



Mikroschadstoffe im Abwasser

Vortragsreihe Donnerstag 17 Uhr

Technische Universität Graz

21. Mai 2015

Dr.-Ing. Kai Klepiszewski

LUXEMBOURG
INSTITUTE
OF SCIENCE
AND TECHNOLOGY



- **Einführung**
 - Was sind Mikroschadstoffe?
 - Vorkommen, Detektion und Wirkungen
 - Gesetzliche Rahmenbedingungen
- **Mikroschadstoffe im Abwassers am Beispiel von Pharmazeutika**
 - Pharmazeutische Substanzen in Abwassersystemen
 - Elimination in der kommunalen Abwassereinigung
- **Maßnahmen zur Vermeidung oder Reduzierung von Emissionen**
 - Weitergehende Reinigung
 - Maßnahmen an der Quelle
 - Flächendeckende Maßnahmen
- **Zusammenfassung und Ausblick**



Einführung



• Was sind Mikroschadstoffe (MS) / Spurenstoffe?

- Meist organische Substanzen (30.000 Subst. in CH; BAFU, 2012)
- Toxische, persistente und/oder bioakkumulative Eigenschaften
- Akute oder chronische negative Einflüsse auf Ökosysteme und/oder Organismen
- Wirken in sehr kleinen Mengen / Konzentrationen
- Inhaltstoffe in vielen Produkten des häuslichen und industriellen Gebrauchs sowie des Gesundheitssektors
 - Pharmazeutische Substanzen (z.B Diclofenac)
 - Pflege- & Reinigungsprodukte (z.B. Triclosan)
 - Produkte des Pflanzen- & Materialschutzes (z.B. Diuron, Benzotriazole)
- Vorkommen in der Umwelt
 - Ausgangssubstanzen, Abbauprodukte, Metabolite



Einführung



• Vorkommen von Mikroschadstoffen

→ Makroschadstoffe in kommunalem Abwasser

Parameter/Substanz	KA-Zulauf	KA-Ablauf
CSB	$10^2 - 10^3$ mg/l	$10^1 - 10^2$ mg/l
N	$10^1 - 10^2$ mg/l	$10^0 - 10^1$ mg/l

→ Pharmazeutika in kommunalem Abwasser

Parameter/Substanz	KA-Zulauf	KA-Ablauf
Diclofenac	10^{-3} mg/l	10^{-3} mg/l
Naproxen	10^{-3} mg/l	10^{-4} mg/l

→ Konzentration von Diclofenac in Abwasser

1 Zuckerwürfel in olympischem Pool
 $C = 3\text{g} / 2.500.000 \text{ l} = 0,0000012 \text{ g/l}$
 $= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/l} = 1,2 \mu\text{g/l}$

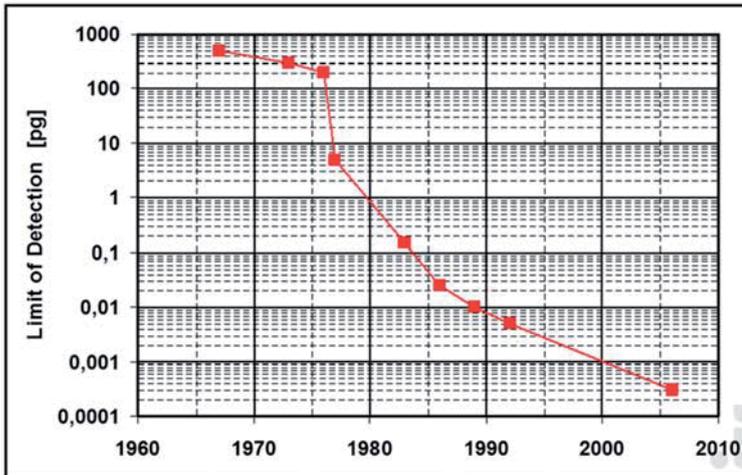


→ Vergleich CSB

$C = 1.000 \text{ mg/l} \Rightarrow 2.500 \text{ kg} = 833.000 \text{ Zuckerwürfel}$

• Detektion von Mikroschadstoffen

→ Nachweisgrenze (LoD) Dioxine



(Nach Handbook of GC/MS, Hübschmann, 2009)

LoB: Limit of Blank, höchste zu erwartende Konzentration in unbelasteter Probe.

LoD: **Limit of Detection, geringste Konzentration, die verlässlich von unbelasteter Probe (LoB) unterschieden werden kann.**

LoQ: Limit of Quantification, geringste Konzentration, die verlässlich von unbelasteter Probe (LoB) unterschieden werden kann und ab der quantitative Aussagen möglich sind (LoQ ≥ LoD).

• Effekte von Mikroschadstoffen

→ Wirkung chronischer Exposition von

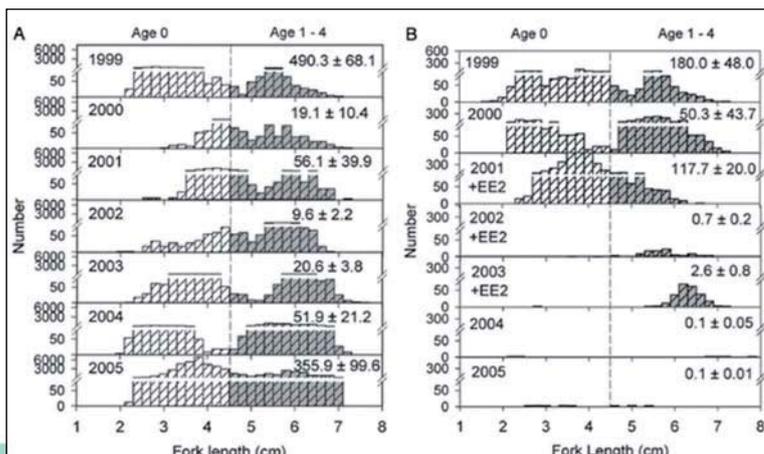
17α-Ethynylestradiol (5-6 ng/l)

→ Langzeitstudie (7 Jahre) in 2 Seen

→ Beobachtete Spezies: Dickkopfelritze

→ Veränderte Oogenese bei Weibchen

⇒ Feminisierung männlicher Fische, Population nach 7 Jahren fast ausgestorben



Kidd et al. (2006)

• Effekte von Mikroschadstoffen

→ Abschätzung des Umweltrisikos basiert auf Ökotoxikologie

→ Ökotox Tests für Gewässerorganismen bewerten Effekte auf Basis

- verschiedener Konzentrationsstufen
- unterschiedlicher Exposition (akut, chronisch)
- verschiedener Trophiestufen
(z.B. Algen, Schnecken, Fische...)
- unterschiedlicher Entwicklungsstufen
(Eizellen, Embryonen...)
- Individuen oder gesamte Populationen



(www.gaiac.rwth-aachen.de)

• Effekte von Mikroschadstoffen

→ Einige Resultate von Ökotox Tests:

- LC50: Medianwert der tödlichen Konzentration
- EC50: Median der Effektkonzentration
- LOEC: Geringste Konzentration, bei der Effekt beobachtet wird
(Lowest Observed Effect Concentration)
- NOEC: Höchste Konzentration, bei der kein Effekt beobachtet wird
(No Observed Effect Concentration)
- PNEC: **Abgeschätzte Konzentration, bei der kein Effekt erwartet wird**
(Predicted No Effect Concentration) (z.B. $PNEC = SF \times LC50$)



(ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_activities/public-health/risk_assessment_of_Biocides/doc/tgd)



Einführung



• Gesetzliche Rahmenbedingungen

→ EU Richtlinie über Behandlung von kommun.

Abwasser (91/271/ECC) & nationale Gesetze

⇒ Grenzwerte für Makroschadstoffe (AFS, CSB etc.)

⇒ Eliminationsraten [%]

⇒ Keine Emissionsgrenzwerte für MS

→ EU Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EC)

⇒ Verursacher- & Kostendeckungsprinzip

⇒ Liste prioritärer und prioritärer gefährlicher Stoffe inklusive Mikroschadstoffe (keine Pharmaka!)

- **Prioritäre Stoffe:**

Verschmutzung schrittweise reduzieren

- **Prioritär gefährliche Stoffe:**

Einleitungen, Emissionen und Verluste beenden oder schrittweise einzustellen



Einführung



• Gesetzliche Rahmenbedingungen

→ EU-Richtlinie 2013/39/EU

- Umweltqualitätssnormen prioritäre Stoffe für Gewässer

- Pharmaka auf Beobachtungsliste: 17 α -Ethinylestradiol, 17 β -Estradiol, Diclofenac

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Nr.	Stoffname	CAS-Nummer ⁽¹⁾	JD-UQN ⁽²⁾ Binnenoberflächengewässer ⁽³⁾	JD-UQN ⁽²⁾ Sonstige Oberflächengewässer	ZHK-UQN ⁽⁴⁾ Binnenoberflächengewässer ⁽³⁾	ZHK-UQN ⁽⁴⁾ Sonstige Oberflächengewässer	UQN Biota ^(1,2)
(1)	Alachlor	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7	
(2)	Anthracen	120-12-7	0,1	0,1	0,1	0,1	
(3)	Atrazin	1912-24-9	0,6	0,6	2,0	2,0	

→ EU-Durchführungsbeschluss 2015/495

Weitere Stoffe auf Beobachtungsliste

z.B. Makrolid-Antibiotika: Erythromycin, Clarithromycin, Azithromycin



Einführung



• Zwischenfazit

→ Mikroschadstoffe / Spurenstoffe

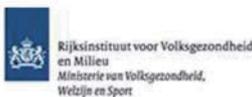
- Organische Substanzen
- Kleine Konzentrationen / akute oder chronische schädigende Effekte
- Pharmazeutika, Pflegeprodukte, Pflanzen- & Materialschutz
- Vorkommen: Ausgangssubstanzen, Abbauprodukte, Metabolite
- Aufwendige Methoden der Probenaufbereitung und Analyse

→ Gesetzliche Anforderungen

- Keine Emissionsanforderungen für Kläranlagen und Kanalnetze
- Viele Mikroschadstoffe gelistet als prioritäre oder prioritär gefährliche Stoffe
- EU Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer / Biota
- Beobachtungsliste mit Kandidaten für prioritäre oder prioritär gefährliche Stoffe



Mikroschadstoffe im Abwasser am Beispiel von Pharmazeutika



- Stoffströme von Pharmazeutika



- Fokus der Projekte PILLS und noPILLS in Luxemburg



• Pharmazeutische Substanzen in Abwassersystemen

→ Beobachtete Stoffe

Anwendungsbereich	Wirkstoff
Antibiotika	Sulfamethoxazole
	Clarithromycin
	Erythromycin
	Ciprofloxacin
Narkosemittel	Lidocaine
Schmerzmittel	Diclofenac
	Naproxen
Antiepileptika	Carbamazepine
Betablocker	Atenolol
Zytostatika	Cyclophosphamide
	Ifosfamide
Röntgenkontrastmittel	Iodixanol
	Iohexol

• Pharmazeutische Substanzen in Abwassersystemen

→ Quellen von Pharmazeutika in Abwassersystemen

Ausgeschiedene oder unkorrekt entsorgte Medikamente

⇒ L: Abgabe bei Apotheke oder Wertstoffhof

→ Eigenschaften pharmazeutischer Substanzen

- Exkretion:

Eliminationswege metabolischer Abfallprodukte
produkte und ungenutzter Stoffe aus Organismus

⇒ Urin, Fäzes, Waschwasser (Salben)

- Octanol-Water Partition Coefficient KOW (Log KOW):

Verhältnis der Löslichkeit eines Stoffes in Oktanol (nicht polares Lösungsmittel)
zur Löslichkeit in Wasser (polares Lösungsmittel).

Je höher KOW desto polarer ist Substanz.

Indikator für Adsorbierbarkeit organischer Stoffe an Boden (>4.5). (US EPA, 2009)



• Pharmazeutische Substanzen in Abwassersystemen

→ Eigenschaften beobachteter Stoffe

Wirksubstanz	Urin ¹ [%]	Faezes ¹ [%]	Gesamt-exkretion ¹ [%]	Log K _{OW} ² [-]
Sulfamethoxazole	20.0	0.0	20.0	0.89 ²
Acetyl-Sulfamethoxazole	50.0	0.0	50.0	0.86 ²
Clarithromycin	25.0	7.5	32.5	1.6 - 3.1 ²
Erythromycin	8.0	90.0	98.0	3.06 ²
Lidocaine	5.0	0.0	5.0	2.26 ²
Diclofenac	1.0	15.0	16.0	4.5 ²
Carbamazepine	2.0	24.0	26.0	2.3 ²
Atenolol	37.0	46.0	83.0	0.16 ²
Iodixanol	97.0	0.0	97.0	-3.8 ³

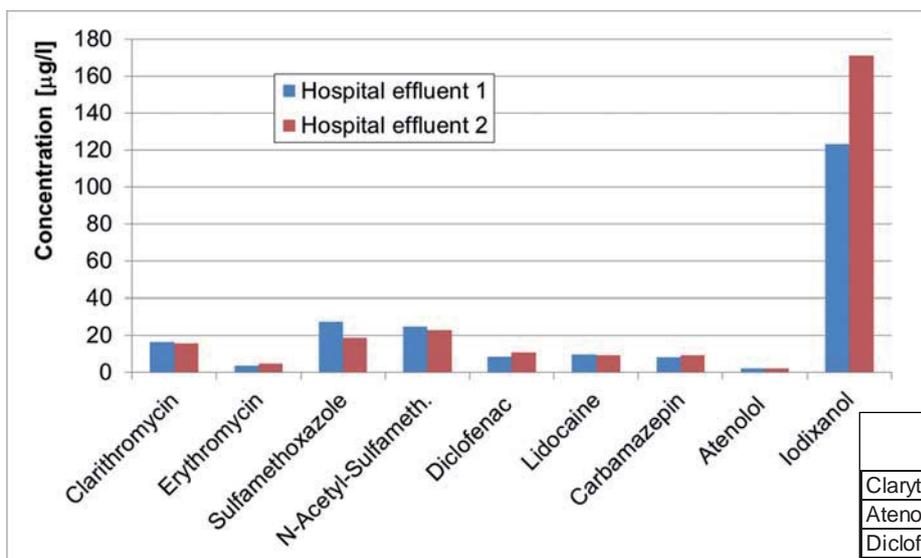
¹ ASCE (2009): Contaminants of Emerging Environmental Concern

² <http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/index.jsp>, zitiert in PILLS (2012)

³ Landesumweltamt Brandenburg (2002)

• Pharmazeutische Substanzen in Abwassersystemen

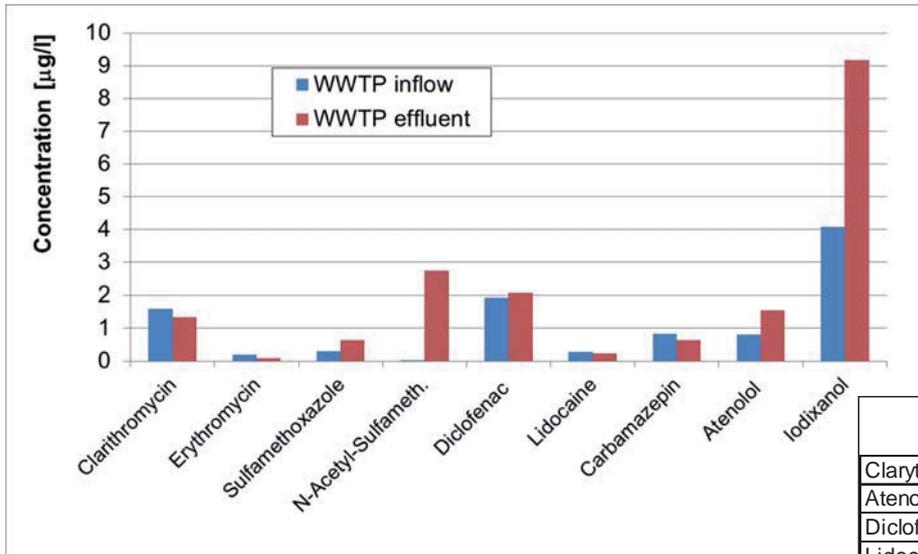
→ Konzentrationen in Krankenhausabwasser



	PNEC [µg/l]	
	akut	chronisch
Clarithromycin	0,002	0,02
Atenolol	0,0005	1,4
Diclofenac	0,05	2,3
Lidocaine	0,3	6,4
Carbamazepine	-	33
Iodixanol	180	1800

- Pharmazeutische Substanzen in Abwassersystemen

→ Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen



	PNEC [µg/l]	
	akut	chronisch
Clarythromycin	0,002	0,02
Atenolol	0,0005	1,4
Diclofenac	0,05	2,3
Lidocaine	0,3	6,4
Carbamazepine	-	33
Iodixanol	180	1800

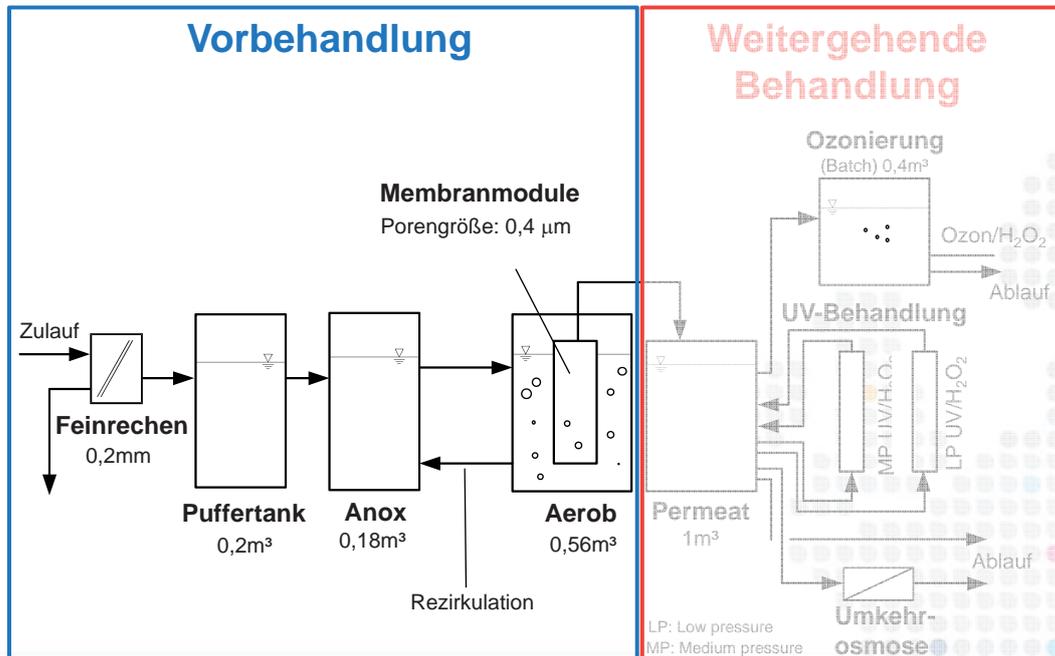
- Elimination in der kommunalen Abwassereinigung

→ Pilotkläranlage im PILLS-/noPILLS



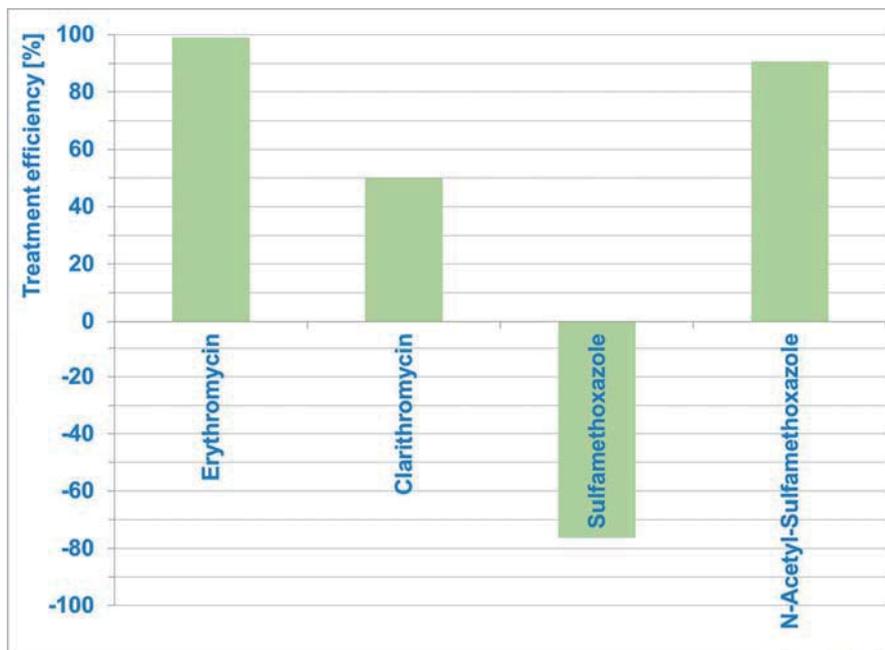
- Elimination in der kommunalen Abwassereinigung

→ Schema Pilotanlage am Centre Hospitalier Emile Mayrisch (Esch/Alzette, L)



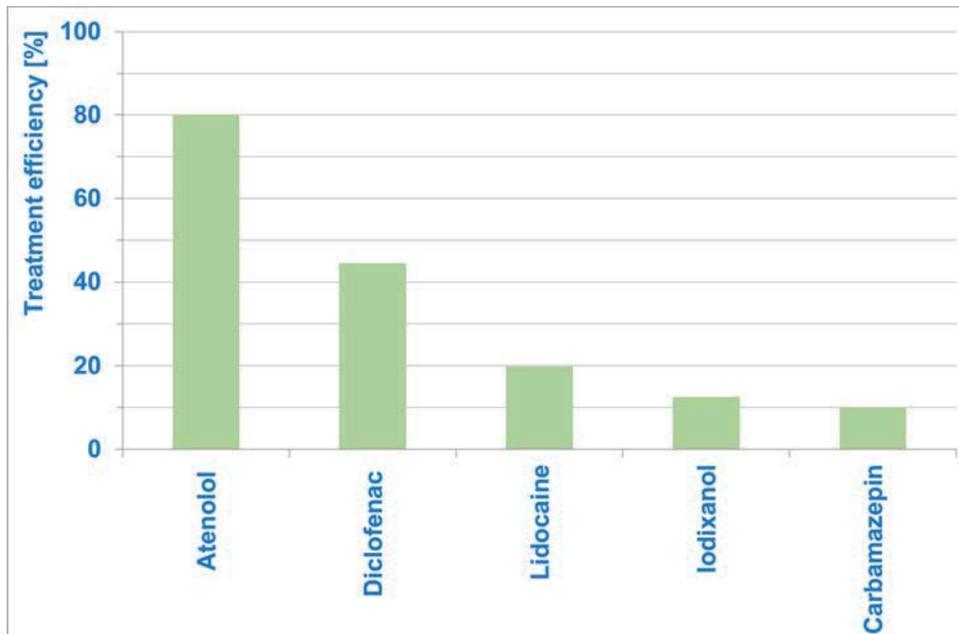
- Elimination in der kommunalen Abwassereinigung

→ Reinigungseffizienz Membranbioreaktor: Antibiotika



- **Elimination in der kommunalen Abwassereinigung**

→ Reinigungseffizienz Membranbioreaktor: andere Substanzen



- **Zwischenfazit**

→ **Quellen von Pharmazeutika in Abwassersystemen (diffuse & Punktquellen)**

- Exkretionen / Waschwasser
- Unkorrekte Entsorgung (Toilette: 7% (noPILLS, 2015), 47% (ISOE, 2014))

→ **Eigenschaften von Pharmazeutika (Löslichk., Polarität, Persist., Bioakk. etc.)**

- Hinweise auf Verhalten in Abwassersystemen und Gewässern
- Schlüsse auf Eliminationswirkung von Reinigungsverfahren

→ **Elimination in der kommunalen Abwassereinigung**

- leicht biologisch abbaubar ⇔ persistent
- Ausgangsubstanzen ⇒ Metabolite ⇒ Abbauprodukte

• Weitergehende Reinigung

→ Weitergehende Oxidation

- Ozonierung



→ Photolyse

- UV-Behandlung ggf. komb. mit Oxidation



→ Adsorption

- Aktivkohle (PAK, GAK)
- Biological Activated Carbon



→ Filtration

- Umkehrosmose

• Weitergehende Reinigung: Ozonierung

→ Mineralisierung durch chemische Oxidation

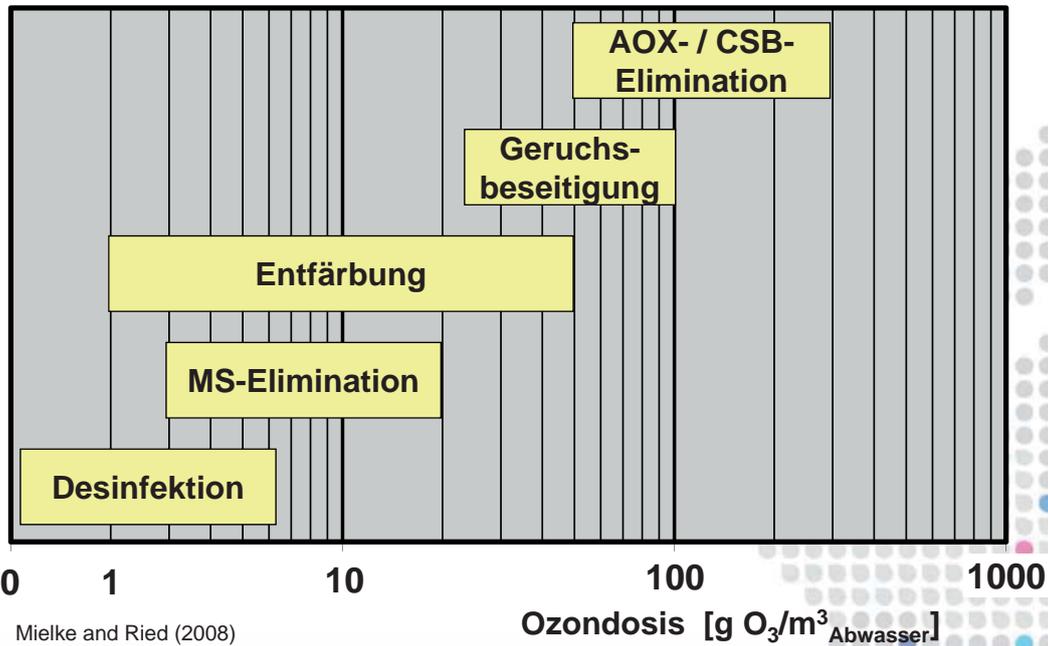
→ Ozon starkes Oxidationsmittel

→ Gefährliche Transformationsprodukte (z.B. Bromid → Bromat)

Oxidationsmittel	Symbol	Oxidationspotenzial [V]
Hydroxylradikale	OH	2,80
Ozon	O₃	2,07
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	1,78
Permanganat	MnO ₄	1,51
Sauerstoff	O ₂	1,23

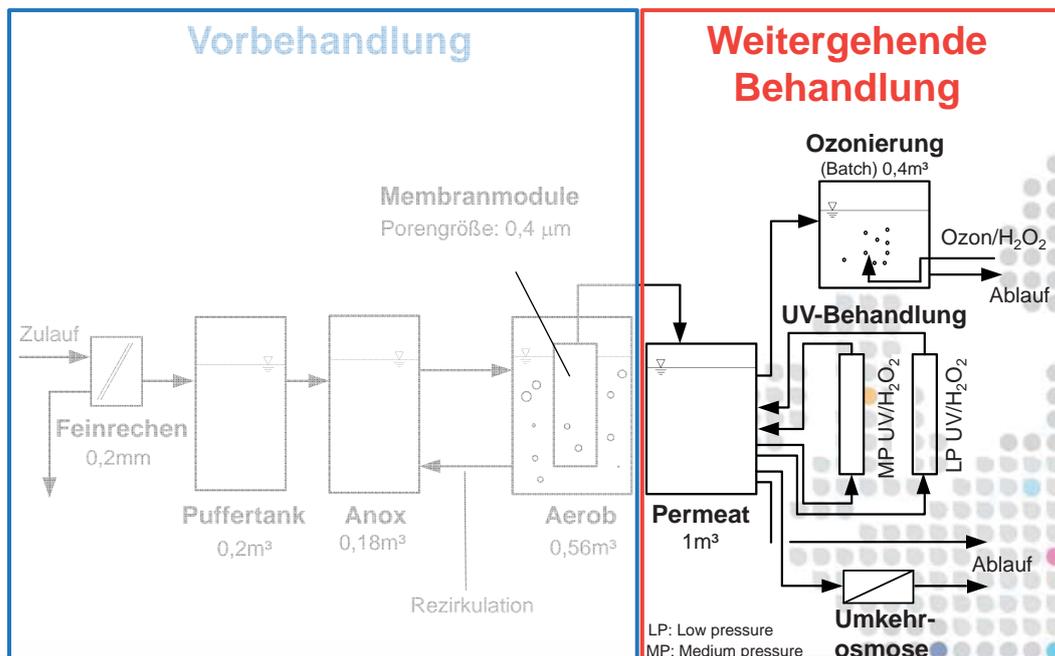
- Weitergehende Reinigung: Ozonierung

→ Anwendung der Ozonierung



- Weitergehende Reinigung

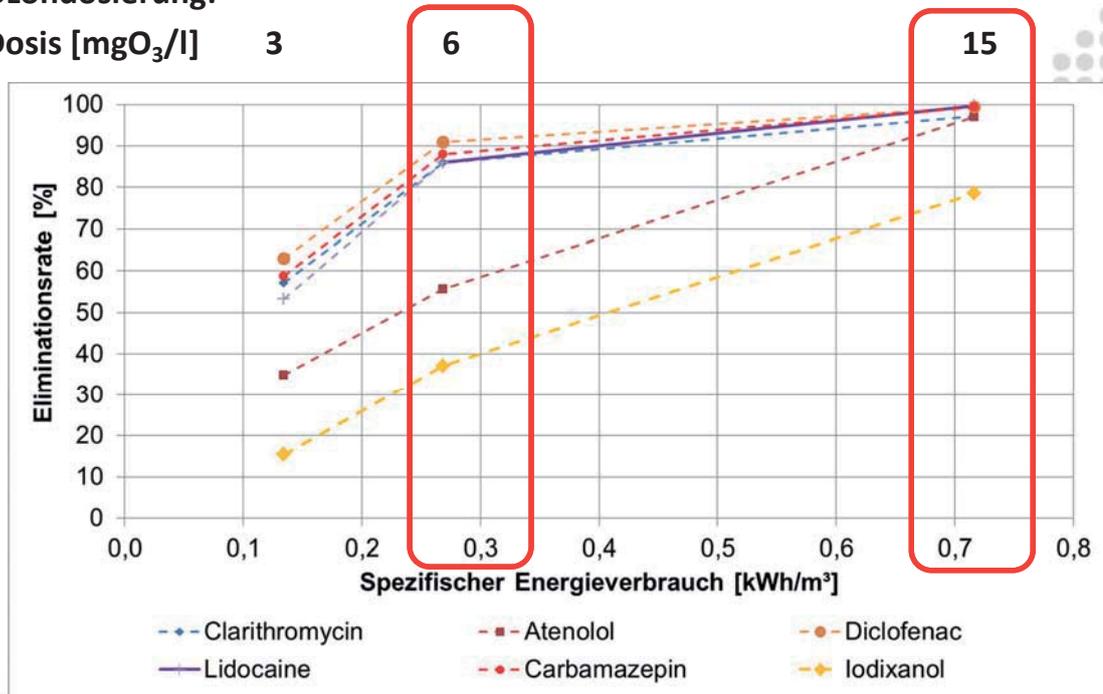
→ Anwendung der Ozonierung



- Weitergehende Reinigung: Ozonierung

→ Ozondosierung:

Dosis [mgO_3/l] 3 6 15



- Energieverbrauch der Abwasserreinigung

→ Energieverbrauch kommunale Abwasserreinigung (nach UBA, 2009)

- ≤ 1.000 EW: 1,4 kWh/m^3 [75 $\text{kWh}/(\text{EW a})$]
- > 100.000 EW: 0,6 kWh/m^3 [32 $\text{kWh}/(\text{EW a})$]

→ Energieverbrauch MBR in kommunaler Abwasserreinigung (UBA, 2008)

1,3 – 1,4 kWh/m^3

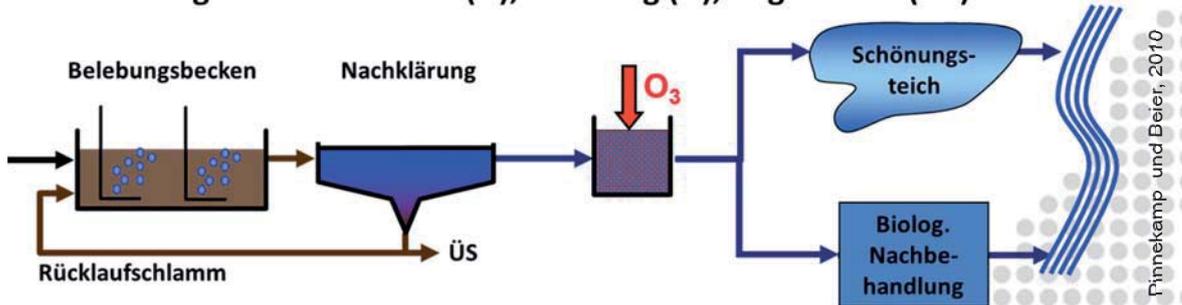
⇒ Weitergehende Reinigung erhöht Energieverbrauch

um schätzungsweise etwa 30%

UBA (2008): Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Deutschland.

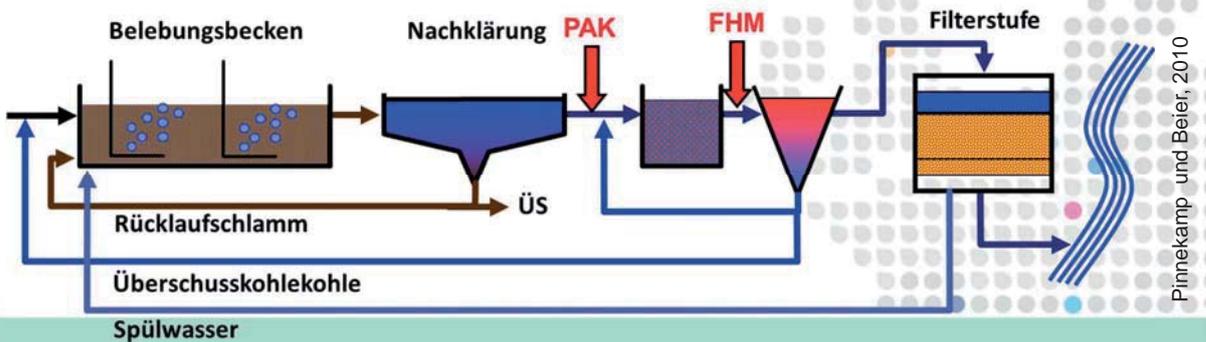
UBA (2009): Energieeffizienz kommunaler Kläranlagen, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 205 26 307, UBA-FB 001075, Dessau-Roßlau, Deutschland.

- Weitergehende Reinigung: Anwendungsbeispiele
 - Ozonierung: Bad Sassendorf (D), Duisburg (D), Regensdorf (CH)



Pinnkamp und Beier, 2010

- Pulverisierte Aktivkohle (PAK): Ulm (D)



Pinnkamp und Beier, 2010

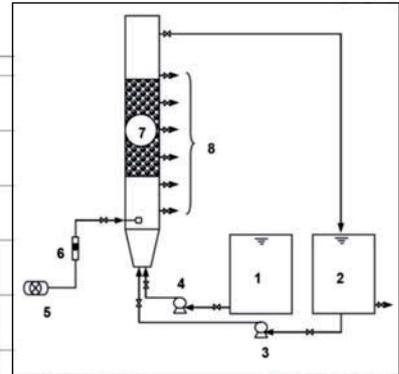
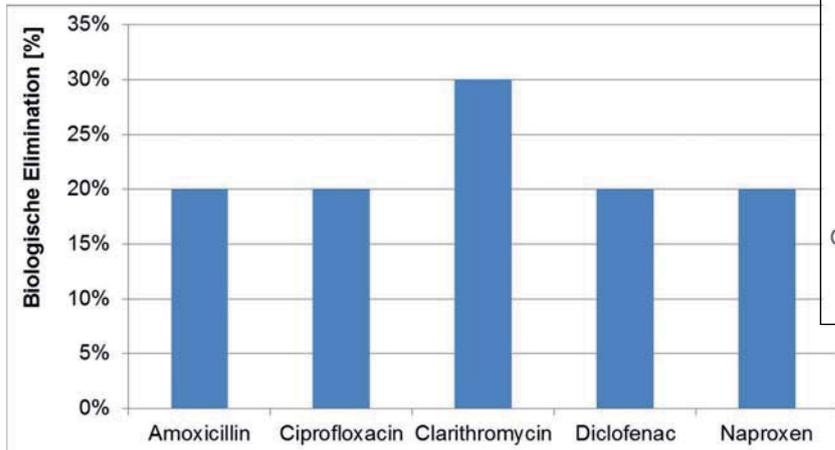
- Weitergehende Reinigung
 - Vergleich verschiedener Verfahren

	Ozonierung	Aktivkohle	UV-Behandlung	Umkehr-osmose
Reinigungs-effizienz	Hoch	Hoch	Hoch	Hoch
Energie-verbrauch	Ozon-produktion	AK-Produktion/-Regeneration	UV-Licht	Druck-unterschied
Komplexität	Hoch	Gering	Hoch	Sehr hoch
Reststoffe	Transform.-produkte	Kontaminierte Aktivkohle	Transform.-produkte	Konzentrat

- **Weitergehende Reinigung**

- **Biological Activated Carbon**

- Weitergehender biologischer Abbau



- **Maßnahmen an der Quelle**

- **Sachgerechte Entsorgung**

- **Anwendung biologisch abbaubarer Produkte**

- Berücksichtigung bei Entwicklung und/oder Verschreibung

- **Reduzierung des Konsums**

- Änderung des Verhaltens bei Verschreibung

- Angepasste Packungsgrößen

- Technische Verbesserungen (z.B. bildgebende Diagnostik)

- **Separate Sammlung und Entsorgung / Behandlung**

- Stand der Technik für radioaktive Substanzen

- Alternative für Substanzen mit spez. Exkretions-eigenschaften (z.B. Röntgenkontrastmittel)

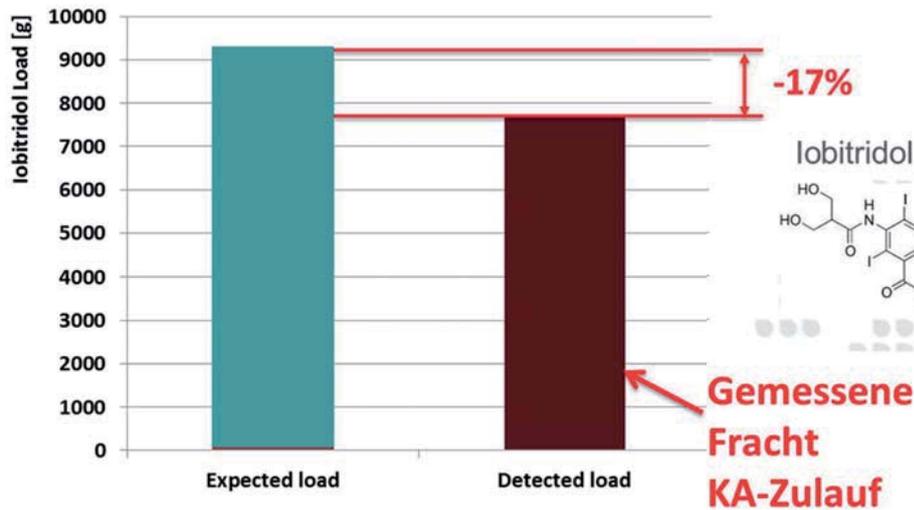
- Sammlung Urin in Urinbeuteln (noPILLS-Projekt) oder Nutzung von Separationstoiletten



- **Maßnahmen an der Quelle**

→ **Separate Sammlung und Entsorgung von Patientenurin**

Fallstudie in Luxemburg mit ambulanten Patienten
am Centre Hospitalier Emile Mayrisch (Esch-sur-Alzette)



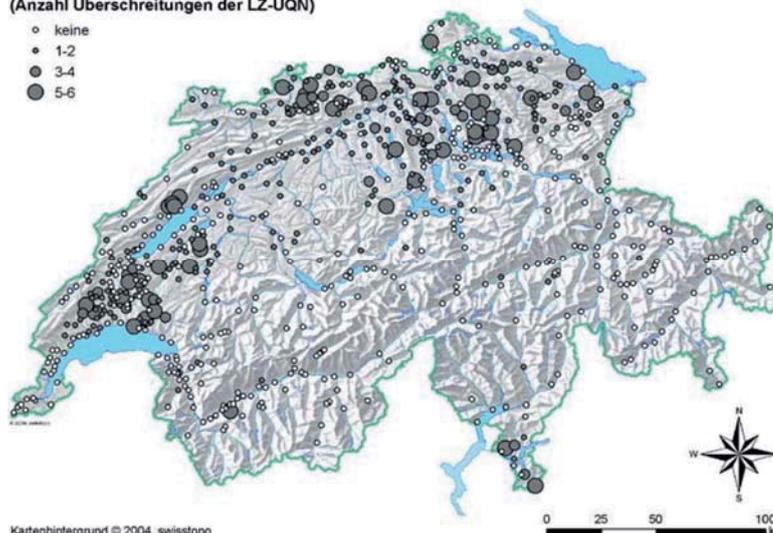
- **Flächendeckende Maßnahmen**

→ **Beispiel Schweiz**

- Analyse Gewässersituation und relevante Einträge
- Großtechnische Tests und Ausrüstung relevanter Kläranlagen (ca. 100 Anlagen)

ARA
(Anzahl Überschreitungen der LZ-UQN)

- keine
- 1-2
- 3-4
- 5-6

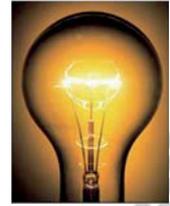




Zusammenfassung



- **Wirkung von Mikroschadstoffen im Gewässer**
 - Viele Mikroschadstoffe schädigen Gewässerorganismen
 - Offene Fragen bei Wirkung von Metaboliten / Stoffmischungen
 - Persistente Stoffe werden im Trinkwasser nachgewiesen
- **Rechtliche Anforderungen**
 - Keine Vorgaben für Ablaufwert kommunaler Kläranlagen
 - UQS für Gewässer (prioritäre Stoffe) / Beobachtungsliste
- **Kommunale Abwasserreinigung**
 - Viele Mikroschadstoffe werden nur wenig oder gar nicht abgebaut
- **Weitergehender Behandlung**
 - Können Mikroschadstoffe effizient eliminieren
 - Hoher Verbrauch an Energie/Resourcen/Chemiekalien (z.B. O₃, H₂O₂)
 - Besonders hoher Aufwand für bestimmte Substanzen (z.B. Rönt.-kontr.-m.)
 - Ausrüstung ausgesuchter kommunaler Anlagen in der Schweiz, BW etc.



38



Ausblick



- **Verbesserung weitergehender Verfahren**
 - Betrieb und Prozesskontrolle
 - Verfahren mit geringerem Energie- / Ressourcenverbrauch
- **Zusätzliche Maßnahmen**
 - Entwicklung biologisch abbaubarer Substanzen
 - Aufklärung Patienten/Ärzten/Apothekern sowie Nutzern von Chemikalien
 - Umweltauswirkungen
 - Richtige Entsorgung
 - Änderung des Verschreibungs- / Verbraucherverhaltens
 - Maßnahmen an (Punkt-) Quellen
 - Separate Sammlung and Behandlung / Entsorgung bestimmter Substanzen
- **Rückgewinnung bestimmter Substanzen**



39



**Vielen Dank
Ihre Aufmerksamkeit!**

Weitere Informationen:

www.pills-project.eu

&

www.no-pills.eu