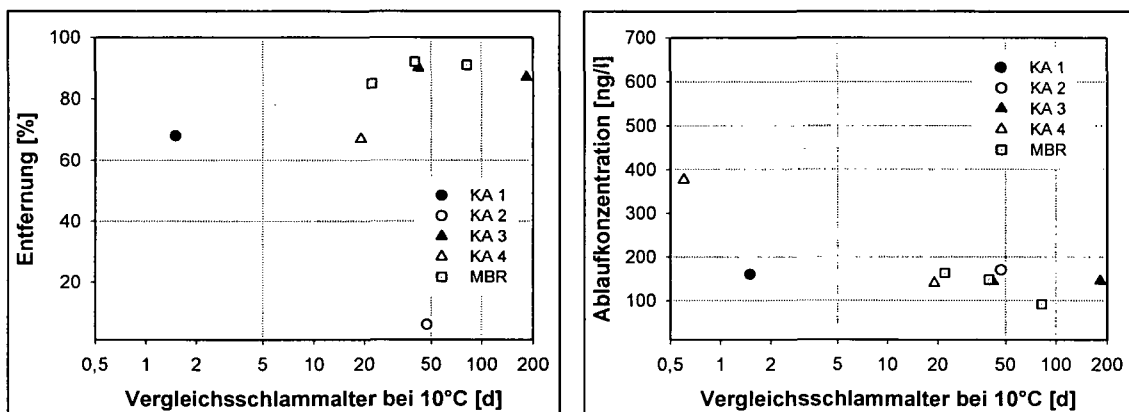


Abbildung 69: Berechnete Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Tonalid in den beprobten Kläranlagen in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter bei 10°C

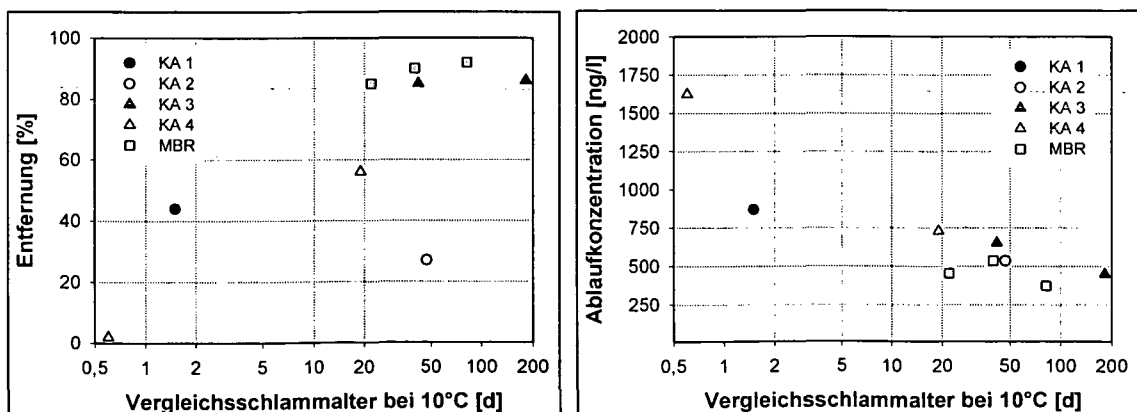


Abbildung 70: Berechnete Entfernungen [%] und mittlere Ablaufkonzentrationen für Galaxolid in den beprobten Kläranlagen in Abhängigkeit vom jeweiligen Vergleichsschlammalter bei 10°C

Mit steigendem Vergleichsschlammalter ist eine Verbesserung der Entfernung zu verzeichnen. Nur bei Kläranlage zwei werden im Vergleich zu den anderen untersuchten Anlagen geringere Entfernungen bestimmt. Ansonsten werden ab einem Schlammalter größer zehn Tagen für beide Substanzen Entfernungen von über 80 % der Zulauffracht errechnet.

Ähnliche Entfernungen sind von Simonich et al. (1998; zitiert in Balk und Ford, 1999) und auch von Rijs und Schäfer (1999, zitiert in Balk und Ford, 1999) für Kläranlagen in den Niederlanden und den Vereinigten Staaten dokumentiert. Simonich et al. (1998; zitiert in Balk und Ford, 1999) geben für Tonalid eine Entfernung von rund 89 % und für Galaxolid von rund 91 % an. Diese Ergebnisse decken sich mit den präsentierten Resultaten.

Balk und Ford (1999) stellten für keine der zwei Verbindungen einen Abbau im Sinne einer Mineralisierung fest. Beide Substanzen wurden jedoch in kurzer Zeit umgebaut. So wurde Tonalid in Abbauprobversuchen mit bestimmten Mikroorganismen innerhalb von drei Wochen um 80 % reduziert. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Galaxolid erreicht. Demnach ist davon auszugehen, dass ein hoher Prozentsatz der entfernten Fraktion im Ablauf in Form von Metaboliten vorliegt. Tonalid und Galaxolid weisen sowohl einen hohen Henrykoeffizienten als auch einen hohen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten auf. Entsprechend dem in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Kriterium neigen beide Substanzen zur Verflüchtigung. Mit Ausnahme von Kläranlage 1 sind alle beprobten Anlagen mit einer Druckbelüftung ausgestattet. Nach den Ausführungen in Kapitel 4.3 ist für diese Anlagen das Verflüchtigungspotential vernachlässigbar. Eine Ausnahme bildet die mit Oberflächenbelüftern ausgestattete KA 1. In dieser Anlage kann sowohl für Galaxolid als auch für Tonalid mit einer Entfernung von bis zu 40 % infolge Strippung gerechnet werden (vergleiche Abbildung 23). Bei den mit Druckbelüftung ausgestatteten Anlagen ist dieses Entfernungspotential auf rund 5 % begrenzt. Bestätigt wird dies z.B. durch die Ergebnisse der Bilanzierung der Hochlaststufe von KA 4. Weder bei Tonalid noch bei Galaxolid sind nennenswerte Entfernungen festzustellen.

Bei der Analyse der gemessenen Ablaufkonzentrationen ist eine Abhängigkeit vom Schlammalter festzustellen. Die erreichbare Ablaufkonzentration sinkt mit zunehmendem Schlammalter und scheint sich auf einen bestimmten Wert einzupendeln. Dieser liegt für Tonalid bei rund 150 ng/l und für Galaxolid bei rund 500 ng/l. Aus Abbildung 69 und Abbildung 70 kann jedoch kein Grenzschlammalter abgeleitet werden, weil im Schlammalterbereich zwischen einem und zehn Tagen keine Werte vorliegen. Ein kritischer Punkt ist zudem, dass die Ablaufkonzentration nicht gegen null tendiert. Wird davon ausgegangen, dass die zwei Substanzen biologisch abbaubar sind, so ist zu erwarten, dass dieser Abbau weitgehend vollständig erfolgt. Eine mögliche Erklärung ist, dass beim Unterschreiten einer bestimmten Grenzkonzentration die erzielbare Energieausbeute derart gering wird, dass kein weiterer Abbau erfolgt. Auf Tonalid scheint diese Erklärung anwendbar, wohingegen bei den Ablaufkonzentrationen von Galaxolid auch bei höheren Schlammaltern noch ein Trend zu erkennen ist. Nachdem so hohe Schlammalter jedoch nicht realistisch sind, bleiben Annahmen für diesen hohen Schlammalterbereich rein spekulativ. Aus den dargestellten Ergebnissen ist abzuleiten, dass mit einem Bemessungsschlammalter von rund 20 Tagen bezogen auf

eine Temperatur von 10°C sehr gute Ablaufwerte erreicht werden. Ob niedrigere Bemessungsschlammalter zu geringeren Ablaufwerten führen würden, ist aus den vorliegenden Daten nicht abzuschätzen.

Von allen untersuchten Verbindungen sind die polyzyklischen Moschusverbindungen die einzigen Substanzen die in der Faulung in signifikantem Ausmaß entfernt werden. KA 4 betreibt eine mesophile anaerobe Schlammstabilisierung mit einer hydraulischen Aufenthaltszeit von rund 30 Tagen. Tonalid wird in der Faulung zu rund 52 % (13 % bezogen auf den Anlagenzulauf) und Galaxolid zu rund 69 % (13 % bezogen auf den Anlagenzulauf) entfernt. Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit jenen von Van de Plassche und Balk (1997; zitiert in Balk und Ford, 1999). Die Autoren geben für die Faulung mittlere Entfernungen von Tonalid und Galaxolid von rund 40 % an. Auch Carballa (2003) erreichte bei Laborversuchen Entfernungen von rund 50 % für Tonalid und von rund 70 % für Galaxolid.

4.6.4 Vergleich Membranbioreaktor – konventionelle Belebung

Wie aus den in Tabelle 43, Tabelle 45 und Tabelle 47 zusammengefassten Ergebnissen hervorgeht, bestehen zwischen den zwei Systemen keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der erreichten Entfernungen (vergleiche Clara et al., 2003b). Die eingesetzte Membran (Ultrafiltration) bewirkt demnach keinen verstärkten Rückhalt der untersuchten Verbindungen. Aufgrund der jeweiligen Molekülgrößen war das auch nicht zu erwarten (Abbildung 71).

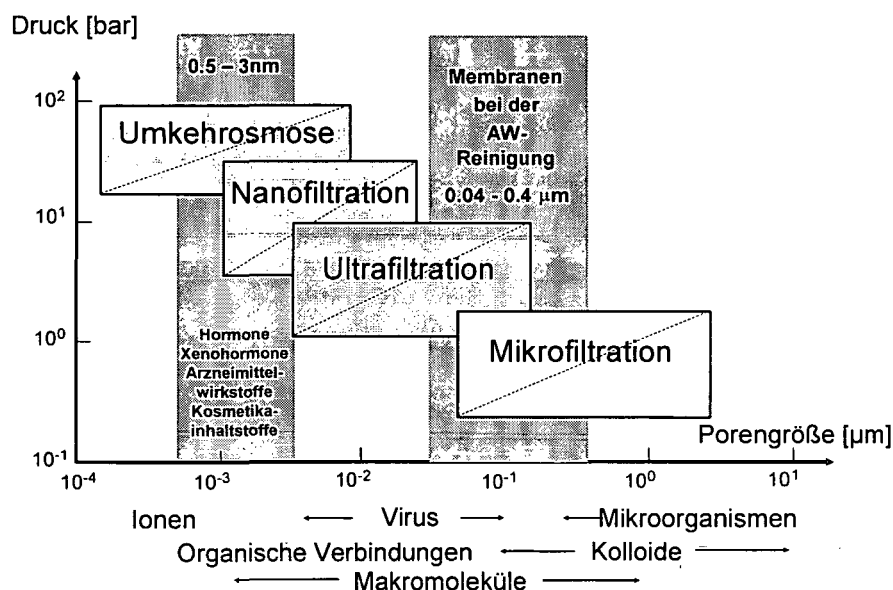


Abbildung 71: Einteilung der Membranverfahren nach der Porengröße und dem Betriebsdruck

Das Ziel der Untersuchungen des Membranbioreaktors lag vielmehr in einer Beurteilung des Einflusses des Schlammalter auf die Entfernungsleistung. Aufgrund des Wegfallens der Sedimentationsfähigkeit als Selektionskriterium ist in MBRs mit einer im Vergleich zu konventionellen Anlagen unterschiedlichen Biozönose zu rechnen

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist, dass auch der Abbau von Spurenstoffen überwiegend vom Schlammalter abhängig ist, wobei kein Unterschied zwischen einem Membranbioreaktor und einer konventionellen Anlage besteht. Die Membranfiltration bewirkt im Vergleich zu konventionellen Systemen eine

Verbesserung der Ablaufqualität bei Substanzen die gut an den Schlamm adsorbieren und im Schlamm aufkonzentriert werden. Von den untersuchten Substanzen zählen dazu die Industriechemikalien, die Hormone und die polyzyklischen Moschusverbindungen. Bei diesen Substanzen wird durch den Rückhalt der Feststoffe auch ein geringfügig verbesserter Spurenstoffrückhalt erreicht.

In Abbildung 72 ist der an die Schwebstoffe adsorbierte Anteil in Prozent der Gesamtablauffracht in Abhängigkeit von der Schwebstoffkonzentration im Ablauf (TS_e) und dem substanzspezifischen Adsorptionskoeffizienten K_D dargestellt.

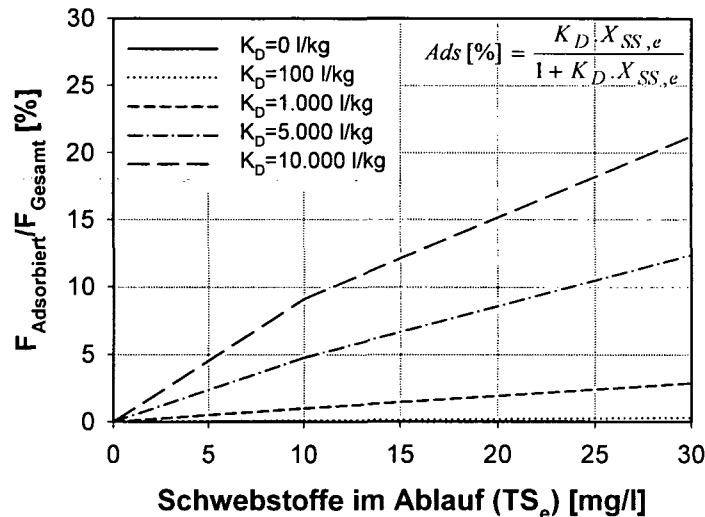


Abbildung 72: Verteilung zwischen gelöster Ablauffracht und Gesamtfracht in Abhängigkeit von der Schwebstoffkonzentration im Anlagenablauf und dem spezifischen Adsorptionskoeffizienten K_D

Für eine gut adsorbierbare Substanz (z.B. $K_D=10.000$ l/kg) und unter Annahme einer mittleren Schwebstoffkonzentration im Ablauf von rund 10 mg/l beträgt der über die Feststoffe emittierte Anteil rund 10 % der Gesamtablauffracht. Mit steigender Schwebstoffkonzentration im Anlagenablauf steigt auch dieser Anteil an.

Wird davon ausgegangen, dass eine konventionelle Kläranlage keine wesentlichen Betriebsstörungen aufweist, so kann die durch die Membranfiltration erreichbare Emissionsminderung vernachlässigt werden. Massiver Schlammabtrieb hingegen führt im Vergleich zu Membranbioreaktoren vor allem für gut adsorbierbare Substanzen zu einer verstärkten Gewässerbelastung.

5 Schlussbemerkungen

Der wichtigste Parameter für die Bemessung von Belebungsanlagen ist das Schlammalter. Dieses stellt ein grobes Maß für die mittlere Verweilzeit der Biomasse im Reaktor bei gleichzeitiger Schlammrückführung dar. Es können demnach nur jene Organismen im System erhalten und angereichert werden, die in der Lage sind, sich innerhalb dieses Zeitraumes zu vermehren. Somit besteht eine Kopplung zwischen dem Schlammalter und der Wachstumsrate. Demzufolge erlaubt ein hohes Schlammalter die Anreicherung langsam wachsender Bakterien und die Entwicklung einer breiteren Biozönose und somit die Ausbildung eines breiteren physiologischen Potentials als bei niedrigen Schlammaltern. Dieser Zusammenhang stellt die Grundlage für die Kopplung der Reinigungsleistung (Kohlenstoffentfernung, Nitrifikation) an das Schlammalter dar. Basierend auf diesem Zusammenhang ist die erreichbare Ablaufkonzentration eines bestimmten Stoffes eine Funktion des Schlammalters und ist unabhängig von der Zulaufkonzentration. Dies ist für jene Substanzen oder Substanzgruppen gültig, welche als Substrat für das Zellwachstum dienen (Primärsubstrat).

Da die untersuchten Substanzen zumeist nur in sehr geringen Konzentrationen vorkommen, ist davon auszugehen, dass diese in einem Kometabolismus als Kosubstrate verarbeitet werden. In diesem Fall stellt der Abbau des Primärsubstrates die Mindestanforderung dar. Die Identifikation und Zuordnung von Primärsubstraten zu den einzelnen Spurenschadstoffen ist nicht möglich. Ist jedoch die Zuordnung eines Grenzschlammalters möglich, so kann unabhängig von einem wachstumsbezogenen Abbau (Baustoffwechsel) bzw. einem Kometabolismus (Kombination Baustoffwechsel und Energiestoffwechsel) eine Mindestanforderung formuliert werden. Wie die beschriebenen Untersuchungen belegen, wurde für die meisten der ausgewählten Substanzen eine Verbesserung der erreichten Reinigungsleistung mit steigendem Schlammalter festgestellt. Einige der untersuchten Verbindungen, wie z.B. Bisphenol-A, Ibuprofen, Bezafibrat, (Tonalid), etc., weisen eine ausgeprägte Abhängigkeit des Abbaues vom Schlammalter auf. Für diese Substanzen kann mit der Wahl eines bestimmten Schlammalters die erzielbare Ablaufkonzentration angenähert werden. Das gewählte Schlammalter muss größer als das Grenzschlammalter unter Berücksichtigung des jeweiligen Schwankungsbereiches sein. Damit bietet das Schlammalter auch die Möglichkeit, die Spurenschadstoffemission abzuschätzen. Daraus folgt, dass das Prinzip des Schlammalters, auf dem die Richtlinie zur Bemessung einstufiger Belebungsanlagen der abwassertechnischen Vereinigung ATV-basiert, auch Aussagen über die Leistungsfähigkeit eines Systems zur Entfernung organischer Spurenstoffe zulässt.

Für die meisten der untersuchten Substanzen kann das zumindest erforderliche Schlammalter mit rund zehn Tagen angegeben werden, bezogen auf eine Temperatur von 10°C. Dies entspricht den Anforderungen für die Nitrifikation laut Tabelle 2 des ATV-Regelblattes A131 für die Bemessung kommunaler Kläranlagen. Für dieses Kriterium reichen aerobe Betriebsbedingungen. Bei einigen Verbindungen wie z.B. bei Nonylphenol und den Nonylphenolethoxylaten wird durch einen Wechsel des Sauerstoffmilieus eine Verbesserung der Ablaufqualität erreicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bestimmte aufeinander folgende Abbauprozesse unterschiedliche

Umweltbedingungen erfordern. Gering belastete Belebungsanlagen mit Stickstoffentfernung, in denen mit der Ausbildung anaerober Zonen zu rechnen ist, weisen auch für diese Verbindungen im Vergleich zu Hochlastanlagen einen höheren Wirkungsgrad auf.

Laut der ersten Abwasseremissionsverordnung für kommunales Abwasser 1.AEVfKA, BGBl. 210/1996 ist in Österreich für Kläranlagen ab einer Ausbaugröße größer 5.000 EW_{BSB60} eine Mindeststickstoffentfernung von 70 % gefordert. Laut Tabelle 2 des ATV-Regelblattes A131 ist zur Einhaltung dieser Anforderung in Abhängigkeit des Verhältnisses von anoxischem Beckenvolumen zu Gesamtvolumen ein Schlammalter zwischen 8,3 Tagen und 20 Tagen erforderlich. Die Einhaltung dieser Bemessungsvorschrift ermöglicht laut den präsentierten Ergebnissen auch eine weitgehende Einschränkung der Emission der untersuchten Spurenschadstoffe.

Bei Emissionsbetrachtungen in Bezug auf Spurenschadstoffe, sind auch potentielle Metaboliten zu berücksichtigen. Bei vielen Verbindungen sind die Abbaupfade und somit die entstehenden Abbauprodukte nicht bekannt. Wie schon erwähnt, können die Metaboliten toxischer als die Ausgangsprodukte sein, weshalb bei Risikosubstanzen die Untersuchung von Metaboliten einzuschließen ist. Da dies mit erheblichem Aufwand verbunden ist, muss die Auswahl der zu untersuchenden Stoffe eingegrenzt werden. Diese Eingrenzung ist aufgrund ökotoxikologischer Daten durchzuführen.

Nicht nur in der Frage der Identifikation von Metaboliten kommt der chemischen Analytik eine zentrale Rolle zu. Die meisten der untersuchten Substanzen kommen in der Umwelt in einem Konzentrationsbereich vor, der sehr hohe Anforderungen an die Analytik stellt. Diese hohen Anforderungen spiegeln sich in den Analytikkosten wieder. Diese Tatsache stellt sicherlich auch einen zu berücksichtigenden Parameter dar, wenn eine Emissionsbeschränkung der besprochenen Stoffe diskutiert wird. Für jede Form der gesetzlichen Regelung ist die Kontrolle dieser Regelung eine wichtige Voraussetzung. Diese Kontrolle muss mit vertretbarem Aufwand durchführbar sein. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt für viele Substanzen weder die Methodik noch die Zuverlässigkeit der Analytik gegeben sind, ist in Anbetracht der Kosten derzeit von keiner Regelung auszugehen.

In diesem Zusammenhang ist auch der Klärschlamm zu nennen. Die mögliche Belastung von Klärschlämmen mit verschiedensten organischen Spurenstoffen wird bereits jetzt als Argument gegen eine landwirtschaftliche Verwertung angeführt. Messungen sind nur in beschränktem Umfang in der Literatur verfügbar. Für die Hormone z.B. sind die analytischen Methoden zur Bestimmung dieser Substanzen am Schlamm erst im Entwicklungsstadium.

Die Klärschlammproblematik betrifft hauptsächlich Substanzen, die sehr gut an den Schlamm adsorbieren und nicht gut abbaubar sind. Von den untersuchten Stoffen sind dies die Xenohormone, die Östrogene und die polyzyklischen Moschusverbindungen. Bisphenol-A und die natürlichen Östrogene werden nahezu vollständig aus dem Abwasser entfernt. Unter Berücksichtigung von Gleichgewichtsbedingungen hinsichtlich der Adsorption ist somit auch die zu erwartende, am Schlamm adsorbierte Stoffmenge entsprechend gering. Bei Nonylphenol und dem synthetischen Hormon 17 α -Ethinylöstradiol ist dies nicht der Fall. Bei diesen ist eine nennenswerte Belastung der Schlämme zu erwarten. Inwieweit diese Frachten bei den aufgebrauchten

Klärschlamm-mengen relevant sind, stellt sicherlich eine der vielen offenen Fragen dar. Dabei sind auch eventuelle photochemische Reaktionen bzw. ein Abbau im Boden weitere zu berücksichtigende Punkte. Sowohl diese terrestrische Applikation als auch die aquatische Umwelt betreffende Emissionen sind jedenfalls hinsichtlich ihrer möglichen ökotoxikologischen Auswirkungen im Rahmen einer Risikoanalyse zu bewerten, bevor restriktive gesetzliche Maßnahmen gesetzt werden.

Es ist zu prüfen, ob die zu erwartenden Emissionen beim gegenwärtigen Stand des Wissens ein potentiell Risiko für die Umwelt darstellen. Dies ist für jede potentielle Risikosubstanz im Rahmen einer Risikoanalyse und -bewertung (Risk Assessment) zu beurteilen. Einen wesentlichen Aspekt des Risikomanagements stellen die Expositions- und die Wirkungsanalyse dar. Die Wirkungsanalyse erstellt Dosis-Wirkungsbeziehungen für bestimmte Risikosubstanzen und unterschiedliche Zielorganismen. Ein wichtiges Ergebnis der Wirkungsanalyse ist z.B. die Angabe von Konzentrationen bei denen ein bestimmter (z.B. Wachstumshemmung) bzw. kein Effekt auftritt (EC - Effektkonzentration, NOEC - Konzentration ohne nachweisbaren Effekt). Wichtig ist dabei die Angabe, worin der geprüfte Effekt besteht (Mobilität, Reproduktion, Wachstum, Biolumineszenz, usw.). Aus den Ergebnissen der Wirkungsanalyse wird ein Eingangswert für die Risikobewertung, der PNEC-Wert (Predicted No Effect Concentration) abgeleitet.

Aufgabe der Expositionsanalyse ist die Ermittlung oder Abschätzung der in der Umwelt vorhandenen bzw. zu erwartenden Konzentration einer bestimmten untersuchten Substanz. Das Ergebnis der Expositionsanalyse besteht in der Festlegung eines so genannten PEC-Wertes (Predicted Environmental Concentration).

Mittels dieser Faktoren erfolgt eine Risikoabschätzung, basierend auf dem Quotienten aus PEC zu PNEC. Ist dieser Wert größer als eins, so kann bei der bestehenden Datenlage davon ausgegangen werden, dass kein Risiko besteht. Ist der Quotient kleiner eins, ist von einem vorhandenen Risiko auszugehen und es sind entsprechende Maßnahmen zur Risikovermeidung zu setzen. Diese Beschreibung stellt nur eine grobe Skizzierung einer Risikoabschätzung dar, deren Ablauf schematisch in Abbildung 73 dargestellt ist.

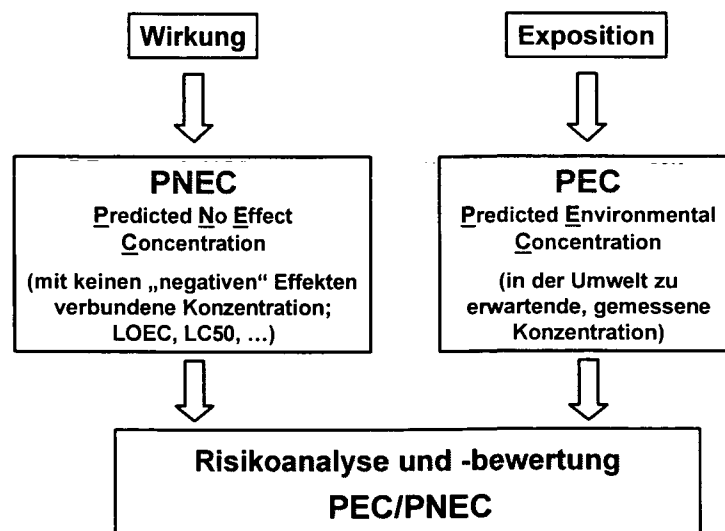


Abbildung 73: Vereinfachte schematische Darstellung einer Risikoanalyse und -bewertung

Die Festlegung von PEC-Werten erfolgt am sichersten durch Messungen in verschiedenen Umweltkompartimenten, jedoch ist damit ein sehr hoher Aufwand verbunden. Viele der einer Risikoanalyse zu unterwerfenden Verbindungen, wie z.B. die in dieser Arbeit beschriebenen, werden hauptsächlich über Abwässer in die Umwelt eingebracht. Wenn die Möglichkeit besteht, die Reinigungsleistung von Kläranlagen hinsichtlich dieser Verbindungen näherungsweise anzugeben, kann unter Berücksichtigung der im Gewässer zu erwartenden Verdünnung eine Konzentrationsabschätzung erfolgen. Das Schlammalter stellt nicht nur einen Bemessungswert dar, sondern kann einfach aus Betriebseinstellungen und genauer aus Massenbilanzen berechnet werden. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse besteht die Möglichkeit, aus dem jeweiligen Betriebsschlammalter eine Ablaufkonzentration und somit auch eine Entfernung zu bestimmen. Eine derartige Abschätzung ist auch mit den angegebenen stoffspezifischen Umsatzgeschwindigkeiten möglich. Die mit der dargestellten Methode ermittelten Werte sind jedoch mit Unsicherheiten behaftet. Eine sehr grobe Abschätzung ist mit den angegebenen Ergebnissen zwar möglich, jedoch sind die vorhandenen Unsicherheiten durch zusätzliche Untersuchungen einzuschränken. Vor allem der Einfluss der Temperatur ist dabei von Bedeutung.

Werden bestimmte Arzneimittel oder Industriechemikalien nicht abgebaut (z.B. Carbamazepin, Diazepam und teilweise auch Diclofenac), bzw. beinhalten die im Kläranlagenablauf und im Gewässer zu erwartenden Konzentrationen ein Risikopotential, so sind dieses und die zur Verfügung stehenden Maßnahmen zur Risikovermeidung im Einzelfall zu prüfen. Erweisen sich bestimmte Verbindungen als persistent und mobil, so ist vor allem bei der Gewinnung von Trinkwasser aus Oberflächengewässern eine Belastung des Trinkwassers zu erwarten. Eine derartige Verlagerung von Arzneimittelwirkstoffen vom Abwasser in das Trinkwasser wurde in Berlin beobachtet. Demzufolge erfolgt eine unbeabsichtigte Dauermedikation der Bevölkerung über das Trinkwasser.

Im Sinne einer nachhaltigen Sicherung der Wasserressourcen und vor allem des Trinkwassers ist entsprechend einem Mehrbarrierenprinzip die unerwünschte Beeinträchtigung bereits an der Quelle zu verringern. Es ist jedoch nicht möglich und sicherlich auch nicht sinnvoll, Arzneimittel deshalb zu verbieten, weil sie nicht abbaubar sind. Vielmehr müssen entsprechende Technologien entwickelt werden, um diese Verbindungen aus dem Abwasser zu entfernen bzw. Ablaufkonzentrationen zu erreichen, welche im Gewässer zu Konzentrationen führen, die mit einem für die Gesellschaft „akzeptablen“ Risiko verbunden sind.

Von den untersuchten Substanzen ist hier vor allem das Antiepileptikum Carbamazepin hervorzuheben. Diese Substanz wird weder in der Kläranlage noch im Boden in signifikantem Ausmaß entfernt. Diese Persistenz macht Carbamazepin zwar zu einem hervorragend geeigneten Tracer für Abwasser in der aquatischen Umwelt, führt jedoch auch dazu, dass diese Substanz häufig im Trinkwasser vorkommt. Unterschiedliche Technologien werden hinsichtlich ihres Entfernungspotentials bezüglich dieser Substanz und anderer Arzneimittelrückstände untersucht, wobei z.B. die Ozonierung eine weitgehende Entfernung zulässt. Jedoch auch andere Verfahren, unter anderem auch Membranverfahren wie Nanofiltration und Umkehrosmose, beinhalten ein noch

näher zu untersuchendes Potential zur Verringerung der Emissionen von Arzneimittelwirkstoffen und Industriechemikalien in die aquatische Umwelt.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit lag in der Untersuchung des weltweit am häufigsten eingesetzten Verfahrens in der Abwasserreinigung, dem Belebungsverfahren. Mit dem Membranbelebungsverfahren wurde zudem eine relativ neue und zukunftsrelevante Technologie in die Betrachtungen aufgenommen. Bezogen auf die Vielzahl möglicher Risikosubstanzen wurde nur eine verschwindend geringe Auswahl in die Untersuchungen einbezogen.

Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, sind mit zunehmender Beschäftigung mit der Thematik zahlreiche Unsicherheiten und Fragen entstanden. Diese wurden im Verlauf der Arbeit öfters angesprochen. Besonders hervorzuheben sind die Problematik der Metaboliten und die damit verbundenen analytischen Fragestellungen. Auch hinsichtlich des Verständnisses, wie der Abbau organischer Spurenstoffe in der Kläranlage erfolgt und wodurch dieser gesteuert wird, ergeben sich zahlreiche Fragen. Für eine modellmäßige Beschreibung ist die Bestimmung abgesicherter kinetischer Parameter erforderlich. Zur Festlegung dieser Parameter müssen jedoch die einem Abbau zugrunde liegenden Voraussetzungen bekannt sein. Dazu zählen z.B. die Fragen, wodurch ein Kometabolismus ausgelöst wird, in welchen Konzentrationsbereichen von einer Überlagerung von Primärabbau und Kometabolismus auszugehen ist, etc. Gerade bei dieser Überlagerung wird die Rolle der Konzentration als Steuerungsmechanismus für einen eventuellen Abbau deutlich, welcher wiederum durch Belastungsschwankungen beeinflusst ist.

Die beschriebenen und für die ausgewählten Substanzen dargelegten Methoden und Versuche bieten einen Ansatz zur Bestimmung von Parametern zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit von Abwasserreinigungsanlagen hinsichtlich des Entfernungspotentials organischer Spurenschadstoffe. Die dargelegten Ergebnisse haben auch die Eingeschränktheit des vorhandenen Wissens aufgezeigt. Durch die Identifikation wichtiger offener Fragen ist jedoch eine Zieldefinition für die weitere Behandlung der der Arbeit zugrunde liegenden Thematik möglich. Vor allem die Implementierung wissenschaftlicher Ergebnisse in praktische Anwendungen ist dabei zu berücksichtigen. Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag dazu dar, indem ein Zusammenhang zwischen bestehenden Bemessungsansätzen und erreichbaren Leistungspotentialen hergestellt wird.

6 Literatur

- Ahel, M. und Giger, W., 1993a. *Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates*. Chemosphere, 26(8), pp. 1461-1470.
- Ahel, M. und Giger, W., 1993b. *Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents*. Chemosphere, 26(8), pp. 1471-1478.
- Ahel, M., Giger, W. und Koch, M., 1994. *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. occurrence and transformation in sewage treatment*. Water Research, 28(5), pp. 1131-1142.
- Al-Ahmad, A., Daschner, F. D. und Kümmerer, K., 1999. *Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 37, pp. 158-163.
- 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), pp. 2869-2877.
- ARCEM. 2003a. *Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators - Modul I: Monitoring*. Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich, 3-85457-695-1. <http://www.arcem.at>
- ARCEM. 2003b. *Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators - Modul III: Öko- und humantoxikologische Risikobewertung*. Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich, 3-85457-695-1. <http://www.arcem.at>
- ARCEM. 2003c. *Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators - Modul IV: Risikomanagement*. Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich, 3-85457-695-1. <http://www.arcem.at>
- Artola-Garicano, E., Borkent, I., Damen, K., Jager, T. und Vaes, W. H. J., 2003. *Sorption Kinetics and Microbial Biodegradation Activity of Hydrophobic Chemicals in Sewage Sludge: Model and Measurements Based on Free Concentrations*. Environmental Science and Technology, 37(1), pp. 116-122.
- ATV-DVWK, 1997. *Biologische und weitergehende Abwasserreinigung*. ATV-Handbuch, ed. Abwassertechnische Vereinigung. 4. Auflage, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH. Berlin, ISBN 3-433-01462-0.
- ATV-DVWK, 2000. *A-131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*, ed. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e.V., GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik. ISBN 3-933707-41-2.
- Bajpai, A. K., Rajpoot, M. und Mishra, D. D., 2000. *Studies on the correlation between structure and adsorption of sulfonamide compounds*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 168(3), pp. 193-205.
- Balk, F. und Ford, R. A., 1999. *Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU - I. Fate and exposure assessment*. Toxicology Letters, 111(1-2), pp. 57-79.
- Baronti, C., Curini, R., D'Ascenzo, G., Di Corcia, A., Gentili, A. und Samperi, R., 2000. *Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water*. Environmental Science and Technology, 34(24), pp. 5059-5066.
- BGBI. 185, 1983. *Bundesgesetz vom 2. März 1983 über die Herstellung und das Inverkehrbringen von Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz)*. Bundesgesetzblatt Nr. 185/1983.
- BGBI. 210, 1996. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (1. AEV für kommunales Abwasser)*. Bundesgesetzblatt 210/1996 für die Republik Österreich, ausgegeben am 7. Mai 1996.
- BKH-Consulting-Engineers. 2000a. *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption - preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting*. European Commission DG ENV, Delft, The Netherlands. http://europa.eu.int/comm/environment/docum/bkh_main.pdf
- BKH-Consulting-Engineers. 2000b. *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption - preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting, Annex 14: Summary profiles of chemicals with information on use, production, emission, monitoring and legal status*. European Commission DG ENV, Delft, The Netherlands. http://europa.eu.int/comm/environment/docum/bkh_main.pdf
- Bliefert, C., 2002. *Umweltchemie*. 3, Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, ISBN 3-527-30374-X.
- Bolz, U., 2002. *Mündliche Mitteilung*.

- Brauch, H. J., Sacher, F., Denecke, E. und Tacke, T., 2000. *Wirksamkeit der Uferfiltration für die Entfernung von polaren organischen Spurenstoffen. (Efficiency of bank filtration for the removal of polar organic tracer compounds)*. GWF Wasser Abwasser, 14, pp. 226-234.
- Buser, H.-R., Poiger, T. und Müller, M. D., 1999. *Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater*. Environmental Science and Technology, 33(15), pp. 2529-2535.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T. und Lema, J. M., 2003. *Fate of PPCPs during primary treatment and anaerobic treatment of sewage sludge*. POSEIDON Symposium, 04.-05.11.2003, Braunschweig, Germany.
- Clara, M., McArdell, C. S., Alder, A. C., Göbel, A., Joss, A., Keller, E., Kreuzinger, N., Martinez, E., Plüss, H., Siegrist, H. R. und Strenn, B., 2003a. *Einfluss des biologischen Reinigungsverfahrens illustriert anhand von Massenbilanzen ausgewählter Mikroverunreinigungen*. POSEIDON Symposium, 04.-05.11.2003, Braunschweig, Germany.
- Clara, M., Strenn, B., Ausserleitner, M. und Kreuzinger, N., 2003b. *Comparison of the behaviour of selected micro pollutants in a membrane bioreactor and a conventional wastewater treatment plant*. In *Proceedings of IWA Ecohazard2003 Conference*. 15.-17. September, Aachen, Deutschland.
- Clara, M., Strenn, B. und Kreuzinger, N., in press. *Carbamazepine as a possible wastewater marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration*. Water Research.
- COM 01, 2000. *Mitteilung der Kommission über die Anwendbarkeit des Vorsorgeprinzips*. Brüssel, den 2.2.2000.
- COM 706, 1999. *Communication from the commission to the council and the european parliament: Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife*, Brussels, 17.12.1999, <http://europa.eu.int/comm/environment/docum/99706sm.htm>.
- Duncan, A. M., Phipps, W. R. und Kurzer, M. S., 2003. *Phyto oestrogens*. Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism, 17(2), pp. 253-271.
- EC, 2002. *Opinion of the scientific committee on veterinary measures relating to public health on - Review of previous SCVPH opinions of 30 April 1999 and 3 May 2000 on the potential risks to human health from hormone residues in bovine meat and meat products*, http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scv/out50_en.pdf.
- EC, 2003a. *TGD - Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances*. Part II, Chapter 3, Environmental Risk Assessment.
- EC, 2003b. *TGD - Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances*. Part III, Chapter 4, Use of (Quantitative) Structure Activity Relationships ((Q)SARs).
- ECT Oekotoxikologie GmbH, 2003. *Liste physikalisch-chemischer Stoffeigenschaften der ausgewählten Substanzen*. präsentiert am 5. POSEIDON-Meeting, 02.04.-05.04.2003, Wien, Österreich.
- ERA-BPA. 2002. *Risk Assessment of Bisphenol A*. Rapporteur United Kingdom, R325_0202_env_hh, Draft Version. http://ecb.jrc.it/Risk-Assessment-Documents/DRAFT/R325_0202_env_hh.pdf
- ERA-NP. 1999. *Risk Assessment of 4 - Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol*. Europäische Kommission, Risk & Policy Analysts, R017_0104_env_hh, Draft Version
- EUROPA, 2003. *Endocrine Disruptors Website*, 13/03/2003, <http://europa.eu.int/comm/environment/endocrine>.
- Filipov, E., Schwarz-Scharfenberg, B., Pakert, M. und Kunst, S., 2002. *Batch-Versuche zum aeroben und anaeroben Abbau- und Adsorptionsverhalten von natürlichen und synthetischen-Estrogenen*. In B. Bilitewski, D. Weltin und P. Werner (Editors), *Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik*, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten, ISBN 3-934253-12-1 23, Dresden, Deutschland. pp. 116-128.
- Friedman, M. und Brandon, D. L., 2001. *Nutritional and Health Benefits of Soy Proteins*. J. Agric. Food Chem., 49(3), pp. 1069-1086.
- Guengerich, P. F., 1990. *Minirevue: Metabolism of 17-alpha-ethynylestradiol in humans*. Life Sciences, 47, pp. 1981-1988.
- Gujer, W., 1999. *Siedlungswasserwirtschaft*, Springer Verlag. Berlin, ISBN 3-540-65769-X.
- Hafner, D., 2000. *Skriptum zum Kurs der Pharmakokinetik*, Universität Düsseldorf, Medizinische Fakultät, Institut für Pharmakologie und klinische Pharmakologie, <http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~hafner/kinetikp.html>.
- Heberer, T., 2002a. *Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicology Letters, 131(1-2), pp. 5-17.
- Heberer, T., 2002b. *Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water*. Journal of Hydrology, 266(2-3), pp. 175-189.

- Heberer, T., Verstraeten, I. M., Meyer, M. T., Mechliniski, A. und Reddersen, K., 2001. *Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration - preliminary results from investigations in Germany and the United States*. Water Resources Update, 120, pp. 4-17.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. und Kratz, K.-L., 1999. *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. The Science of The Total Environment, 225, pp. 109-118.
- Hohenblum, P. 2003. *Moschusverbindungen in Produkten*. BE-184, Umweltbundesamt GmbH, Wien, Österreich, 3-85457-574-2
- Hurwitz, A. R. und Liu, S. T., 1977. *Determination of aqueous solubility and pKa values of estrogens*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 66(5), pp. 624-627.
- IAS, 2003. *Medizinische Chemie: Vorlesungsunterlagen - Kapitel 6: Pharmakokinetik*, Institut für Angewandte Synthesechemie, Technische Universität Wien, http://www.ias.tuwien.ac.at/student/E163OC_download/downloads/medchem06.pdf.
- IUV, 2003. *Wasser Wissen: Adsorption*, Institut für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen, <http://wasser-wissen.de/abwasserlexikon/a/adsorption.htm>.
- Janssen, I., Feller, R. und Schramm, C. 1998. *Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich*. Im Auftrag des BMUJF. Schriftenreihe des BMUJF, Band 44
- Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P. R. und Siegrist, H., 2003, *Removal of estrogens in municipal wastewater treatment*. POSEIDON Symposium, 04.-05.11.2003, Braunschweig, Germany.
- Kalsch, W., 1999. *Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide*. The Science of The Total Environment, 225(1-2), pp. 143-153.
- Kavlock, R. J., Daston, G. P., DeRosa, C., Fenner-Crisp, P., Gray, L. E., Kaattari, S., Lucier, G., Luster, M., Mac, M. J., Maczka, C., Miller, R., Moore, J., Rolland, R., Scott, G., Sheehan, D. M., Sinks, T. und Tilson, H. A., 1996. *Research Needs for the Risk Assessment of Health and Environmental Effects of Endocrine Disruptors: A Report of the U.S. EPA-sponsored Workshop*. Environmental Health Perspectives, 104, pp. 715-740.
- Köhler, W., Schachtel, G. und Voleske, P., 1995, *Biostatistik: Einführung in die Biometrie für Biologen und Agrarwissenschaftler*. 2. Auflage, Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, Deutschland, ISBN 3-540-59252-0.
- Körner, W., Bolz, U., Süßmuth, 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), pp. 1131-1142.
- Kozak, R. G., D'Haese, I. und Verstraete, W., 2001. *Pharmaceuticals in the Environment: Focus on 17 α -ethinyloestradiol*. In Klaus Kümmerer (Editor), *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-41067-8. pp. 49-65.
- Kreuzinger, N. 2000. *Wechselwirkung von physikalischen, chemischen und biotischen Prozessen in aquatischen Systemen: Auswirkungen in Vorflutern mit unterschiedlichem Abwassereinfluss*. Dissertation. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien, Wien, Österreich.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B. und Vogel, B., in press, *Investigation On The Behaviour Of Selected Pharmaceuticals In The Groundwater After Infiltration Of Treated Wastewater*. In IWA 4th International Symposium on Wastewater Reclamation and Reuse. 12-14 November 2003, Mexico City, Mexico.
- Kümpel, T., Alexy, R. und Kümmerer, K., 2001. *What do we know about Antibiotics in the Environment*. In Klaus Kümmerer (Editor), *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-41067-8. pp. 67-79.
- Lai, K. M., Johnson, K. L., Scrimshaw, M. D. und Lester, J. N., 2000. *Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems*. Environmental Science and Technology, 34(18), pp. 3890-3894.
- Langford, K. H. und Lester, J. N., 2003. *Fate and behaviour of endocrine disruptors in wastewater treatment processes*. In J.W. Birkett und J.N. Lester (Editors), *Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes*, Lewis Publisher & IWA Publishing, London, UK. pp. 103-144.
- Larsson, D. G. J., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, A. H., Olsson, P.-E. und Förlin, L., 1999. *Ethinylestradiol - an undesired fish contraceptive?* Aquatic Toxicology, 45(2-3), pp. 91-97.
- Leisewitz, A. und Schwarz, W. 1997. *Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien*. Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH, Frankfurt/Main, 106 01 076 im Auftrag des Umweltbundesamtes
- Lobos, J. H., Leib, T. K. und Su, T.-M., 1992. *Biodegradation of Bisphenol A and other Bisphenols by a gram-negative aerobic Bacterium*. Applied and Environmental Microbiology, 58(6), pp. 1823-1831.

- Manzano, M. A., Perales, J. A., Sales, D. und Quiroga, J. M., 1999. *The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water*. Water Research, 33(11), pp. 2593-2600.
- Marcomini, A., Capri, S., Brunner, P. H. und Giger, W., 1988. *Mass fluxes of linear alkylbenzenesulphonates nonylphenol, nonylphenol mono- and diethoxylate through a sewage treatment plant*. In G. Angeletti and A. Bjorseth (Editor), *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*, Reidel Publication Company, Dordrecht, Holland. pp. 266-277.
- Matter-Müller, C., Gujer, W. und Giger, W., 1981. *Transfer of volatile substances from water to the atmosphere*. Water Research, 15(11), pp. 1271-1279.
- Metzger, J. W. 2000. *Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenartiger Wirkung im Abwasser Identifizierung - Quantifizierung und Abschätzung des Gefährdungspotenzials durch die Kombination von GC-MS und in vitro-Biotest (E-Screen-Assay)*. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart, Stuttgart, Deutschland
- Müller, H. 1999. *Themenbereich A - Plausibilitätsprüfung in der Eigenüberwachung*. ÖWAV Workshop Biologische Abwasserreinigung, Wien, 21.-22. September 1999, A1-A36
- Nowak, O., 1995. *Nährstoff- und Schwermetallfrachten im Klärschlamm*. In Helmuth Kroiss (Editor), *Abwasserreinigung - Probleme bei der praktischen Umsetzung des Wasserrechtsgesetzes*, Wiener Mitteilungen 125, Insitut für Wassergüte und Abfallwirtschaft - TU Wien, Wien, ISBN 3-85234-015-2. pp. J1-J54.
- Nowak, O. 2000. *Bilanzierung in der Abwasserreinigung*. Habilitationsschrift. Fakultät für Bauingenieurwesen, Technische Universität Wien, Wien, Austria.
- Nowak, O., Franz, A., Svardal, K., Müller, V. und Kühn, V., 1999. *Parameter estimation for activatedsludge models with the help of mass balances*. Water Science and Technology, 39(4), pp. 113-120.
- ÖAK, 2003, *Die österreichische Apotheke in Zahlen*, ed. M. Traxler und A. Koessler, Österreichische Apothekerkammer. 1090 Wien, Österreich.
- OECD/OCDE, 1989. *Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method*. OECD Guideline for Testing of Chemicals, 117.
- OECD/OCDE, 1992. *Closed Bottle Test*. OECD Guideline for Testing of Chemicals, 301D, adopted by the council on 17th July 1992, Paris.
- OECD/OCDE, 1993. *Ready Biodegradability, Manometric Respirometry Test*. OECD Guideline for Testing of Chemicals, 301F.
- OECD/OCDE, 2000. *Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method*. OECD Guideline for Testing of Chemicals, 106.
- Preuß, G., Willme, U. und Zullei-Seibert, N., 2001. *Verhalten ausgewählter Arzneimittel bei der künstlichen Grundwasseranreicherung - Eliminierung und Effekte auf die mikrobielle Besiedlung [Behaviour of some Pharmaceuticals during Artificial Groundwater Recharge - Elimination and Effects on Microbiology]*. Acta hydrochim. hydrobiol., 29(5), pp. 269-277.
- Reinke, H. 2003. *Arzneistoffe in Elbe und Saale*. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Sonderbericht der ARGE Elbe
- Reisner-Oberlehner, M., 1998. *Bestehende gesetzliche Regelungen und internationale Aktivitäten*. In Helmuth Kroiss (Editor), *Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt*, Wiener Mitteilungen 153, Insitut für Wassergüte und Abfallwirtschaft - TU Wien, Wien, ISBN 3-85234-044-6. pp. 131-138.
- Richardson, M. L. und Bowron, J. M., 1985. *The fate pharmaceutical chemicals in the aquatic environment*. J. Pharm. Pharmacol., 37, pp. 1-12.
- Rijs, G. B. J. und Schäfer, A. J. 1999. *Musken*. Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment RIZA, Lelystad, Niederlande, RIZA Report 99.006
- Roberts, i. V., Munz, C. und Dändliker, P., 1984. *Modelling volatile organic solute removal by surface and bubble aeration*. J. Wat. Pollut. Control Fed., 56, pp. 157-163.
- Roche, 1998, *Roche Lexikon Medizin*, ed. Hoffmann-La Roche AG. 4. Auflage, Urban & Fischer Verlag. München, Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm, ISBN 3-541-17114-6.
- Rogers, H. R., 1996. *Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges*. The Science of The Total Environment, 185(1-3), pp. 3-26.
- Römbke, J., Knacker, T. und Stahlschmidt-Allner, P. 1996. *Umweltprobleme durch Arzneimittel - Literaturstudie*. Umweltbundesamt, Texte 60/96, Berlin, zitiert in Reincke (2003)
- Rosenberg-Zand, R. S., Jenkins, D. J. A., Brown, T. J. und Diamandis, E. P., 2002. *Flavonoids can block PSA production by breast and prostate cancer cell lines*. Clinica Chimica Acta, 317(1-2), pp. 17-26.
- 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*. Environmental Science and Technology, 32(11), pp. 1559-1565.

- Sabljić, A., Güsten, H., Verhaar, H. und Hermens, J., 1995. *QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K_{oc} vs. log K_{ow} correlations*. Chemosphere, 31(11/12), pp. 4489-4514.
- Saris, L. A., Brekelmans, G. J. F., Linden, G. J. v. d., Rademaker, R. V. und Edelbroek, P. M., 1996. *High-performance liquid chromatographic determination of carbamazepine and metabolites in human hair*. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 691(2), pp. 409-415.
- Sattelberger, R., 1999, *Arzneimittelrückstände in der Umwelt - Bestandsaufnahme und Problemdarstellung*. Reports R-162, Umweltbundesamt GmbH. Wien, ISBN 3-85457-510-6.
- Sattelberger, R., 2002, *Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt - Analytische Ergebnisse und Überblick*. Monographien M-161, Umweltbundesamt GmbH. Wien, ISBN 3-85457-650-1.
- Schäfer, A. J., Nchiem, L. D. und Waite, T. D., 2003. *Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis*. Environmental Science and Technology, 37(1), pp. 182-188.
- Schlegel, H. G., 1969, *Allgemeine Mikrobiologie*, Georg Thieme Verlag. Stuttgart, Deutschland, ISBN 3-13-444601-4.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. und Imboden, D. M., 1993, *Environmental organic chemistry*, ed. R. Schwarzenbach, John Wiley & Sons, Inc. New York - Chichester - Brisbane - Toronto - Singapore, ISBN 0-471-83941-8.
- Schweinfurth, H. und Länge, R., 1998, *Umweltverhalten und aquatische Toxizität von Ethinylestradiol*. In 8. Seminar für Toxikologie. Graz.
- Schweinfurth, H., Länge, R., Miklautz, H. und Schauer, G., 1997. *Umweltverhalten und aquatische Toxizität von Ethinylestradiol*. In Bayrische Landesanstalt für Wasserforschung (Editor), *Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser*, Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 50, R. Oldenburg Verlag München Wien, München. pp. 39-54.
- Sheffield, S. R., Matter, J. M., Rattner, B. A. und Guiney, P. D., 1998. *Fish and wildlife species as sentinels of environmental endocrine disruptors*. In R. Kendall, R. Dickerson, J. Giesy und W. Suk (Editors), *Principles and Processes for evaluating endocrine disruption in wildlife*, SETAC Press, Pensacola, Florida. pp. 369-430.
- Siegrist, H. und Kreuzinger, N., 2003, *Fate of pharmaceuticals, personal care products and hormones in municipal wastewater treatment plants – a new challenge for wastewater treatment?* POSEIDON Symposium, 04.-05.11.2003, Braunschweig, Germany.
- Simonich, S. L., Begley, W. M. und Eckhoff, W. S., 1998, *Removal of fragrance materials during sewage treatment*. In SETAC 19th Annual Meeting, November 1998, Charlotte, NC, USA.
- Sonnenschein, C. und Soto, A. M., 1998. *An Updated Review of Environmental Estrogen and Androgen Mimics and Antagonists*. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 65(1-6), pp. 143-150.
- Soto, A. M., Justitia, H., Wray, J. W. und Sonnenschein, C., 1991. *p-Nonylphenol, an estrogenic xenobiotic released from modified polystyrene*. Environmental Health Perspectives, 92, pp. 2149-2173.
- Spreitzer, H., 2000. *Helfer des Hormonsystems*. ÖAZ, 14, pp. 650-655.
- Staples, C. A., Dorn, P. B., Klecka, G. M., O'Block, S. T., Branson, D. R. und Harris, L. R., 2000. *Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities*. Chemosphere, 40(5), pp. 521-525.
- Staples, C. A., Dorn, P. B., Klecka, G. M., O'Block, S. T. und Harris, L. R., 1998. *A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A*. Chemosphere, 36(10), pp. 2149-2173.
- Staples, C. A., Williams, J. B., Blessing, R. L. und Varineau, P. T., 1999. *Measuring the biodegradability of nonylphenol ether carboxylates, octylphenol ether carboxylates, and nonylphenol*. Chemosphere, 38(9), pp. 2029-2039.
- Steger-Hartmann, T., Länge, R. und Schweinfurth, H., 1999. *Environmental Risk Assessment for the Widely Used Iodinated X-Ray Contrast Agent Iopromide(Ultravist)*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 42(3), pp. 274-281.
- Steger-Hartmann, T., Länge, R., Schweinfurth, H., Tschampel, M. und Rehmann, I., 2002. *Investigations into the environmental fate and effects of iopromide (ultravist), a widely used iodinated X-ray contrast medium*. Water Research, 36(1), pp. 266-274.
- Struijs, J., Stoltenkamp, J. und Meent, D. v. d., 1991. *A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal treatment plant*. Water Research, 25(7), pp. 891-900.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Haberer, K. und Baumann, W., 1998. *Isolierung von Ibuprofen-Metaboliten und deren Bedeutung als Kontaminanten der aquatischen Umwelt [Isolation of Ibuprofen-Metabolites and their Importance as Pollutants of the Aquatic Environment]*. In Fachgruppe

- Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Editor), Vom Wasser 91, VCH Verlagsgesellschaft mbH. pp. 291-303.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R. D., Rodrigues, S. V. und Baumann, W., 1999. *Polar drug residues in sewage and natural water in the state of Rio de Janeiro, Brazil*. The Science of The Total Environment, 225(1-2), pp. 91-99.
- Sumpter, J. P., 1998. *Xenoendocrine disrupters - environmental impacts*. Toxicology Letters, 102-103, pp. 337-342.
- Tabak, H. H., Bloomhuff, R. N. und Bunch, R. L., 1981, *Steroid Hormones as Water Pollutants II. Studies on the persistence and stability of natural urinary and synthetic ovulation-inhibiting hormones in untreated and treated wastewaters*. In *Developments in industrial microbiology*. General Meeting of the Soc. Industr. Microbiol., August 1980, Flagstaff, Garamond/Pridemark Press Baltimore.
- Tabak, H. H. und Bunch, R. L., 1970, *Steroid Hormones as Water Pollutants I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage*. In *Developments in industrial microbiology*. General Meeting of the Soc. Industr. Microbiol., August 1969, Burlington, Garamond/Pridemark Press Baltimore.
- Tanaka, H., Yakou, Y., Takahashi, A., Higashitani, T. und Komori, K., 2000, *Comparison between estrogenicities estimated from DNA recombinant yeast assay and from chemical analyses of endocrine disruptors during sewage treatment*. In *1st World Water Congress of the International Water Association (IWA)*. Paris.
- Tanghe, T., Devriese, G. und Verstraete, W., 1998. *Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent*. Water Research, 32(10), pp. 2889-2896.
- Ternes, T., 2001. *Vorkommen von Pharmaka in Gewässern*. Wasser & Boden, 53/4, pp. 9-14.
- Ternes, T., 2002. *POSEIDON Workshop Workpackage I*. POSEIDON Meeting, 30.09.-03.10.2002, Boldern, Schweiz.
- Ternes, T. A., 1998. *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*. Water Research, 32(11), pp. 3245-3260.
- Ternes, T. A., Hirsch, R., Stumpf, M., Eggert, T., Schuppert, B. und Haberer, K. 1999a. *Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt*. Abschlussbericht des ESWE-Institutes für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH zum Forschungsvorhaben 02WU9567/3 des BMBF
- Ternes, T. A., Kreckel, P. und Müller, J., 1999b. *Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - II. Aerobic batch experiments with activated sludge*. The Science of The Total Environment, 225(1-2), pp. 91-99.
- Ternes, T. A., Stumpf, M., Müller, J., Haberer, K., Wilken, R.-D. und Servos, M., 1999c. *Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil*. The Science of The Total Environment, 225(1-2), pp. 81-90.
- Van de Plassche, E. J. und Balk, F. 1997. *Environmental risk assessment of the polycyclic musks AHTN and HHCB according to the EU-TGD*. National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, Niederlande, RIVM report 601503 008
- Wegener, G., Persin, J., Karrenbrock, F., Rörden, O. und Hübner, I., 1999. *Vorkommen und Verhalten von natürlichen und synthetischen Östrogenen und deren Konjugate in der aquatischen Umwelt*. In Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Editor), Vom Wasser 92, Wiley - VCH Verlags GmbH. pp. 347-360.
- Weltin, D., Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D. und Bilitewski, B., 2002. *Die Elimination von Bisphenol-A aus Abwasser durch simultan aerobe Behandlung*. In B. Bilitewski, D. Weltin und P. Werner (Editors), *Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik*, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten 23, Dresden, Deutschland, ISBN 3-934253-12-1. pp. 146-152.
- Ying, G.-G., Williams, B. und Kookana, R., 2002. *Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review*. Environment International, 28, pp. 215-226.
- Zessner, M., Vogel, B., Clara, M., Kavka, G. und Kroiss, H., in press, *Monitoring of Influences on Groundwater Caused by Infiltration of Treated Waste Water*. In *IWA 4th International Symposium on Wastewater Reclamation and Reuse*. 12-14 November 2003, Mexico City, Mexico.
- Zwiener, C., Gremm, T. J. und Frimmel, F. H., 2001. *Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment and their Significance for Drinking Water Production*. In Klaus Kümmerer (Editor), *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-41067-8. pp. 81-89.