

Pharmazeutika in Kläranlagen

– eine Übersicht mittels Datenbank

Martina Winker, Joachim Behrendt, Catalina Estévez, Ralf Otterpohl

Institut für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz, Technische Universität Hamburg-Harburg, Eißendorfer Str. 42, 21073 Hamburg

Einleitung

Von vielen pharmazeutischen Wirkstoffen ist seit mehr als 20 Jahren bekannt, dass sie in die Umwelt gelangen (Hignite und Azarnoff, 1979; Garrison et al., 1976; Norpoth et al., 1973; Tabak und Bruch, 1970). Daher ist ihr Vorkommen in der Umwelt kein neues Phänomen. Sie erfuhren jedoch immer größere Beachtung durch ständige Verbesserung der Analysemethoden. Es dauerte einige Zeit bis der tatsächliche Grad der Umweltverschmutzung durch Pharmazeutika realisiert wurde. Pharmazeutische Rückstände sind in den letzten Jahren verstärkt sowohl im deutschen Oberflächen- als auch im Grundwasser nachgewiesen worden (BLAC, 2003). Ein Hauptgrund für dieses Auftreten von Pharmazeutika in den Gewässern liegt darin, dass Kläranlagen keine ausreichende Barriere sind, diese Stoffe zurückzuhalten. Um dieses Phänomen genauer zu betrachten, wurden Daten über das Verhalten von Pharmazeutika in Kläranlagen in die Datenbank PharmQuE (<https://www.tu-harburg.de/aww/pharma/>) eingegeben und deren Ergebnisse hier vorgestellt und diskutiert.

Vorgehensweise

Es wurde eine Datenbank erstellt, für die über 700 Artikel bearbeitet wurden, von denen die Daten von ca. 350 Artikeln in der Datenbank gespeichert sind. Die restlichen Artikel sind nicht aufgenommen worden, da Angaben zu ungenau oder nicht vollständig waren.

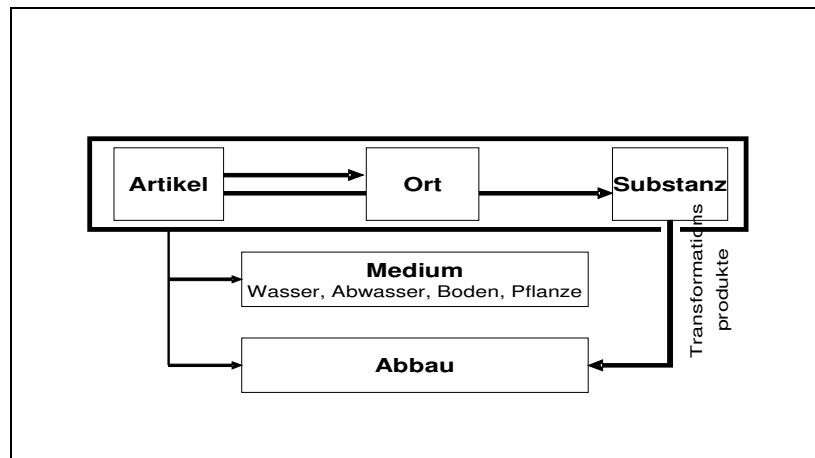


Abbildung 1: Übersicht über die Struktur der Datenbank. Artikel, Ort und Substanz definieren den jeweiligen Datensatz (schwarze Umrandung), dem dann weitere Informationen über Medium, Abbau und Transformationsprodukte zugewiesen wird.

Die Datenbank ermöglicht eine Übersicht über die Pharmazeutika (Abbildung 1) in der detaillierte Informationen zu einzelnen Stoffen, zum Vorkommen eines Wirkstoffes in einem bestimmten Medium (Wasser, Abwasser, Boden und Pflanze) oder an einem dezidierten Ort, als auch einen allgemeinen Überblick, wie viele Stoffe in unserer Umwelt bisher wo nachgewiesen wurden, enthalten sind. Darüber hinaus umfasst die Datenbank eine Kategorie, in der bestehende (Ab)Wasserreinigungssysteme wie z.B. Kläranlagen betrachtet oder auch neuere Verfahren (z.B. Ozonisierung) und ihre Abbauleistungen Wirkstoffe erfasst wurde.

Die Datenbank ist in Abfragen unter <https://www.tu-harburg.de/aww/pharma/> frei verfügbar. Es sind Abfragen zu Pharmazeutikakonzentrationen in der Umwelt (Winker et al., 2008) und zum ökotoxikologischen Gefährdungspotential von Wirkstoffen für Algen, Daphnien und Fischen (EC_{50} -Werte); zur Exkretion von Pharmazeutika über den Urin und die durch den Menschen ausgeschiedenen pharmazeutischen Metabolite; sowie zu den verschiedenen betrachteten Abbauvorgängen enthalten.

Die ausgewerteten Datensätze zu Abbauraten enthielten teilweise „>“ und „<“ Angaben. „>“ wurde nicht beachtet und bei „<“ floss der halbierte Wert der angegebenen Abbaurate ein.

Ergebnisse & Diskussion

Insgesamt gelang es, Auskünfte zu ca. 330 Pharmaka und deren Umweltrelevanz in über 3000 Datensätzen (DS) in der Datenbank zu sammeln. Der Schwerpunkt lag mit 60% der DS auf Deutschland.

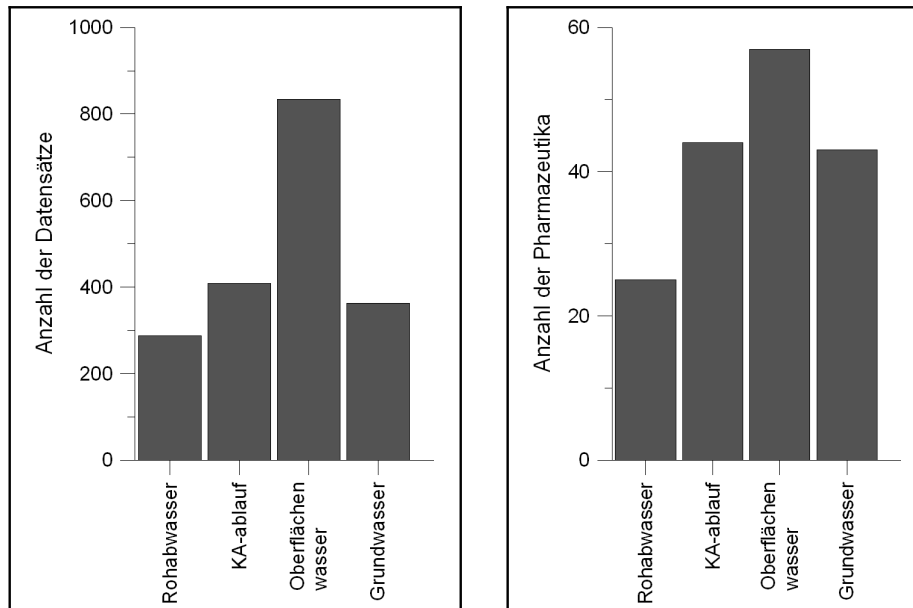


Abbildung 2: Anzahl der in der Datenbank gesammelten Datensätze und Pharmazeutika für die Bereiche Rohabwasser und Kläranlagen-(KA-)Ablauf sowie Oberflächen- und Grundwasser für Deutschland.

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich wird, sind für Rohabwasser die wenigsten Datensätze (287) und Pharmazeutika (25) in der Datenbank verfügbar im Vergleich zu Kläranlagenabläufen, Oberflächen- und Grundwasser. Im ersten Moment steht das im Widerspruch zu den Abläufen und Mechanismen einer Kläranlage: wenn ein Wirkstoff nicht über das Rohabwasser in die Kläranlage gelangt, kann er auch nicht im Ablauf vorkommen. Das Phänomen lässt sich dadurch erklären, dass der Messschwerpunkt nicht auf Rohabwasser lag sondern auf Kläranlagenablauf sowie Oberflächen- und Grundwasser.

Insgesamt wurden in der Datenbank für 66 pharmazeutische Wirkstoffe Abbauraten in einer konventionellen Kläranlage (unterschiedlicher Typen, aber immer mit einer physikalischen, biologischen und chemischen Behandlungsstufe) in der Datenbank erfasst. Für 46 von ihnen wurde eine statistische Auswertung (Tabelle 1)

vorgenommen (≥ 2 Datensätze waren vorhanden). Dabei wird ersichtlich, dass die Ablaufwerte wie erwartet zwischen wenigen Nanogramm bis zu einigen Mikrogramm schwanken. Auch die Abbauraten selbst weisen verstärkt durch die oft sehr geringe Anzahl an Datensätzen große Unterschiede auf.

Tabelle 1: Abbau von pharmazeutischen Wirkstoffen in einer konventionellen Kläranlage zwischen Rohabwasser und Ablauf (DS = Datensatz).

CAS-Nr.	Wirkstoff	Anzahl an DS	Abbau (%)			Media n	Konzentration im Ablauf (ng l ⁻¹)
			Min	Max	Mittelwert		
3778-73-2	Isosphosphamide	2	-7	3	-2	-2	8
117-96-4	Diatrizoate	2	0	0	0	0	2
154-21-2	Lincomycin	2	0	0	0	0	
8025-81-8	Spiramycin	2	0	0	0	0	
298-46-4	Carbamazepine	18	-8	35	4	0	465 - 2000
60166-93-0	Iopamidol	2	0	17	9	9	3
73334-07-3	Iopromide	8	-8	89	20	0	1 - 5060
81103-11-9	Clarithromycin	4	0	54	20	12	390
29122-68-7	Atenolol	10	5	84	23	5	650
37350-58-6	Metoprolol	10	5	70	26	8	1030 to 2080
60-80-0	Phenazone	3	15	33	27	33	87 - 170
3930-20-9	Sotalol	2	9	48	29	29	1450
15307-86-5	Diclofenac	17	-8	69	29	26	300 - 1680
60-54-8	Tetracycline	7	-77	91	31	67	35 - 320
54-31-9	Furosemide	2	8	54	31	31	
80214-83-1	Roxithromycin	11	-8	100	34	27	45 - 380
58-93-5	Hydrochlorothiazide	2	24	44	34	34	
53-16-7	Estrone	9	-29	98	35	14	1
439-14-5	Diazepam	3	0	100	41	22	
723-46-6	Sulfamethoxazole	18	0	99	41	33	50 - 1300
18559-94-9	Albuterol	4	0	90	44	42	
50-18-0	Cyclophosphamide	2	17	70	44	44	10
78649-41-9	Iomeprol	2	0	89	45	45	1
738-70-5	Trimethoprim	15	5	100	45	40	50 - 310
882-09-7	Clofibric acid	5	6	100	48	51	50 - 600
114-07-8	Erythromycin	9	-4	99	49	25	50 - 260
82419-36-1	Ofloxacin	2	43	57	50	50	
50-28-2	17 β -Estradiol	11	-1	98	52	66	
25812-30-0	Gemfibrozil	7	5	75	53	59	290
1222-05-5	Galaxolide	3	44	71	55	50	4250 - 6150
57-63-6	17 α -Ethinylestradiol	12	-11	90	56	69	
75847-73-3	Enalapril	2	18	100	59	59	
70458-96-7	Norfloxacin	2	28	92	60	60	
66357-35-5	Ranitidine	2	39	84	62	62	
66722-44-9	Bisoprolol	3	55	66	62	65	28 - 140
85721-33-1	Ciprofloxacin	8	22	99	63	63	40 - 140
525-66-6	Propranolol	4	0	96	64	80	410 - 50000
57775-29-8	Carazolol	2	66	67	67	67	70
22204-53-1	Naproxen	10	40	93	67	69	340 - 1000
41859-67-0	Bezafibrate	21	-5	100	67	87	200 - 4800
21145-77-7	Tonalid	3	58	76	68	70	1100 - 2300

23031-25-6	Terbutaline	2	67	71	69	69	110
15687-27-1	Ibuprofen	34	-4	100	78	93	20 - 3720
63659-18-7	Betaxolol	2	80	80	80	80	170
26787-78-0	Amoxicillin	2	75	100	88	88	
57-68-1	Sulfamethazine	2	99	99	99	99	50

Dem Abbau im Belebungsbecken wird ein großer Einfluss auf die Gesamtabbauraten von pharmazeutischen Wirkstoffen in Kläranlagen zugewiesen. Daher wurden Untersuchungen dieser Art ebenso in der Datenbank erfasst. Es liegen Daten für 25 Wirkstoffe vor, von denen 15 statistisch ausgewertet werden können.

Tabelle 2: Abbauraten von pharmazeutischen Wirkstoffen in dem Belebungsbecken einer Kläranlage.

CAS-Nr.	Wirkstoff	Anzahl an DS	Abbau (%)			
			Min	Max	Mittelwert	Median
117-96-4	Diatrizoate	2	0	7	4	4
22204-53-1	Naproxen	3	0	49	17	1
57-63-6	17 α -Ethinylestradiol	5	0	80	33	20
22071-15-4	Ketoprofen	3	13	100	44	60
32887-01-7	Amdinocillin	2	50	50	50	50
85721-33-1	Ciprofloxacin	2	50	50	50	50
738-70-5	Trimethoprim	2	50	50	50	50
58-22-0	Testosterone	5	55	68	62	65
41859-67-0	Bezafibrate	3	0	100	65	94
53-16-7	Estrone	10	-46	100	71	93
25812-30-0	Gemfibrozil	2	45	100	73	73
73334-07-3	Iopromide	2	85	85	85	85
50-28-2	17 β -Estradiol	33	2	100	86	98
15687-27-1	Ibuprofen	4	0	100	90	86
21312-10-7	Acetylsulfamethoxazole	2	100	100	100	100

Die Datenbank nur für eine kleine Anzahl an pharmazeutischen Wirkstoffen statistisch auswertbare Informationen für deren Verhalten im Belebungsbecken. Die hier (Tabelle 2) gut abbaubaren Substanzen (Abbau $\geq 50\%$) gehören auch insgesamt zu den besser eliminierbaren Wirkstoffen. Eine Ausnahme stellt Iopromide dar. Seine Abbauraten im Belebungsbecken beträgt 85% , wobei die Datensätze zum allgemeinen Abbau in Kläranlagen nur von 20% sprechen. Allerdings liegt auch hier das Datensatz mit der höchsten Abbauraten bei 89% . Insgesamt fallen mit Ausnahme von Iopromide und Naproxen alle in Tabelle 2 genannten Substanzen, soweit ihr allgemeines Abbauverhalten in Kläranlagen erfasst ist, eher unter die besser in Kläranlagen eliminierbaren Pharmazeutika.

Die Datenbank umfasst neben den vorgestellten Daten keine Details zum Abbauprozess in den einzelnen Klärstufen. Daher soll hier der Einfluss einzelner Prozesse mittels einer Arbeit von Miège et al. (2008) dargestellt werden.

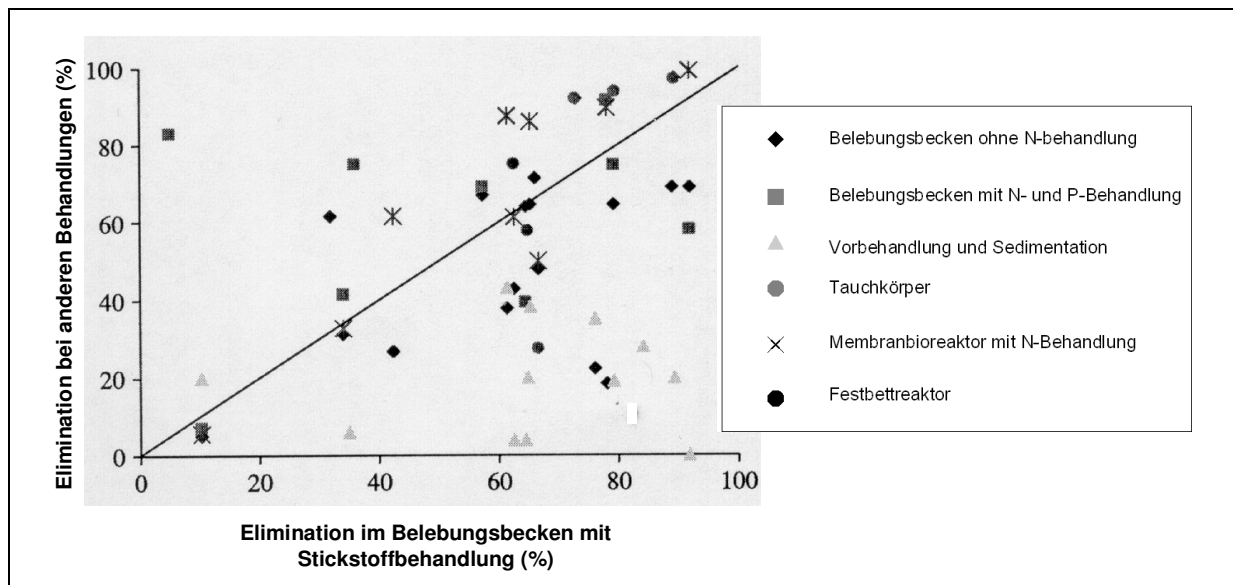


Abbildung 3: Vergleich verschiedener Prozesse bzgl. ihrer Abbauleistung von Pharmazeutika (Miège et al., 2008; modifiziert).

Der Grafik ist zu entnehmen, dass die Elimination der Pharmazeutika im Belebungsbecken gut gegenüber den anderen biologischen Verfahren abschneidet. Nur die Abbaueffizienz der Vorbehandlung und Sedimentation liegt mit 0-40 % deutlich darunter, während der Membranbioreaktor eine bessere Leistung (ca. 15 % höhere Effizienz) zeigt (Miège et al., 2008). Auch Schrade (2007) hat verschiedene biologische Verfahrenstechniken bzgl. ihrer Eliminationskapazitäten für Ibuprofen und Carbamazepine verglichen. Insbesondere interessant ist hier der Vergleich weitergehender Techniken mit der konventionellen Belebungsanlage (Abbildung 4).

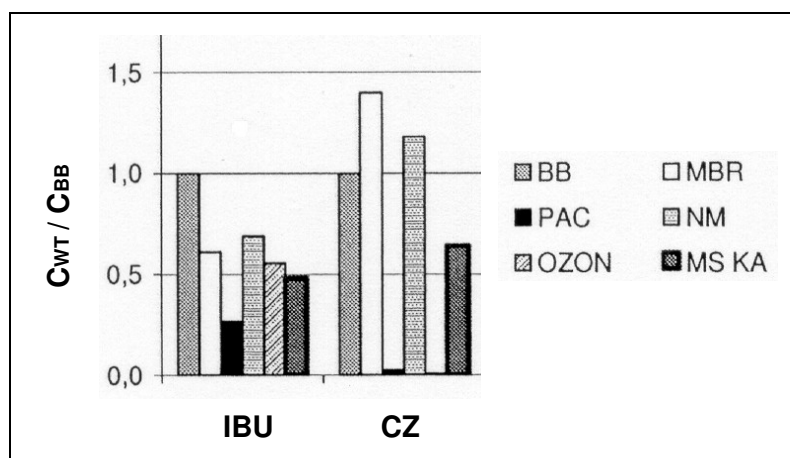


Abbildung 4: Ablaufkonzentrationen weitergehender Techniken (C_{WT}) im Verhältnis zum Ablauf der Nachklärung des konventionellen Belebungsanlage (C_{BB}) (Schrade, 2007; modifiziert). BB =

Belebungsbecken, MBR = Membranbelebungsanlage, PAC = Pulveraktivkohle, NM = Nachgeschaltete Membranbelebungsanlage, OZON = Ozonierung, MS KA = Mikrosieb.

In Abbildung 4 wird sehr schön deutlich, wie die Polarität der einzelnen Substanz die Effektivität des Abbaus beeinflusst. Während Ibuprofen eine geringere Polarität aufweist und gut auf die biologischen Verfahren reagiert, liegen hier die Eliminationswerte für Carbamazepine (polarer) über denen der Belebungsanlage. Dahingegen wird Carbamazepine sehr gut mittels Pulveraktivkohle und Ozonbehandlung reduziert, während bei Ibuprofen nur eine Verbesserung der Elimination zwischen 50-70 % erreicht wird (Schrader, 2007). Dieser Einfluss der Polarität lässt sich auch in den in Tabelle 1 vorgestellten Abbauraten in Kläranlagen wieder finden.

Fazit

Die Datenbank ermöglicht einen guten Überblick über das Abbaupotential von Kläranlagen bezüglich pharmazeutischer Wirkstoffe. Darüber hinaus kann der Nutzer auch zu weiteren oft als zusätzliche Reinigungsschritte diskutierten Verfahren Informationen einholen. Für detaillierte Informationen empfiehlt es sich allerdings auf die Originaltexte zurückzugreifen, da mittels der Datenbank nicht alle prozessrelevanten Parameter erfasst werden konnten.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) und der LinzAG, Österreich, für die Finanzierung dieser Forschung.

Referenzen

BLAC (2003). *Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse*, Rohweder U. (Hg.), Institut für Hygiene und Umwelt, Behörde für Umwelt und Gesundheit, Freie und Hansestadt Hamburg, Hamburg, Deutschland.

Garrison, A., Pope, J., und Allen, F. (1976). GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water.*, Keith C. (Hg.), Ann Harbour Science, Ann Harbour, pp.517-566.

- Hignite, C. und Azarnoff, D. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Science*, 20(2), 337-342.
- Miège, C., Choubert, J., Ribeiro, L., Eusèbe, M. und Coquery, M. (2008). Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – conception of a database and first results. *Water Science & Technology* 57(1): 49-56.
- Norpoth, K., Nehrkorn, A., Kirchner, M., Holsen, H., und Teipel, H. (1973) Untersuchungen zur Frage der Löslichkeit und Stabilität ovulationshemmender Steroide in Wasser, Abwasser und Belebtschlamm. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene* 156(6): 500-511.
- Schrade, C. (2007). Verfahrenstechnische Möglichkeiten zur Entfernung von organischen Spurenstoffen aus kommunalen Abwasser. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 190, Stuttgart, Deutschland
- Tabak, H. und Bunch, R. (1970) Steroid hormones as water pollutants. I. Metabolism of natural and synthetic ovulation-inhibiting hormones by microorganisms of activated sludge and primary settled sewage. *Developments in Industrial Microbiology* 11(35): 367-376.
- Winker, M., Behrendt, J., und Otterpohl, R. (2008). Pharmazeutika in der Umwelt - ein Überblick via Datenbank. In den Proceedings der *20.Norddeutsche Tagung für Abwasserwirtschaft und Gewässerentwicklung*, 20, Fachhochschule Lübeck, Lübeck, Deutschland, pp.41-50.