

# Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl

## Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membran- technik und weitergehenden Behand- lungsverfahren



für das



Ministerium für Umwelt und  
Naturschutz, Landwirtschaft und  
Verbraucherschutz des Landes  
Nordrhein-Westfalen

AZ IV – 9 – 042 1B4 0020

### Projektpartner:

- Kreiskrankenhaus Waldbröl GmbH
- Pöyry GKW GmbH
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz  
Nordrhein-Westfalen
- Aggerverband
- AV Aggerwasser GmbH
- ITT WEDECO GmbH

Aachen, im Juli 2009



Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen

Direktor: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Pinnekamp

Mies-van-der-Rohe-Str. 1 • 52074 Aachen

Tel: 0241 80 25207 • Fax: 0241 80 22285 • [isa@isa.rwth-aachen.de](mailto:isa@isa.rwth-aachen.de)

## **Abschlussbericht**

zum Forschungsvorhaben:

### **„Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl“**

AZ IV – 9 – 042 1B4 0020

für das



Aachen, im Juli 2009

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp  
(Institutsdirektor)

### **Autoren und Zitation:**

Pinnekamp, J.; Beier, S.; Cramer, C.; Schröder, H. Fr.; Mauer, C.; Selke, D. (2009):  
Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik  
und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus  
Waldbröl (Abschlussbericht im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und  
Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-  
Westfalen, Förderkennzeichen IV – 9 – 042 1B4 0020).

Die Autoren danken dem Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen für die Förderung des Vorhabens, dem Projektteam für die hervorragende Zusammenarbeit sowie allen Kooperationspartnern und Projektbeteiligten, die zum Gelingen des FuE-Vorhabens beigetragen haben. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Esser-Schmittmann und Herrn Dipl.-Ing. Koch (Carbon Service & Consulting GmbH&Co. KG, Vettweis), Herrn Prof. Dr. Hollert und Team (Inst. for Environmental Research Biology V, RWTH Aachen), Frau Dr. Hammers-Wirtz (gaiac e.V. an der RWTH Aachen) und insbesondere den Bediensteten der beteiligten Laboratorien und Kläranlagen.

Aachen, im Juli 2009

## **Abstract**

### **Introduction**

Considerable concern exists regarding the presence and effects of pharmaceutical residues and their degradation products in the aquatic environment. For a couple of these substances adverse effects on the aquatic environment could already be shown or proved. Therefore, it is necessary to identify relevant point-sources for pharmaceuticals. Beside the discharges from private households, wastewater from hospitals as well as from residential (care) homes for elderly people are important sources. Particularly, adequate and eco-friendly technologies for the specific treatment of hospital wastewater have to be identified and tested in order to minimize the input of these substances in the environment. In April 2007 a full scale membrane bioreactor (MBR) equipped with mechanical pre-treatment, aeration and nitrification tanks for removing solids and nutrients started operation at the Waldbröl county hospital which is a middle-sized hospital with around 340 beds. In addition, the sanitary sewer of the hospital was separated from the rainwater flow in order to minimise diluting effects and increase the concentration of drugs in the wastewater stream. This permitted a more efficient treatment of the hospital wastewater.

### **Aims and Objectives**

Within the framework of the R&D project "Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl" – financed by the Ministry of the Environment and Conservation, Agriculture and Consumer Protection of the State of North Rhine-Westphalia – the MBR treatment plant was extended by a further treatment plant in order to identify in pilot-scale the most suitable advanced treatment technology for a far-reaching elimination of pharmaceuticals from hospital wastewater. For the first time the removal efficiency of a full-scale MBR combined with different advanced treatment technologies in pilot scale namely nanofiltration (NF), reverse osmosis (RO), ozonation and activated carbon filtration was investigated.

In a first approach 15 representative and relevant pharmaceuticals and diagnostic agents were used as target compounds to assess the different treatment technologies by comparing the results of substance-specific and effect-oriented analyses. Therefore a really widespread analytical approach was chosen which combined conventional and substance-specific as well as ecotoxicological analyses. Therefore, it was also objective of the project to improve the existing substance-specific detection methods for micropollutants in wastewater and to apply an effect-oriented test battery consisting of

different bioassays to assess the ecotoxicological, endocrine and genotoxic impacts from hospital wastewater. Finally, economic aspects were also taken into account, so that the most suitable treatment technology could be recommended for large-scale implementation.

## Results

The present study shows clearly that for the county hospital of Waldbröl a combined treatment by MBR and downstream ozonation is the most promising wastewater treatment approach. The crucial factors in favour of ozonation in the present case are economic criteria and aspects with regard to the implementation and operation of this technology.

The most relevant results gained in this project may be summarised as follows:

- The untreated effluent of the hospital was a significant point source for several of the investigated pharmaceuticals and diagnostic agents. With regard to the group of antibiotics it was shown that the contribution of the hospital to the total load in the municipal wastewater was around 30 %. The proportion of iodinated X-ray contrast media originating from hospital wastewater was in the same range.
- The untreated effluent of the hospital had a noticeably higher toxicity for aquatic organisms than the influent of the municipal WWTP. For example, the untreated hospital wastewater showed a distinct genotoxicity and mutagenicity.
- The MBR treatment of the hospital wastewater was highly efficient concerning the removal of solids and nutrients. In regard to the removal of pharmaceuticals the treatment efficiency of the MBR was heterogeneous. Some target compounds were partially removed while others were not. All target drugs were detected above the limit of quantification in the MBR filtrate. After MBR-treatment no more toxicity was detected in most of the applied standardized ecotoxicological assays. Bacterial test-systems appeared to be most sensitive and showed a residual toxicity in the MBR filtrate.
- Basically RO (but not NF), ozonation and activated carbon filtration revealed to be suitable to remove most of the selected pharmaceutical compounds from MBR-treated hospital wastewater to a great extent. Due to economic reasons nanofiltration and reverse osmosis seems not to be suitable for advanced treatment in the present case and therefore these technologies were no longer considered in the further course of the project.

- By means of ozonation and activated carbon filtration of the MBR-treated hospital wastewater all substances - except from iodinated X-ray contrast media - were eliminated at very high rates; removal rates were mostly above 90 %. A noticeably reduction of iodinated X-ray contrast media was only achieved when using very high ozone-doses or by replacing the granular activated carbon within very short time periods. However, these measures were not reasonable in the present case.
- The removal efficiency of ozonation and activated carbon filtration were more or less comparable. In view of economic and operational reasons the ozonation seems to be the most promising technology in the present case. A specific ozone-dose of 1.0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC with a contact time of 15 minutes is recommended. By using such ozone-doses ecotoxicological effects after ozonation could not be detected.
- From the analytical point of view the substance-specific quantification of relevant antibiotics might be a useful tool to determine the quality of the treated hospital wastewater. With regard to bioassays bacterial test-systems proved to be very sensitive, when testing the MBR treated hospital wastewater.

## Conclusion

The present study proved that the ozonation of hospital wastewater, which is pre-treated by MBR, is a very efficient treatment approach to remove pharmaceutical compounds from hospital wastewater. In regard to emissions of iodinated X-ray contrast media other reduction strategies for hospitals seemed more appropriate.

## Acknowledgement

The authors thank the Ministry of the Environment and Conservation, Agriculture and Consumer Protection of the State of North Rhine-Westphalia for funding this study and all members of the project-team for the very good co-operation.

## Zusammenfassung

Dem Nachweis von Arzneimittelrückständen in der aquatischen Umwelt wird aus umweltschutzpolitischen Gesichtspunkten derzeit hohe Aufmerksamkeit gewidmet. Vor dem Hintergrund, dass für eine Reihe dieser Substanzen bereits negative Effekte auf die aquatische Umwelt nachgewiesen werden konnten, besteht die Notwendigkeit, Punktquellen für pharmazeutische Spurenstoffe zu identifizieren und geeignete Maßnahmen zur Verminderung des Eintrags pharmazeutischer Wirkstoffe in die Umwelt zu ergreifen. Neben Privathaushalten stellen insbesondere Krankenhäuser und Altenheime bedeutsame Eintragsquellen für Arzneimittelrückstände in die aquatische Umwelt dar.

### Projekthintergrund und Ziele

Im Rahmen des vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV NRW) geförderten Forschungsprojektes wurde mit dem Ziel der Elimination pharmazeutischer Spurenstoffe am Kreisranchenhaus (KKH) Waldbröl, einem mittelgroßen Krankenhaus mit etwa 340 Betten, eine Anlage zur separaten Erfassung und Reinigung des Abwassers errichtet.

In einem ersten Teilprojekt wurde der großtechnische Membranbioreaktors am KKH Waldbröl konzeptionell geplant. Im Teilprojekt zwei wurde zunächst das anfallende Regenwasser von den abflusswirksamen Flächen, wie z.B. den Dach- und Parkplatzflächen, weitestgehend vom Kanalnetz abgekoppelt. Auf diese Weise wurde die Verunreinigung des Schmutzwassers aus dem KKH Waldbröl deutlich reduziert. Der aufkonzentrierte Abwasserstrom ermöglichte eine sehr effiziente Abwasserreinigung. Zu diesem Zweck, wurde ein Membranbioreaktor (MBR) zur mechanisch-biologischen Reinigung des gesamten Abwasserstromes des KKH Waldbröl errichtet.

Der vorliegende Abschlussbericht beinhaltet die Ergebnisse des dritten Teilprojektes (Forschungsvorhaben). Hauptziel dieses Forschungsprojektes war die Entwicklung und Implementierung einer weiteren, dem MBR nachgeschalteten Reinigungsstufe zur möglichst weitgehenden Elimination von Arzneimittelrückständen aus dem vorgereinigtem Krankenhausabwasser. Im Rahmen des Projektes wurde der Einsatz verschiedener, nachgeschalteter Verfahren im halbtechnischen Maßstab untersucht. Die Verfahren wurden hinsichtlich ihrer Reinigungsleistung und im Hinblick auf ihre Wirtschaftlichkeit vergleichend betrachtet. Das am besten geeignete Verfahren zur weitergehenden Reinigung des vorbehandelten Krankenhausabwassers wurde für eine großtechnische Umsetzung am Standort Waldbröl empfohlen. Im Einzelnen kamen die Verfahren Nanofiltration, Umkehrosmose, Ozonung and Aktivkohlefiltration vergleichend zum Einsatz.

Zu Beginn des Vorhabens wurden insgesamt 15 repräsentative und relevante Pharmaka/ Diagnostika als Leitsubstanzen ausgewählt. Zur Bewertung der Reinigungsleistung des MBR und der pilotierten Technologien zur weitergehenden Behandlung wurden konventionelle chemisch-physikalische, substanzspezifische sowie biologische, wirkungsbezogene Analysemethoden eingesetzt. Im Rahmen des Projektes wurde damit ein sehr umfassender analytischer Ansatz gewählt. Die Weiterentwicklung substanzspezifischer Analysemethoden im Abwasserbereich und die Etablierung geeigneter Methoden zur Erfassung ökotoxikologischer, endokriner und gentoxischer Wirkungen von Krankenhausabwasser stellten weitere Ziele dieses Forschungsvorhabens dar.

## Ergebnisse

Im Rahmen des Forschungsprojektes zeigte sich, dass am KKH Waldbröl eine Vorbehandlung mittels MBR kombiniert mit einer nachgeschalteten Ozonung die am besten geeignete Verfahrenskombination ist. Im vorliegenden Fall sprachen in erster Linie ökonomische und betriebliche Aspekte für eine Ozonung.

Im Einzelnen lassen sich die Ergebnisse des Forschungsprojektes wie folgt zusammenfassen:

- Das unbehandelte Krankenhausabwasser stellt eine bedeutende Punktquelle für eine Reihe der untersuchten Pharmaka und Röntgenkontrastmittel dar. Für einzelne Antibiotika konnte gezeigt werden, dass der aus dem Krankenhaus stammende Anteil im kommunalen Abwasser des Gesamteinzugsgebietes bei etwa 30 % liegt. Der Anteil der aus dem Krankenhaus stammenden Röntgenkontrastmittel lag in einer ähnlichen Größenordnung.
- Das unbehandelte Krankenhausabwasser zeigte eine deutlich höhere Toxizität für aquatische Organismen als rein kommunales Abwasser. Darüber hinaus zeigten sich im Krankenhausabwasser deutliche gentoxische und mutagene Effekte.
- Die Behandlung des Krankenhausabwassers im MBR führte zum vollständigen Rückhalt von Feststoffen und zu einer weitreichenden Elimination organischer Stoffe. Nur einige der untersuchten pharmazeutischen Spurenstoffe wurden im MBR teilweise eliminiert. Im Ablauf des MBR waren alle Leitsubstanzen in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachweisbar. Das im MBR vorgereinigte Abwasser zeigte in den meisten der angewandten standardisierten, ökotoxikologischen Testsysteme keine toxischen Effekte mehr. Besonders empfindlich waren im vorliegenden Fall bakterielle Testsysteme; hier wurden auch im Ablauf des MBR noch toxische Effekte detektiert.
- Prinzipiell ließ sich mit den Verfahren Umkehrosmose (nicht jedoch Nanofiltration), Ozonung und Aktivkohlefiltration eine weitreichende Elimination der ausgewählten

Leitsubstanzen aus dem vorgereinigten Krankenhausabwasser erzielen. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit erwiesen sich Nanofiltration und Umkehrosmose im vorliegenden Fall jedoch als nicht umsetzbar. Diese Verfahren wurden daher im weiteren Projektverlauf nicht näher untersucht.

- Bei der weitergehenden Behandlung des im MBR vorgereinigten Krankenhausabwassers konnte sowohl mittels Ozonung als auch mittels Aktivkohlefiltration für alle untersuchten Leitsubstanzen – mit Ausnahme der iodierten Röntgenkontrastmittel – eine sehr gute Elimination erzielt werden (Elimination in der Regel > 90 %). Eine nennenswerte Reduktion der iodierten Röntgenkontrastmittel konnte nur mit sehr hohen Ozondosen oder alternativ mit sehr kurzen Standzeiten für die Aktivkohlefilter erzielt werden. Beide Maßnahmen sind jedoch im vorliegenden Fall als unverhältnismäßig teuer zu bewerten.
- Hinsichtlich der Eliminationsleistung waren die Verfahren Ozonung und Aktivkohlefiltration nahezu vergleichbar. Aus betrieblichen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten wurde die Ozonung im vorliegenden Fall jedoch der Aktivkohlefiltration vorgezogen. Es wird eine spezifische Ozondosis von 1,0 mg O<sub>3</sub>/mg DOC mit einer Kontaktzeit von 15 Minuten empfohlen. Nach Ozonung des mechanisch-biologisch vorgereinigten Krankenhausabwassers mit dieser Ozondosis wurden keine ökotoxikologischen Effekte detektiert werden.
- Aus analytischer Sicht erwies sich der substanzspezifische Nachweis ausgewählter Antibiotika als besonders geeignet für die Bewertung der Reinigungsleistung der verschiedenen Verfahren. Im Bereich der ökotoxikologischen Untersuchungen kristallisierten sich bakterielle Testsysteme als besonders empfindlich heraus.

### Schlussfolgerung

In der vorliegenden Studie konnte gezeigt werden, dass die Ozonung von mechanisch-biologisch vorgereinigtem Krankenhausabwasser ein effektives Verfahren zur Elimination pharmazeutischer Spurenstoffe aus Krankenhausabwasser ist. Zur Minimierung des Eintrags von in Krankenhäusern verabreichten iodierten Röntgenkontrastmitteln in die aquatische Umwelt sollten vorzugsweise Maßnahmen im Bereich des Gebrauchs- und Entsorgungsverhaltens ergriffen werden.

## Projektpartner

Wissenschaftliche Bearbeitung und Leitung	Bearbeiter
 <p>Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (ISA)                      Direktor:                      Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp                      Mies-van-der-Rohe-Str. 1                      52074 Aachen                      Telefon: 0241 - 80 25207                      Telefax: 0241 - 80 22285                      E-Mail: <a href="mailto:isa@isa.rwth-aachen.de">isa@isa.rwth-aachen.de</a>  <a href="http://www.isa.rwth-aachen.de">http://www.isa.rwth-aachen.de</a></p>	<p>Dipl.-Ing. S. Beier                      Dipl.-Biol. C. Cramer                      Prof. Dr. rer. nat.                      H. Fr. Schröder                      Dr.-Ing. W. Gebhardt                      L.-Chem. U. Bieling</p>
<b>Kooperationspartner</b>	
 <p>Kreiskrankenhaus Waldbröl GmbH                      Dr.-Goldenbogen-Straße 10                      51545 Waldbröl                      Telefon: 02291 - 82 0                      Telefax: 02291 - 82 16 00                      E-Mail: <a href="mailto:friedhelm.courth@kkh-waldbroel.de">friedhelm.courth@kkh-waldbroel.de</a>  <a href="http://www.kkh-waldbroel.de">http://www.kkh-waldbroel.de</a></p>	<p>Wirtschaftsleiter F. Courth                      Ltd. Apotheker L. Lemmer                      Dipl.-Ing. K. Steinel                      Dipl.-Ing. N. Suma</p>
 <p>Pöyry GWK GmbH                      Kruppstraße 82                      45145 Essen                      Telefon: 0201 - 82054 24                      Telefax: 0201 - 82054 22                      E-Mail: <a href="mailto:christian.mauer@poyry.com">christian.mauer@poyry.com</a>  <a href="http://www.poyry.com">http://www.poyry.com</a></p>	<p>Dipl.-Ing. C. Mauer</p>
 <p>Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen                      Auf dem Draap 25                      40221 Düsseldorf                      Telefon: 0211 - 1590 2378                      Telefax: 0211 - 1590 2426                      E-Mail: <a href="mailto:dorothea.selke@lanuv.nrw.de">dorothea.selke@lanuv.nrw.de</a>  <a href="http://www.lanuv.nrw.de">http://www.lanuv.nrw.de</a></p>	<p>Dipl.-Ing. D. Selke</p>

Kooperationspartner (Forts.)	Bearbeiter
 <p>Aggerverband Sonnenstraße 40 51645 Gummersbach Telefon: 02261 - 36 226 Telefax: 02261 - 36 8226 E-Mail: <a href="mailto:martin.weber@aggerverband.de">martin.weber@aggerverband.de</a> <a href="http://ww.aggerverband.de">http://ww.aggerverband.de</a></p>	<p>Dipl.-Wirt.-Ing. M. Weber Abw.-Meister J. Runkel</p>
 <p>AV Aggerwasser GmbH Fabrikstrasse 1 51643 Gummersbach Telefon: 02261 - 91 55 215 Telefax: 02261 - 91 55 230 E-Mail: <a href="mailto:joachim.scholz@aggerwasser.de">joachim.scholz@aggerwasser.de</a> <a href="http://www.aggerwasser.de">http://www.aggerwasser.de</a></p>	<p>Dipl.-Ing. J. Scholz Dipl.-Ing. A. Schreiber</p>
 <p>ITT WEDECO GmbH Boschstraße 6 32051 Herford Telefon: 05221 - 930 214 Telefax: 05221 - 930 783 E-Mail: <a href="mailto:joerg.mielcke@itt.com">joerg.mielcke@itt.com</a> <a href="http://www.wedeco.com">http://www.wedeco.com</a></p>	<p>Dr. rer. nat. J. Mielcke Vers.-Ing. M. Broman</p>

## Inhaltsverzeichnis

<b>VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN .....</b>	<b>XIV</b>
<b>VERZEICHNIS DER TABELLEN.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN.....</b>	<b>XXII</b>
<b>1 VERANLASSUNG UND ZIELSETZUNGEN.....</b>	<b>1</b>
<b>2 AUFBAU DES FORSCHUNGSVORHABENS.....</b>	<b>4</b>
<b>3 STAND DES WISSENS.....</b>	<b>5</b>
3.1 Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt.....	5
3.1.1 Eintrag und Verbleib.....	5
3.1.2 Ökotoxikologische Wirkungen.....	7
3.2 Krankenhausabwässer.....	9
3.2.1 Belastung mit Arzneimittelrückständen.....	9
3.2.2 Ökotoxikologische Wirkungen.....	10
3.3 Verfahrenstechniken zur Elimination von organischen Spurenstoffen.....	11
3.3.1 Membranverfahren.....	11
3.3.1.1 Membranbelebungsverfahren.....	12
3.3.1.2 Weitergehende Membranverfahren.....	13
3.3.2 Adsorptive Verfahren.....	15
3.3.3 Oxidative Verfahren.....	15
<b>4 ANALYTISCHES UNTERSUCHUNGSPROGRAMM.....</b>	<b>17</b>
4.1 Beprobungskonzept.....	17
4.2 Auswahl pharmazeutischer Leitsubstanzen.....	19
4.3 Konventionelle, physikalisch-chemische Analytik.....	21
4.4 Spurenstoffanalytik.....	22
4.4.1 Untersuchung von Abwasserproben.....	22
4.4.2 Untersuchung von Klärschlammproben.....	25
4.4.3 Weitergehende Untersuchungen zur Optimierung der substanz- spezifischen Analysenmethoden.....	25

4.5	Biologische, wirkungsbezogene Analytik .....	27
4.5.1	Untersuchungen mit belebtem Schlamm .....	28
4.5.2	Aquatische Toxizitätstests mit Wasserorganismen .....	29
4.5.2.1	Prinzip und Auswertung .....	29
4.5.2.2	Kurzbeschreibung der einzelnen Testverfahren .....	31
4.5.3	Gentoxische Untersuchungen .....	32
4.5.4	Untersuchungen auf EDCs .....	32
4.5.5	Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Labormaßstab (Zahn-Wellens-Test) .....	35
<b>5</b>	<b>ABWASSERSITUATION AM STANDORT WALDBRÖL.....</b>	<b>36</b>
5.1	Kreiskrankenhaus Waldbröl und Entwässerungssituation .....	36
5.1.1	Entkopplung von Schmutz- und Niederschlagswasser.....	39
5.1.2	Membranbioreaktor.....	41
5.1.2.1	Konzeption .....	41
5.1.2.2	Beschickung und mechanische Vorreinigung .....	42
5.1.2.3	Biologische Abwasserreinigung mittels Membranbioreaktor .....	43
5.1.2.4	Abluftbehandlung .....	44
5.2	Kommunale Kläranlage Brenzingen und Einzugsgebiet.....	44
5.3	Vorfluter Waldbrölbach .....	46
5.4	Charakterisierung der Abwassersituation .....	47
5.4.1	Abwassermenge .....	47
5.4.2	Abwasserzusammensetzung.....	49
5.4.2.1	Standardparameter .....	50
5.4.2.2	Pharmazeutische Leitsubstanzen .....	52
5.4.2.3	Untersuchungen mit belebtem Schlamm .....	54
5.4.2.4	Ökotoxikologische Untersuchungen mit aquatischen Organismen.....	55
5.4.2.5	Untersuchungen auf Gentoxizität.....	60
5.4.2.6	Vergleichende Betrachtung an den verschiedenen Probeentnahmestellen .....	62

---

<b>6</b>	<b>BILANZIERUNG</b> .....	<b>66</b>
6.1	Erhebung von Grunddaten zu Arzneimittelverbrauch und Abwasseranfall am KKH Waldbröl .....	66
6.1.1	Arzneimittelverbrauch .....	66
6.1.2	Wasserverbrauch und Abwasseranfall.....	67
6.2	Grundlagen der Bilanzierung.....	68
6.2.1	Vorgehensweise.....	68
6.2.2	Berechnung theoretischer Frachten aus dem Kreiskrankenhaus .....	69
6.3	Bilanzierung.....	71
6.4	Ergebnisse der Datenbankauswertung .....	75
6.5	Vergleich der gemessenen und berechneten Frachten .....	77
<b>7</b>	<b>VERFAHRENSTECHNIKEN ZUR WEITERGEHENDEN BEHANDLUNG DES VORGEREINIGTEN KRANKENHAUSABWASSERS</b> .....	<b>82</b>
7.1	Weitergehende Membranverfahren.....	82
7.2	Aktivkohlefiltration .....	83
7.3	Ozonung.....	84
<b>8</b>	<b>REINIGUNGSLEISTUNG DER VERSCHIEDENEN VERFAHRENSTECHNIKEN</b> ..	<b>87</b>
8.1	Betriebsdaten und abwassertechnische Standardparameter.....	87
8.1.1	Membranbioreaktor .....	87
8.1.1.1	Betriebsdaten .....	87
8.1.1.2	Standardparameter .....	90
8.1.2	Nanofiltration und Umkehrosmose.....	91
8.1.3	Aktivkohleadsorption .....	92
8.1.4	Ozonung.....	93
8.2	Untersuchungen zu pharmazeutischen Spurenstoffen .....	96
8.2.1	Membranbioreaktor .....	96
8.2.1.1	Laborversuche zur biologischen Abbaubarkeit .....	96
8.2.1.2	Untersuchungen am großtechnischen MBR .....	99
8.2.1.3	Detailuntersuchungen im Klärschlamm.....	103

8.2.2	Nanofiltration/ Umkehrosmose .....	105
8.2.3	Aktivkohleadsorption.....	106
8.2.4	Ozonung .....	107
8.2.4.1	Orientierende Vorversuche .....	107
8.2.4.2	Ozonung im Pilotmaßstab.....	110
8.3	Biologische und ökotoxikologische Untersuchungen.....	114
8.3.1	Biologische Untersuchungen zur Behandlung im Membranbioreaktor.....	114
8.3.1.1	Mikroskopische Untersuchungen des Belebtschlammes.....	114
8.3.1.2	Nachweis nitrifizierender Bakterien.....	122
8.3.1.3	Ökotoxikologische Wirkungen im Ablauf des MBR.....	124
8.3.2	Ökotoxikologische Untersuchungen zu Aktivkohlebehandlung .....	130
8.3.2.1	Untersuchungen mit aquatischen Organismen.....	130
8.3.2.2	Gentoxische Untersuchungen.....	131
8.3.2.3	Untersuchungen auf endokrines Potential .....	132
8.3.3	Ökotoxikologische Untersuchungen zur Behandlung mit Ozon.....	132
8.3.3.1	Untersuchungen mit aquatischen Organismen.....	132
8.3.3.2	Reproduktionstest mit <i>Daphnia magna</i> .....	134
8.3.3.3	Gentoxische Untersuchungen.....	135
8.3.3.4	Untersuchungen auf endokrines Potential .....	136
<b>9</b>	<b>KOMBINATION VON SUBSTANZSPEZIFISCHER UND WIRKUNGS- BEZOGENER ANALYTIK.....</b>	<b>137</b>
<b>10</b>	<b>ENERGIEBEDARF UND WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNGEN .....</b>	<b>141</b>
10.1	Energiebedarf und Energieoptimierung des MBR .....	141
10.2	Ist-Kostenermittlung MBR .....	145
10.2.1	Abwassergebühren vor Errichtung des MBR.....	145
10.2.2	Kosten für die Abwasserentsorgung nach Errichtung des MBR.....	146
10.2.3	Abschätzung der Umbaukosten für verschiedene Abwasseranschlussszenarien .....	149
10.2.3.1	Ozonung .....	149

---

10.2.3.2	Aktivkohlefiltration .....	151
10.2.3.3	Nanofiltration/Umkehrosmose .....	153
10.2.4	Kostenvergleich.....	156
10.3	Gesamtkosten zur Errichtung der krankenhauseigenen Kläranlage und Abwasserbehandlungskosten nach Abschluss des Vorhabens.....	158
<b>11</b>	<b>VERGLEICHENDE BEWERTUNG DER WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNGSSTUFEN.....</b>	<b>163</b>
11.1	Eliminationsleistung.....	163
11.2	Einhaltung des Zielwertes für Oberflächengewässer .....	164
11.3	Reduktion ökotoxikologischer Effekte .....	166
11.4	Ökonomische Aspekte .....	168
11.5	Betriebliche Aspekte.....	168
11.5.1	Implementierung in die vorhandene Anlagentechnik .....	168
11.5.2	Automatisierungsgrad .....	169
11.5.3	Arbeitssicherheit.....	170
11.6	Zusammenfassende Bewertung.....	170
<b>12</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN.....</b>	<b>171</b>
<b>13</b>	<b>AUS DEM VORHABEN RESULTIERENDE PUBLIKATIONEN, FORSCHUNGSARBEITEN UND BERICHTERSTATTUNGEN.....</b>	<b>174</b>
<b>14</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>180</b>

## Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1-1:	Struktur des Pilotprojektes Waldbröl.....	2
Abbildung 2-1:	Aufbau und Zeitplan Forschungsvorhaben .....	4
Abbildung 3-1:	Eintrag von Arzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt .....	5
Abbildung 3-2:	Membranverfahren im Überblick.....	12
Abbildung 4-1:	Entwässerungssituation am Kreiskrankenhaus Waldbröl und an der kommunalen Kläranlage Brenzigen mit Probeentnahmestellen .....	17
Abbildung 4-2:	Grundprinzip der Biotests und LID-Werte .....	30
Abbildung 4-3:	Schematische Darstellung der Verfahrensabläufe bei der Durchführung des ELRA-Tests auf estrogenen Substanzen.....	34
Abbildung 5-1:	KKH Waldbröl (rechts) mit Abwasserbehandlungsanlage (links).....	39
Abbildung 5-2:	Entwicklung der abgeschlagenen Wassermengen .....	41
Abbildung 5-3:	Verfahrensschema der Abwasserbehandlungsanlage mit Probeentnahmestellen .....	42
Abbildung 5-4:	Wasserverbrauch und berechneter Abwasseranfall 2000 - 2008 .....	47
Abbildung 5-5:	Tageswerte Wasserverbrauch und Abwasseranfall am KKH Waldbröl von Juni bis August 2007.....	48
Abbildung 5-6:	Tageswerte Wasserverbrauch und Abwasseranfall am KKH Waldbröl von Februar bis August 2008.....	49
Abbildung 5-7:	Konzentrations-Wirkungskurven beispielhaft für eine Probe unbehandeltes Krankenhausabwasser in verschiedenen Biotestsystemen 1 bis 3 (Ergebnisse Probit-Analyse) .....	58
Abbildung 5-8:	Antibiotika-Konzentrationen im Einzugsgebiet.....	62
Abbildung 5-9:	Pharmaka-Konzentrationen im Einzugsgebiet.....	63
Abbildung 5-10:	Röntgenkontrastmittel-Konzentrationen im Einzugsgebiet .....	64
Abbildung 5-11:	Konzentrationsverteilung der Pharmaka im Untersuchungsgebiet .....	65
Abbildung 6-1:	Mittlere Arzneimittel-Tagesfrachten während der ersten Beprobungsphase.....	72
Abbildung 6-2:	Clarithromycin-Tagesfrachten während der ersten Messkampagne ...	73
Abbildung 6-3:	Mittlere Arzneimittel-Tagesfrachten während der zweiten Beprobungsphase.....	74

Abbildung 6-4:	Jahresgang Diclofenac-Fracht .....	76
Abbildung 6-5:	Jahresgang Bezafibrat-Fracht .....	76
Abbildung 6-6:	Gegenüberstellung berechneter und gemessener Arzneimittel-Frachten für die erste Beprobungsphase .....	77
Abbildung 6-7:	Gegenüberstellung berechneter und gemessener Arzneimittel-Frachten für die zweite Beprobungsphase .....	79
Abbildung 7-1:	Membranteststand .....	82
Abbildung 7-2:	Aktivkohleadsorber .....	84
Abbildung 7-3:	Ozonungsanlage .....	85
Abbildung 7-4:	Fotos der pilotierten Versuchsanlagen .....	86
Abbildung 8-1:	TS-Gehalt und Überschussschlammabzug des MBR .....	89
Abbildung 8-2:	Betriebsdaten des MBR .....	90
Abbildung 8-3:	CSB Zu- und Ablaufkonzentrationen des MBR .....	90
Abbildung 8-4:	Gesamter gebundener Stickstoff (TN <sub>b</sub> ); Zu- und Ablaufkonzentrationen des MBR .....	91
Abbildung 8-5:	Becherglasversuche zur Auswahl eines Aktivkohleproduktes .....	92
Abbildung 8-6:	Entwicklung der DOC-Restkonzentration im AK-Filter in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes .....	93
Abbildung 8-7:	DOC-Elimination im Zahn-Wellens-Test .....	96
Abbildung 8-8:	Elimination ausgewählter Pharmaka im Zahn-Wellens-Test .....	98
Abbildung 8-9:	Reinigungsleistung des Aktivkohledasorbers .....	106
Abbildung 8-10:	Gemittelte Konzentrationen (N=3) im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage bei 7,5 mg/l Ozon und 15 Minuten Kontaktzeit sowie berechnete Eliminationen .....	110
Abbildung 8-11:	Gemittelte Konzentrationen (N=3) im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage bei 12,5 mg/l Ozon und 15 Minuten Kontaktzeit sowie berechnete Eliminationen .....	111
Abbildung 8-12:	Gemittelte Konzentrationen (N=3) im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage bei 30 mg/l Ozon und 15 Minuten Kontaktzeit sowie berechnete Eliminationen .....	111

Abbildung 8-13:	Mittlere Konzentrationen der Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure im Zu- und Ablauf zur Ozonung bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen .....	112
Abbildung 8-14:	Belebtschlammproben, links kommunale KA Brenzingen, rechts MBR, Lebendpräparat, Hellfeld-mikroskopische Aufnahme (100fache Vergrößerung).....	115
Abbildung 8-15:	Belebtschlammprobe KA Brenzingen: Typ 1701 im Nativpräparat mit deutlichem Aufwuchs und erkennbarer Scheide, Hellfeld-mikroskopische Aufnahme (1.000fache Vergrößerung) .....	120
Abbildung 8-16:	Belebtschlammprobe MBR: Typ 0092 nach Neisser-Färbung mit deutlich Neisser- positiver Reaktion, Hellfeld-mikroskopische Aufnahme (1.000fache Vergrößerung).....	121
Abbildung 8-17:	Nachweis von nitrifizierenden Bakterien in einer MBR-Belebtschlammprobe mittels FISH-Technik; links Nitritoxidierer, rechts Ammoniumoxidierer .....	122
Abbildung 8-18:	Box-Plot-Darstellung – Vergleich der Toxizität des unbehandelten Krankenhausabwassers (a) und des MBR-Filtrats (b).....	125
Abbildung 8-19:	Estrogenes Potential im unbehandelten Krankenhausabwasser und nach Behandlung im MBR im Vergleich zur Negativkontrolle.....	129
Abbildung 8-20:	Toxizität des MBR-Filtrats vor und nach Aktivkohlefiltration im Wachstumshemmtest mit <i>Vibrio fischeri</i> .....	131
Abbildung 8-21:	Toxizität des MBR-Filtrats vor und nach Ozonung im Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien.....	133
Abbildung 8-22:	Toxizität des MBR-Filtrats vor und nach Ozonung im Wachstumshemmtest mit Algen .....	134
Abbildung 9-1:	Gehalte an unterschiedlichen Steroidhormonen im unbehandelten und im gereinigten Krankenhausabwasser.....	139
Abbildung 9-2:	Gehalte unterschiedlicher Xenoestrogene (BPA und t-NP) im unbehandelten und im gereinigten Krankenhausabwasser .....	139
Abbildung 9-3:	Estradiol-Äquivalenzkonzentrationen im unbehandelten und gereinigten Krankenhausabwasser.....	140
Abbildung 10-1:	Ergebnisse Energieoptimierung MBR.....	142
Abbildung 10-2:	Energiebedarf des MBR nach Optimierung MBR .....	144

Abbildung 10-3: Spez. Energiebedarf des MBR nach Optimierung MBR .....	144
Abbildung 10-4: Spezifische Investitionskosten für Nanofiltrationsmodule.....	155
Abbildung 10-5: Gesamtkosten des Pilotprojekts .....	159
Abbildung 10-6: Spezifische Abwasserbehandlungskosten .....	161

## Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 3-1:	Konzentrationen ausgewählter Pharmaka in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen sowie in Oberflächengewässern .....	6
Tabelle 3-2:	Akute, ökotoxikologische Wirkung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe .....	7
Tabelle 3-3:	Typische Kennzeichen der Mikro- und Ultrafiltration .....	13
Tabelle 3-4:	Typische Kennzeichen der Nanofiltration und Umkehrosmose .....	14
Tabelle 4-1:	Leitsubstanzen – Nachweis-, Bestimmungsgrenzen und Molare Masse...	20
Tabelle 4-2:	Konventionelle, physikalisch-chemische Abwasserparameter .....	21
Tabelle 4-3:	Leitsubstanzen – Summen-, Strukturformeln, Atmosphärendruck-Ionisierungsmethoden und –modi (+/-) und analytische HPLC-Trennmethoden .....	23
Tabelle 4-4:	Übersicht zu den biologischen Testverfahren.....	27
Tabelle 5-1:	Anordnung der Stationen und Anzahl der Betten im Hauptgebäude .....	38
Tabelle 5-2:	Technische Daten Membranfiltration .....	43
Tabelle 5-3:	Überwachungswerte der KA Brenzingen.....	45
Tabelle 5-4:	Standardparameter „Ablauf KKH“ und „Zulauf KA Brenzingen“ .....	50
Tabelle 5-5:	Standardparameter „Filtrat MBR“ und „Ablauf KA Brenzingen“ .....	51
Tabelle 5-6:	Leitsubstanzen „Ablauf KKH“ und „Zulauf KA Brenzingen“ .....	52
Tabelle 5-7:	Leitsubstanzen „Filtrat MBR“ und „Ablauf KA Brenzingen“.....	53
Tabelle 5-8:	Ergebnisse des TTC-Tests und des Nitrifikationstests mit unbehandeltem Krankenhausabwasser und kommunalem Abwasser .....	54
Tabelle 5-9:	Toxizität unbehandelter Abwässer im Vergleich, Darstellung der LID-Werte .....	56
Tabelle 5-10:	EC <sub>20</sub> - und EC <sub>50</sub> -Werte für unbehandeltes Krankenhausabwasser (angegeben als Volumenanteil Krankenhausabwasser) .....	57
Tabelle 5-11:	Toxizität behandelter Abwässer im Vergleich, Darstellung der LID-Werte .....	60
Tabelle 5-12:	Ergebnisse der gentoxikologischen Untersuchungen.....	61
Tabelle 6-1:	Zeitlicher Ablauf der Bilanzierung der Arzneimittelwirkstoffe .....	69

Tabelle 6-2:	Theoretische Anteile des KKH Waldbröl an den Arzneimittelfrachten im Zulauf der Kläranlage Brenzingen während der ersten Beprobungsphase (ohne Vorbehandlung im MBR).....	73
Tabelle 6-3:	Anteil des KKH Waldbröl an den Arzneimittel-Frachten im Zulauf der Kläranlage Brenzingen während der zweiten Beprobungsphase (ohne Vorbehandlung im MBR).....	75
Tabelle 6-4:	Wiederfindungsraten während der ersten Beprobungsphase.....	78
Tabelle 6-5:	Wiederfindungsraten während der zweiten Beprobungsphase.....	79
Tabelle 8-1:	Zulaufbelastung des MBR im Zeitraum vom 01.06.2008 bis zum 31.05.2009. ....	87
Tabelle 8-2:	Betriebseinstellungen des MBR.....	88
Tabelle 8-3:	Flussleistung von NF und RO bei verschiedenen Ausbeuten.....	91
Tabelle 8-4:	Versuchseinstellungen für die Ozonungsversuche im Pilotmaßstab .....	94
Tabelle 8-5:	DOC und AOX.....	95
Tabelle 8-6:	Qualität Ablauf Krankenhaus/Zulauf MBR und Ablauf MBR .....	100
Tabelle 8-7:	Mittlere Elimination der Leitsubstanzen im MBR (zwei Wochengangsbe- probungen).....	101
Tabelle 8-8:	Konzentrationsbereiche von den als Leitsubstanzen ausgewählten Pharmaka und Diagnostika in Klärschlämmen aus konventioneller und weitergehender biologischer Abwasserbehandlung.....	104
Tabelle 8-9:	Eliminationsleistung von NF und RO unter Berücksichtigung der Molaren Masse der untersuchten Pharmaka .....	105
Tabelle 8-10:	Ergebnisse aus den orientierenden Vorversuchen zur Ozonung.....	108
Tabelle 8-11:	Anzahl der Proben und Einteilung in Fädigkeitskategorien.....	115
Tabelle 8-12:	Festsitzende Einzeller im Belebtschlamm des MBR und der kommu- nalen KA Brenzingen und ihre Häufigkeitsverteilung (Anteil der Unter- suchungen in [%] pro Häufigkeitskategorie).....	117
Tabelle 8-13:	Freischwimmende Einzeller im Belebtschlamm des MBR und der kommunalen KA Brenzingen und ihre Häufigkeitsverteilung (Anteil der Untersuchungen in [%] pro Häufigkeitskategorie).....	118
Tabelle 8-14:	Mehrzeller im Belebtschlamm des MBR und der kommunalen KA Brenzingen und ihre Häufigkeitsverteilung (Anteil der Untersuchungen in [%] pro Häufigkeitskategorie) im Untersuchungszeitraum .....	119

Tabelle 8-15: Häufigkeit nitrifizierender Bakterien im Belebtschlamm (Angabe als VIT-Werte) .....	123
Tabelle 8-16: Anteil der Nitrifikanten an der Belebtschlammflocke .....	123
Tabelle 8-17: EC <sub>20</sub> - und EC <sub>50</sub> -Werte für behandeltes und unbehandeltes Krankenhausabwasser (angegeben ans Volumenanteil Probe) im Wachstumshemmtest mit <i>Vibrio fischeri</i> .....	126
Tabelle 8-18: Gentoxizität unbehandelter Abwässer im Vergleich - Darstellung der G <sub>EA</sub> - und G <sub>EU</sub> -Werte .....	127
Tabelle 8-19: Vergleich der Toxizität im Ablauf MBR vor und nach Behandlung mittels Aktivkohlefiltration - Darstellung der LID-Werte.....	130
Tabelle 8-20: Gentoxizität im Zu- und Ablauf der Aktivkohlefiltration .....	131
Tabelle 8-21: Gentoxizität im Zu- und Ablauf der Ozonanlage.....	135
Tabelle 10-1: Energiebedarf des MBR am Betriebspunkt Q = 114 m <sup>3</sup> /d .....	143
Tabelle 10-2: Investitionskosten MBR-Anlage.....	146
Tabelle 10-3: Spezifische Abwasserbehandlungskosten nach Errichtung des MBR (Ist-Zustand) .....	148
Tabelle 10-4: Auslegungsdaten Ozonanlage.....	150
Tabelle 10-5: Investitionskosten Ozonanlage.....	151
Tabelle 10-6: Auslegungsdaten Aktivkohlefiltration .....	152
Tabelle 10-7: Investitionskosten Aktivkohlefiltration .....	152
Tabelle 10-8: Auslegungsdaten Nanofiltration .....	154
Tabelle 10-9: Investitionskosten Nanofiltration .....	156
Tabelle 10-10: Nutzungsdauern und Kapitalwiedergewinnungsfaktoren .....	157
Tabelle 10-11: Jahreskostenvergleich (brutto) der Verfahrenskonzepte.....	157
Tabelle 10-12: Investitionskosten der Abwasserbehandlung .....	160
Tabelle 10-13: Jahreskosten (brutto) für die Abwasserbehandlung.....	161
Tabelle 11-1: Gegenüberstellung der weitergehenden Behandlungsstufen hinsichtlich ihrer Eliminationsleistung.....	163
Tabelle 11-2: Vergleich der weitergehenden Behandlungsstufen hinsichtlich der Einhaltung von aktuell diskutierten Zielwerten für Arzneimittel und Röntgenkontrastmitteln (RKM) in Oberflächengewässern.....	165

Tabelle 11-3: Vergleich der weitergehenden Behandlungsstufen hinsichtlich  
ökotoxischer Effekte ..... 167

## Verzeichnis der Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
90-P	90 %-Perzentil
$A_{E,k}$	Befestigte Fläche [m <sup>2</sup> ]
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AOP	Advanced Oxidation Process
AOX	Adsorbierte, organisch gebundene Halogene [µg/l]
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization / chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
ATV	Abwassertechnische Vereinigung e.V.
ATV-DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
$B_d$	Mittlere Tagesfracht [kg/(kgTS·d)]
BSA	Bovine serum albumin
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen [mg O <sub>2</sub> /l]
BT	Bauteil
CSB <sub>fil</sub>	Chemischer Sauerstoffbedarf (filtrierte Probe) [mg O <sub>2</sub> /l]
CSB <sub>hom</sub>	Chemischer Sauerstoffbedarf (homogenisierte Probe) [mg O <sub>2</sub> /l]
DN	Rohrinnenweite [mm]
DOC	Organischer Kohlenstoff, gelöst [mg/l]
EC <sub>xx</sub>	Effect Concentration
EDC	Endocrine Disrupting Compound
EG	Erdgeschoß
EGW	Einwohnergleichwert
ELRA	Enzym-Linked-Receptor-Assay
ESI	Elektorspray-Ionisation
EW	Einwohnerwert
FIA/MS	Fließinjektionsanalyse/ Massenspektrometrie
FISH	Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung
Flox	Floxacin
G <sub>xx</sub>	G-Wert/ Giftigkeit
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie

GV	Glühverlust [%]
HPLC	High performance liquid chromatography / Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
KA	Kläranlage
KG	Kellergeschoß
KKH	Kreiskrankenhaus
LANUV	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
LID	Lowest Ineffective Dilution
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
LS	Leitsubstanz
LYES	Lyticase Yeast Estrogen Screen
MBR	Membranbioreaktor
MUNLV	Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
MWCO	Molecular Weight Cut Off
n	Stichprobengröße bzw. Anzahl der Untersuchungen
NF	Nanofiltration
PES	Probeentnahmestelle
pH	pH-Wert
RKM	Röntgenkontrastmittel
RO	Reverse Osmosis/Umkehrosmose
Rp	Resorptionsrate
RRB	Regenrückhaltebecken
s	Freisetzungsrate
SAK <sub>254</sub>	Spektraler Adsorptionskoeffizient bei 254 nm [m <sup>-1</sup> ]
SV <sub>30</sub>	Schlammvolumen [ml/l]
TOC	Organischer Kohlenstoff, gesamt [mg/l]
TPF	Triphenyltetrazoliumformazan
TS	Trockensubstanz [g/l]
TTC	Triphenyltetrazoliumchlorid
UG	Untergeschoß
UVC-Licht	Ultraviolettes Licht (Typ C)

---

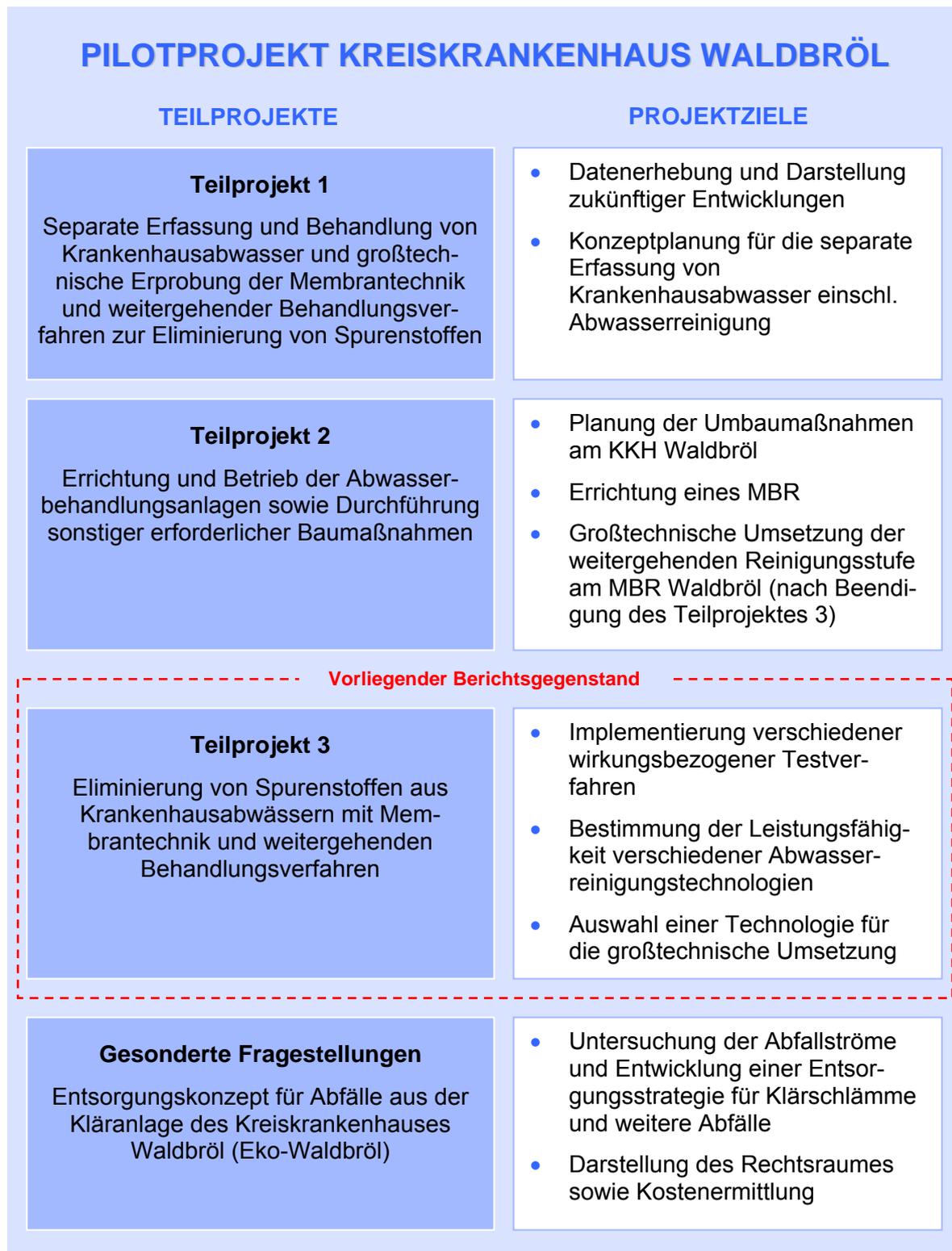
$V_{DN}$	Volumen (Denitrifikation) [m <sup>3</sup> ]
$V_{FB}$	Volumen (Faulbehälter) [m <sup>3</sup> ]
$V_N$	Volumen (Nitrifikation) [m <sup>3</sup> ]
$V_{NKB}$	Volumen (Nachklärbecken) [m <sup>3</sup> ]
$V_{VKB}$	Volumen (Vorklärbecken) [m <sup>3</sup> ]
WF	Wiederfindungsrate
YES	Yeast Estrogen Screen
ZWT	Zahn-Wellens-Test

# 1 Veranlassung und Zielsetzungen

Arzneimittel sind ein elementarer Bestandteil moderner Gesundheitsversorgungssysteme und ihr Nutzen in der Therapie vielfältiger Krankheiten nicht mehr wegzudenken. Fragen zu akuten oder chronischen Wirkungen von Arzneimitteln und ihren Metaboliten, die mit den Ausscheidungen ins Abwasser gelangen, auf die aquatische Biozönose sind bislang nicht hinreichend beantwortet. Zusätzlich herrscht Klärungsbedarf, welche Risiken diese pharmazeutischen Spurenstoffe für die Umwelt darstellen und welches Gefährdungspotenzial für den Menschen bereits geringe Konzentrationen im Trinkwasser beinhalten. Aus Gründen eines vorbeugenden Gesundheits- und Umweltschutzes sollten Maßnahmen zur Begrenzung des Eintrags von Arzneistoffen in die Umwelt zukünftig stärker fokussiert werden. Doch welche Maßnahmen sind zielführend, praktikabel und finanzierbar?

Der Verbrauch von Humanpharmaka wird insbesondere vor dem Hintergrund des demographischen Wandels, der steigenden individuellen Lebenserwartung und des damit verknüpften steigenden Arzneimittelkonsums, in der Zukunft in größerer Anzahl und Menge über die kommunalen Abwasserwege in die Umwelt eingebracht werden. Es sind daher breit gefächerte Bestrebungen unerlässlich, den Eintrag von Pharmaka in das Abwasser zu minimieren. Neben den Ansätzen, sowohl die Medikation als auch das Einnahmeverhalten der Patienten zu verbessern, um so mit geringstem Einsatz an Arzneimittelwirkstoffen ein Optimum an therapeutischem Erfolg zu erzielen, sind darüber hinaus verbesserte Entsorgungswege für nicht verwendete oder Altmedikamente zu etablieren. Nur so werden sich zukünftig die Konzentrationen an Humanpharmaka in den als Punktquellen erkannten Kläranlagenabläufen vermindern lassen. Des Weiteren ist es aber ebenso wichtig, Strategien zur Verminderung des Austrags dieser Stoffe aus Indirekt-einleiter-Punktquellen, wie z.B. Krankenhäusern und Pflegeheimen, zu entwickeln.

Das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNLV) hat im Jahr 2006 erstmals in Europa die Realisierung eines innovativen Pilotprojektes zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser ermöglicht. Im Rahmen des Pilotprojektes Waldbröl wurden am Kreiskrankenhaus (KKH) Waldbröl ein Membranbioreaktor (MBR) zur Reinigung des Krankenhausabwassers errichtet und in einem Forschungsvorhaben verschiedene technische Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen erprobt. Aufgrund der überschaubaren Größe des Einzugsgebiets ist das Forschungsvorhaben auch dazu geeignet, die Auswirkungen einer Behandlung des Abwassers der nennenswerten Punktquelle „Kreiskrankenhaus“ für Arzneimittelrückstände und Diagnostika auf den Gesamteintrag dieser Stoffe in die aquatische Umwelt zu beurteilen. Das Pilotprojekt Waldbröl gliedert sich in vier Teilprojekte, deren primäre Projektziele in Abbildung 1-1 dargestellt sind.



**Abbildung 1-1: Struktur des Pilotprojektes Waldbröl**

Das Forschungsvorhaben (Teilprojekt 3) umfasst die analytische und wissenschaftliche Betreuung des Pilotprojektes. Auf Basis des Baus und des Betriebs einer Membranbelebungsanlage (Teilprojekt 2) und des Vergleichs verschiedener Verfahren zur weiter-

gehenden Behandlung des Krankenhausabwassers sollen im Wesentlichen die folgenden Ziele erreicht werden:

- Untersuchung, Optimierung und Bewertung von Verfahrenskombinationen vor dem Hintergrund der Eliminationsleistung bzgl. relevanter Stoffe sowie wirtschaftlicher Aspekte,
- Weiterentwicklung substanzspezifischer Analysenmethoden im Abwasserbereich und Etablierung geeigneter Methoden zur Bewertung ökotoxikologischer, endokriner und gentoxischer Wirkung von Inhaltstoffen aus Krankenhausabwässern unter Anwendung effektorientierter Verfahren (Kombination aus wirkungsbezogener und substanzspezifischer Analytik).

Die großtechnische Umsetzung einer Anlage zur gezielten Reinigung von Krankenhausabwässern am Beispiel des KKH Waldbröl soll Modellcharakter für weitere Anwendungen besitzen. Entsprechend sollen hiermit weitgehend folgende Ziele verfolgt werden:

- Ermittlung von Kennzahlen zur Spurenstoffrelevanz und der Auswirkungen der Reinigung des Krankenhausabwassers auf den Gesamteintrag von Arzneimittelrückständen aus dem Einzugsgebiet in die aquatische Umwelt,
- Ermittlung übertragbarer Kennzahlen zur Abschätzung der Investitions- und Betriebskosten für Anlagen zur Elimination von Arzneimittelrückständen aus Krankenhausabwässern einschließlich der Ermittlung belastbarer Behandlungskosten für die einzelnen Behandlungsstufen,
- Sammlung von Betriebserfahrungen,
- Ermittlung der leistungsfähigsten Technik/Verfahrenskombination für die Reinigung von Krankenhausabwässern einschließlich vergleichender Bewertung sowie
- Ermittlung von Kriterien für die Überwachung des weiteren Betriebs der großtechnischen Anlage und der weitergehenden Behandlung.

## 2 Aufbau des Forschungsvorhabens

Das Forschungsvorhaben gliedert sich im Wesentlichen in sechs Meilensteine, deren Inhalte in Abbildung 2-1 dargestellt sind. Auf Grundlage eines umfangreichen verfahrenstechnischen und analytischen Untersuchungsprogramms, sowie ökonomischer Betrachtungen wurde eine Verfahrenstechnik zur großtechnischen Umsetzung erprobt und zur Realisierung als weitergehende Behandlungsstufe am KKH Waldbröl empfohlen.

Quartal	2007				2008				2009	
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II
<b>I. METHODENETABLIERUNG, ANALYSEPROGRAMM UND BILANZIERUNG</b>										
Auswahl relevanter Arzneimittel										
Methodenetablierung										
Festlegung des Analyseprogramms										
Identifizierung der Abwasserinhaltsstoffe										
Bewertung der Abwassersituation										
Bilanzierung von Arzneimittelrückständen										
<b>II. LABORVERSUCHE ZUR WEITERGEHENDEN BEHANDLUNG</b>										
Ozonung										
Aktivkohleadsorption										
<b>III. ABWASSERREINIGUNG IM PILOTMASSTAB AM KKH WALDBRÖL</b>										
Ozonung*										
Aktivkohleadsorption*										
Nanofiltration / Umkehrosiose										
<b>IV. OPTIMIERUNG DES MBR WALDBRÖL</b>										
Beurteilung der Reinigungsleistung										
Prozessoptimierung										
<b>V. WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNGEN</b>										
Ist-Kostenermittlung										
Kostenermittlung weitergehende Reinigung										
Ermittlung spezifischer Behandlungskosten										
<b>VI. ANLAGENÜBERWACHUNG UND ÜBERTRAGBARKEIT</b>										
Abgleich kombinierte Analytik										
Anlagenüberwachung										
Ableitung von Übertragbarkeitskriterien										

\* erweitertes analytisches Untersuchungsspektrum

Abbildung 2-1: Aufbau und Zeitplan Forschungsvorhaben

### 3 Stand des Wissens

#### 3.1 Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt

##### 3.1.1 Eintrag und Verbleib

Pharmazeutische Wirkstoffe lassen sich ubiquitär in der aquatischen Umwelt nachweisen. Abbildung 3-1 gibt einen Überblick über die bedeutendsten Eintragspfade für Arzneimittelrückstände in die aquatische Umwelt.

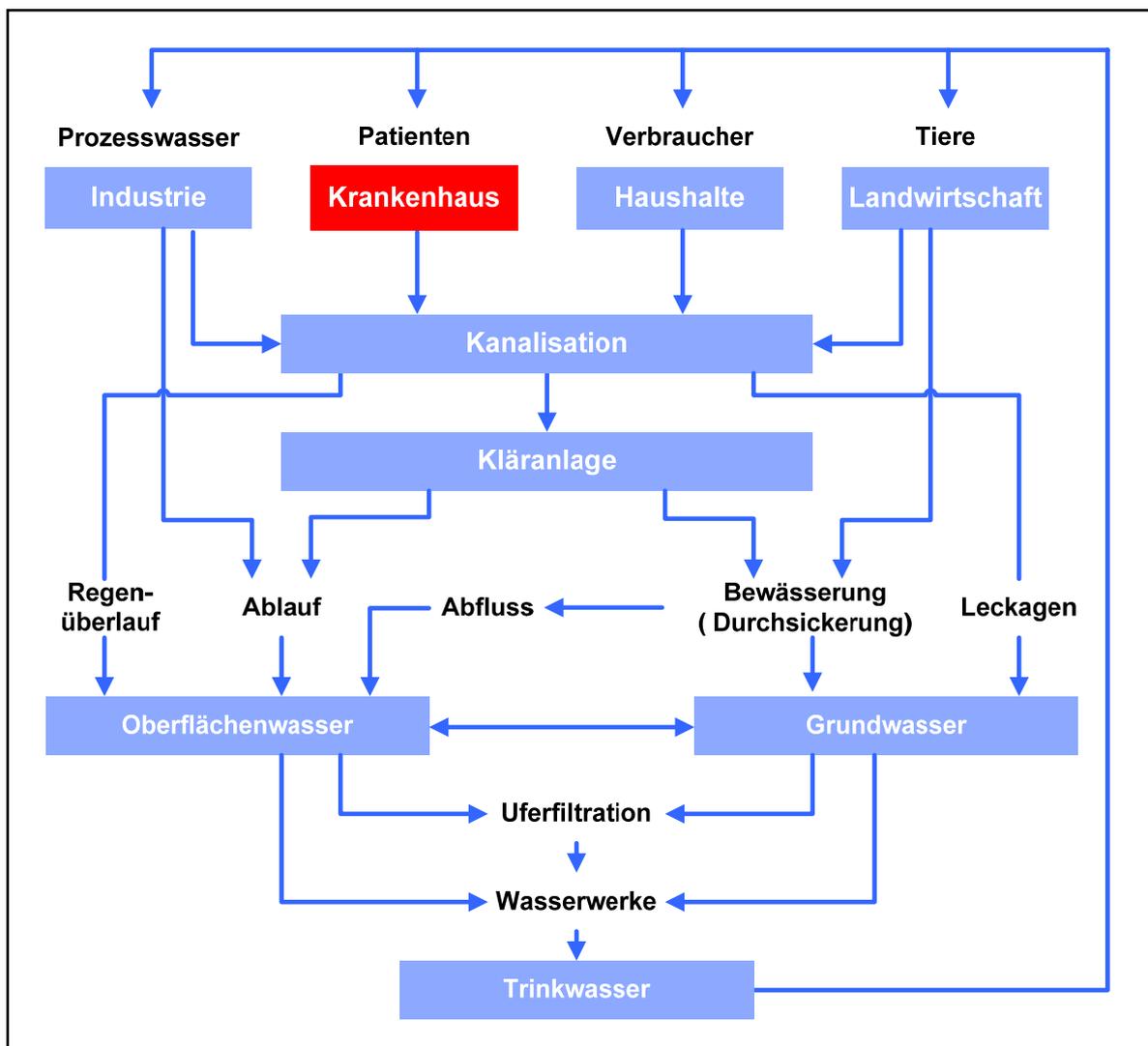


Abbildung 3-1: Eintrag von Arzneimittelrückständen in die aquatische Umwelt [nach ALDER ET AL. 2006]

Humanpharmaka werden entweder unverändert oder nach Umbau im behandelten Organismus als Konjugate bzw. Metaboliten ausgeschieden und gelangen so ins kommunale Abwasser. Die Konjugate können sich dort ggf. wieder in die ursprünglichen Wirkstoffe umwandeln. Humanpharmaka und ihre Metaboliten gelangen dann mit den

Kläranlagenabläufen in die als Vorfluter genutzten Oberflächengewässer. Veterinärpharmaka dagegen werden mit der Gülle auf die Felder ausgebracht und gelangen überwiegend durch Abspülungen in die Oberflächengewässer. Auch die nicht sachgerechte Entsorgung von Arzneimitteln in privaten Haushalten ist ein bedeutender Eintragspfad in die aquatische Umwelt. GÖTZ UND KEIL [2007] konnten zeigen, dass die Entsorgung von Arzneimitteln über die häuslichen Abwässer ebenfalls von Relevanz ist; ca. 16 % der Bevölkerung gaben in dieser Studie an, Restbestände von Tabletten gelegentlich über die Toilette zu entsorgen. Schätzungen gehen davon aus, dass bis zu ein Drittel der insgesamt verordneten oder frei verkäuflichen Medikamente nicht bestimmungsgemäß verwendet und letztlich mehr oder minder unsachgemäß entsorgt werden [ZIMMER ET AL. 1992, 2000]. Auch über Leckagen im kommunalen Kanalsystem gelangen Arzneimittel in die aquatische Umwelt. Punktuelle Einträge über Industrieabwässer und medizinische Einrichtungen spielen ebenfalls eine Rolle. Ergänzend sind auch Einträge über die Klärschlammverwertung und bei älteren unzureichend gesicherten Deponien auch über Sickerwässer zu erwähnen. Bislang wurden, wie in nachfolgender Tabelle dargestellt, weit über 100 Arzneimittelwirkstoffe teilweise in relevanten Konzentrationen oberhalb ökotoxikologischer Wirkschwellen im aquatischen Kreislauf nachgewiesen [TERNES 1998; HEBERER 2002; BLAC 2003; MUNLV 2004].

**Tabelle 3-1: Konzentrationen ausgewählter Pharmaka in Zu- und Abläufen kommunaler Kläranlagen sowie in Oberflächengewässern**

Abwasserart	Median - Konzentration in µg/l					
	Bezafibrat	Carbamazepin	Clarithromycin	Ciprofloxacin	Diclofenac	Iopamidol
Kläranlagenzulauf	3,700 <sup>1</sup>	1,600 <sup>1</sup>	0,096 <sup>3</sup>	0,183 <sup>3</sup>	1,625 <sup>1</sup>	k. A <sup>4</sup>
Kläranlagenablauf	1,024 <sup>1</sup>	1,405 <sup>1</sup>	0,012 <sup>3</sup>	0,016 <sup>3</sup>	1,700 <sup>1</sup>	0,66 <sup>2</sup>
Oberflächengewässer	0,022 <sup>1</sup>	0,070 <sup>1</sup>	< LOQ <sup>1</sup>	< LOQ <sup>1</sup>	0,030 <sup>1</sup>	0,49 <sup>2</sup>

<sup>1</sup>) BLAC, 2003 <sup>2</sup>) TERNES UND HIRSCH, 2000 <sup>3</sup>) FÄRBER ET AL., 2001 <sup>4</sup>) KEINE ANGABEN

Während bei den Veterinärpharmaka zukünftig mit einer Reduzierung des Eintrags in die aquatische Umwelt aufgrund sich ändernder gesetzlicher Auflagen gerechnet werden kann, werden Humanpharmaka, insbesondere vor dem Hintergrund des demographi-

schen Wandels, der steigenden individuellen Lebenserwartung und des damit verknüpften steigenden Arzneimittelkonsums, in Zukunft eher in größerer Anzahl und Menge über die kommunalen Abwasserwege in die Umwelt eingebracht werden. Umfassende Übersichten zu Einträgen von Humanpharmaka und deren Verbleib in der Umwelt finden sich in SCHULTE-OEHLMANN ET AL. [2007] und LANUV [2007].

### 3.1.2 Ökotoxikologische Wirkungen

Wie in Kapitel 3.1.1 dargestellt, liegen zwischenzeitlich aus einer Reihe von Studien und Monitoringprogrammen für viele Arzneimittel verlässliche Daten zu deren Konzentration in der aquatischen Umwelt vor. Über die Wirkung dieser Stoffe auf aquatische Organismen ist bislang nur wenig bekannt. Tabelle 3-2 zeigt beispielhaft für einige Pharmaka die in verschiedenen Standardtestsystemen mit aquatischen Organismen ermittelten Effektkonzentrationen für akute toxische Wirkungen; dargestellt sind die jeweiligen Effektkonzentrationen, die zu einer 50%igen Hemmung im jeweiligen Testsystem führen (EC<sub>50</sub>-Werte).

**Tabelle 3-2: Akute, ökotoxikologische Wirkung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe**

Gruppe	Stoffname	Testorganismus	EC <sub>50</sub> -Werte*	Quelle
Analgetikum	Diclofenac	Leuchtbakterien	> 11,5 mg/l	FERRARI ET AL. [2003]
		Algen	72 mg/l	CLEUVERS [2003]
		Wasserlinsen	7,5 mg/l	CLEUVERS [2003]
		Daphnien (24 h)	22,43 mg/l	FERRARI ET AL. [2003]
	Ibuprofen	Algem	315 mg/l	CLEUVERS [2003]
		Daphnien	108 mg/l	CLEUVERS [2003]
Antibiotikum	Ciprofloxacin	Bakterium <i>Pseudomonas putida</i>	80 µg/l	KÜMMERER ET AL. [2000]
		Wasserlinse	300 µg/l	BRAIN ET AL. [2004]
		Daphnien (24 h)	176 mg/l	HANISCH ET AL. [2002]
	Clarithromycin	Bakterium <i>Enterococcus faecalis</i>	151 µg/l	HANISCH ET AL. [2002]

Gruppe	Stoffname	Testorganismus	EC <sub>50</sub> -Werte*	Quelle
Antiepileptikum	Carbamazepin	Leuchtbakterien	>81 mg/l	FERRARI ET AL. [2003]
		Algen	85 mg/l	CLEUVERS [2002]
		Wasserlinse	25,5 mg/l	CLEUVERS [2003]
		Daphnien (24 h)	157 mg/l	CLEUVERS [2002]

\* Effektkonzentration, die zu einer 50%igen Hemmung im jeweiligen Testsystem führt

Die EC<sub>50</sub>-Werte liegen in der Regel in Konzentrationenbereichen, die deutlich über den in der aquatischen Umwelt gemessenen Konzentrationen liegen (vgl. Kapitel 3.1.1). Nach dem derzeitigen Kenntnisstand deutet daher nichts darauf hin, dass Arzneimittelrückstände in den Konzentrationsbereichen, in denen sie in der Umwelt gefunden werden, akute toxische Wirkungen auf aquatische Organismen haben [ESCHER ET AL. 2008].

Dennoch können sich einige dieser Stoffe schon in sehr niedrigen Konzentrationen nachteilig auf das aquatische Ökosystem und die Trinkwasserqualität auswirken [FENT 2006]. Insbesondere im Hinblick auf chronische Effekte ist die Datenlage nicht ausreichend [CRANE ET AL. 2006]. Im Rahmen einer Studie des BAYERISCHEN LANDESAMTES FÜR WASSERWIRTSCHAFT [2004] konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die an Fischen ermittelten toxischen Schwellenwerte für Diclofenac und Carbamazepin um den Faktor 10<sup>2</sup> bis 10<sup>5</sup> unter den an Algen und Invertebraten ermittelten Wirkungswerten liegen. Im Falle von Diclofenac führte bereits eine 28-tägige Exposition von Regenbogenforellen in 5 µg Diclofenac/l zu schwerwiegenden pathologischen Veränderungen im Bereich von Niere und Kiemen. Neben der unzureichenden Datenlage im Hinblick auf Langzeitwirkungen von Arzneimittelwirkstoffen auf aquatische Organismen, fehlt es auch an Untersuchungen zur Kombinationswirkungen bei mehreren, gleichzeitig in die Umwelt eingetragenen Arzneimittelwirkstoffen. Nur einzelne Studien haben sich bislang mit der Mischungsexposition von Arzneimittelwirkstoffen beschäftigt [CLEUVERS 2003; BACKHAUS ET AL. 1999]. So konnte CLEUVERS [2003] zeigen, dass die kombinierte Exposition gegenüber Clofibrinsäure und Carbamazepin bei Daphnien nicht nur eine reine additive, sondern eine stärkere Wirkung zur Folge hat. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass Arzneimittelrückstände nach ihrem Eintrag in die Umwelt durch physikalisch-chemische und biologische Prozesse in Transformationsprodukte umgewandelt werden können, über deren Wirkung auf aquatische Organismen ebenfalls derzeit keine Informationen vorliegen [BACKHAUS ET AL. 2008].

## 3.2 Krankenhausabwässer

### 3.2.1 Belastung mit Arzneimittelrückständen

Bislang existieren nur wenige wissenschaftliche Studien, die den Beitrag der verschiedenen Eintragsquellen an der Gesamtbelastung des aquatischen Milieus mit Humanpharmaka untersuchen [HENNINGER UND KÜMMERER 2003; ALEXY ET AL. 2006; HEINZMANN ET AL. 2006; SCHUSTER ET AL. 2008]. Da der Mensch als Konsument von Arzneimitteln wesentlich zur Belastung des aquatischen Milieus beiträgt, werden insbesondere Indirekt-einleiter-Punktquellen wie Krankenhäuser und andere medizinische Einrichtungen diskutiert [SCHULTE-OEHLMANN ET AL. 2007; BEIER ET AL. 2008; KÜMMERER UND SCHUSTER 2008; PINNEKAMP UND MERKEL 2008].

Die Bedeutsamkeit von Krankenhausabwässern als Eintragsquellen für Arzneimittelrückstände in die aquatische Umwelt ist zu hinterfragen. Nach aktuellen Erkenntnissen liegt der aus Krankenhäusern eingetragene Anteil für die meisten Arzneimittelwirkstoffe im Abwasser bei maximal 20 %; bei einzelnen Wirkstoffen liegt der Anteil sogar nur im einstelligen Prozentbereich [FELDMANN ET AL. 2008; HEBERER UND FELDMANN 2005; ALDER ET AL. 2006]. Es ist davon auszugehen, dass die im Abwasser vorkommenden Arzneimittelwirkstoffe zum größten Teil aus Privathaushalten stammen [BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2005; SCHULTE-OEHLMANN ET AL. 2007]. Demnach sind Krankenhäuser bei weitem nicht als Haupteintragsquelle für Arzneimittelwirkstoffe ins Abwasser zu werten [HEINZMANN ET AL. 2006; KÜMMERER UND HELMERS 2000; SCHUSTER ET AL. 2008].

Dennoch bedürfen Abwässer aus Krankenhäusern einer gesonderten Betrachtung, da sie eine Reihe spezieller Inhaltsstoffe, darunter auch besonders umweltrelevante Arzneimittel in höheren Konzentrationen enthalten, als sie üblicherweise im kommunalen Abwasser zu finden sind [BEIER ET AL. 2008; BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2005; FELDMANN 2005]. Neben hohen Konzentrationen an Desinfektions- und Reinigungsmitteln finden sich im Krankenhausabwasser deutlich höhere Konzentrationen an Röntgenkontrastmitteln, an verschiedenen hochwirksamen Analgetika, an Zytostatika und an bestimmten Antibiotikagruppen insbesondere sogenannte Reserve-Antibiotika, die fast ausschließlich in Krankenhäusern eingesetzt werden. Antibiotika wurden von wenigen  $\mu\text{g/l}$  bis in den zweistelligen  $\mu\text{g/l}$  Bereich nachgewiesen [HARTMANN ET AL. 1998; FÄRBER UND SKUTLAREK 2001] und Berechnungen großer Kliniken haben ergeben, dass im Mittel Zytostatikakonzentrationen von 0,03 mg/l im Abwasser auftreten können [MINISTERIUM FÜR UMWELT UND VERKEHR BADEN-WÜRTTEMBERG 2004]. In aktuellen Untersuchungen wurden Metabolite des Analgetikums Metamizol im Ablauf eines Krankenhauses in einer etwa 10fach höheren Konzentration als im Zulauf der kommunalen Kläranlage nachgewiesen [FELDMANN ET AL. 2008]. Von besonderer Bedeutung sind dabei die höheren Konzentra-

tionen spezifischer Antibiotika wie Clarithromycin. Untersuchungen zeigen, dass die Reinigungsleistung von Kläranlagen durch krankenhausesinduzierte Antibiotikakonzentrationen im Abwasser signifikant beeinträchtigt werden kann (Abnahme von Dichte und Zusammensetzung der Klärschlambakterien) [KÜMMERER ET AL. 2000; ALEXY ET AL. 2004]. Insgesamt belegen diese Ergebnisse nochmals, dass Krankenhausabwässer hinsichtlich der Belastung mit Arzneimitteln anders zu bewerten sind als kommunale Abwässer.

### **3.2.2 Ökotoxikologische Wirkungen**

Neben der im Vergleich zum kommunalen Abwasser etwas andersartigen stofflichen Belastung sind Krankenhausabwässer wegen ihres ökotoxikologischen Potentials insbesondere hinsichtlich genotoxischer bzw. mutagener Effekte [HARTMANN ET AL. 1998; FERK 2009; JOLIBOIS UND GUERBET 2006; PANOUILÈRES UND BIOLLOT 2007; EMMANUEL ET AL. 2005] und vor dem Hintergrund des Anstiegs bakterieller Resistenzen gegenüber Antibiotika als kritisch zu bewerten [KÜMMERER 2004; HENNINGER UND KÜMMERER 2003; LUA 2006; SCHWARTZ UND KOHNEN 2007]. Eine fundierte Abschätzung der ökotoxikologischen Risiken durch das Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Gewässern ist derzeit noch nicht möglich. Insbesondere Effekte im chronischen Bereich und Effekte durch gleichzeitige Exposition gegenüber verschiedenen Arzneimittelrückständen sind weitestgehend unerforscht. Aufgrund der bestehenden Unsicherheiten sollten krankenhausspezifische Arzneimitteleinträge ins Abwasser im Sinne des Minimierungsgebotes so gering wie möglich gehalten werden.

### 3.3 Verfahrenstechniken zur Elimination von organischen Spurenstoffen

In Deutschland und in vielen europäischen Nachbarländern wird derzeit auf politischer und wissenschaftlicher Ebene intensiv über den Einsatz weitergehender Reinigungstechnologien zur Elimination von pharmazeutischen Spurenstoffen aus Abwässern diskutiert [PINNEKAMP UND MERKEL 2008].

Nach PÜTTMANN ET AL. [2008] können Strategien zur Vermeidung des Eintrags von Arzneimittelwirkstoffen in die Umwelt und ins Trinkwasser auf drei verschiedenen Ebenen ansetzen:

- Vermeidung von Stoffeinträgen ins Abwasser,
- Vermeidung von Stoffeinträgen in die Umwelt durch weitergehende Reinigung von Abwässern „*middle of pipe*“ sowie
- Vermeidung von Stoffeinträgen ins Trinkwasser durch weitergehende Trinkwasseraufbereitungstechnologien „*end of pipe*“.

Das vorliegende Vorhaben mit dem Fokus auf Krankenhausabwasser lässt sich in den Bereich „Verringerung von Wirkstoffeinträgen in das kommunale Abwasser“ (middle of pipe) einordnen. Nachfolgend werden die Prinzipien ausgewählter Verfahrenstechniken kurz vorgestellt, die grundsätzlich für die Elimination von Arzneimittelrückständen aus Krankenhausabwässern geeignet erscheinen.

#### 3.3.1 Membranverfahren

Membranverfahren dienen zur Stoffseparation und werden in Abhängigkeit der Trenngrenze, die in Dalton angegeben wird und numerisch äquivalent zum Molekulargewicht [g/mol] ist, wie folgt differenziert:

- Mikrofiltration: Rückhalt von Stoffen  $> 200.000$  g/mol,
- Ultrafiltration: Rückhalt von Stoffen  $> 20.000$  g/mol,
- Nanofiltration: Rückhalt von Stoffen  $> 200$  g/mol,
- Umkehrosmose: Rückhalt von Stoffen  $< 200$  g/mol.

In der nachfolgenden Abbildung sind die Einsatzbereiche der Membranverfahren in Abhängigkeit der Trenngrenze und Druckdifferenz dargestellt.

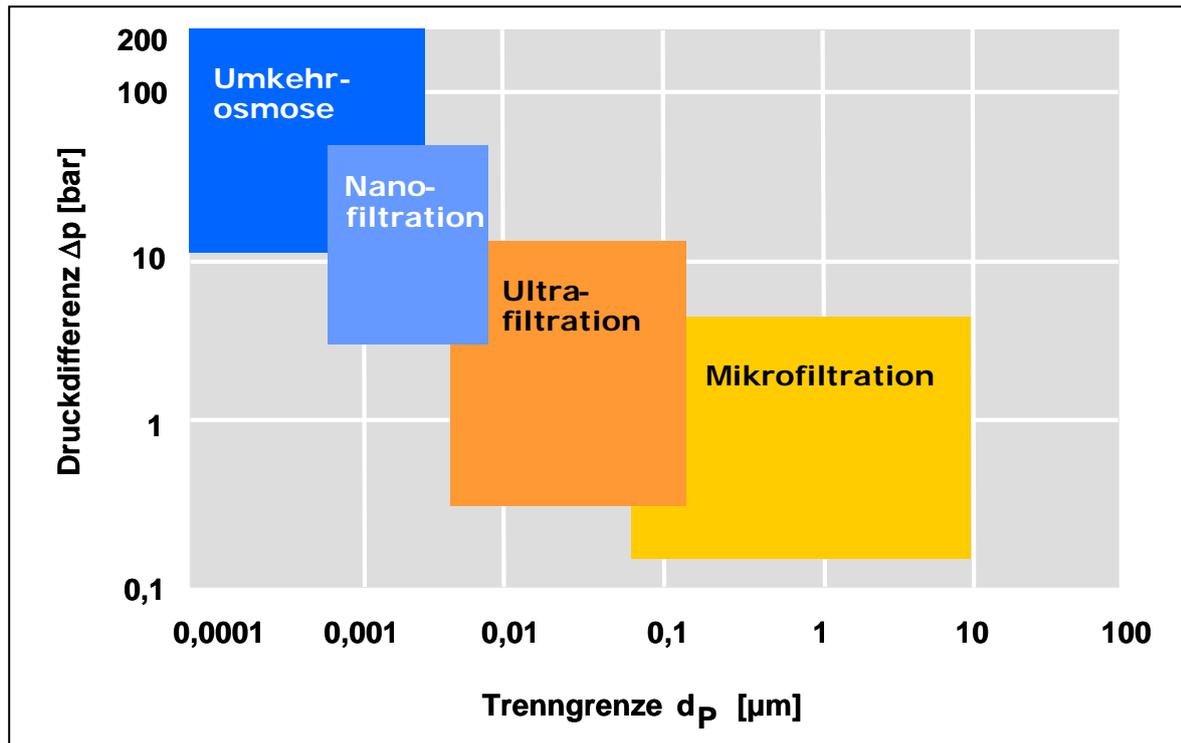


Abbildung 3-2: Membranverfahren im Überblick

Der Einsatz der Membrantechnologie hat bereits im industriellen und kommunalen Bereich weite Verbreitung gefunden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn erhöhte Anforderungen an die Ablaufqualität gestellt werden. Mit der Optimierung der Membranen, neuen Techniken und sinkenden Produktionspreisen gewinnt die Technologie auch wirtschaftlich zunehmend an Bedeutung.

### 3.3.1.1 Membranbelebungsverfahren

Bei dem Einsatz der Membrantechnik in der kommunalen Abwasserbehandlung als Membranbelebungsverfahren, erfolgt die Phasenseparation nicht im Nachklärbecken, sondern in einer Membranstufe. Hierbei werden die Membranmodule direkt in die biologische Stufe (Belebungsbecken) eingetaucht, wobei das gereinigte Wasser aus den Filtern mittels Unterdruck abgesaugt wird. Das Nachklärbecken kann somit entfallen. Hierdurch können im biologischen Reaktor von Membranbelebungsanlagen höhere Biomassekonzentrationen realisiert werden, da diese nicht von der Absetzfähigkeit des belebten Schlammes in der Nachklärung begrenzt werden. Somit lassen sich Belebungsstufen mit Membrantechnik bei TS-Gehalten von 9 bis 16 g/l wesentlich kompakter gegenüber konventionellen Anlagen gestalten.

Die hygienische Qualität des Kläranlagenablaufs verbessert sich auf Grund der Barrierewirkung der Membranen um mehrere Zehnerpotenzen gegenüber konventionellen Kläranlagen. Bedingt durch die Porengröße von Mikrofiltrationsmembranen (ca. 10 bis 0,1  $\mu\text{m}$ )

ist es möglich, einen vollständigen Rückhalt von Bakterien zu gewährleisten. Für die Beseitigung von Viren wären grundsätzlich Ultrafiltrationsmembranen erforderlich, in der Praxis sorgt aber auch die Mikrofiltration für einen hohen Rückhalt. Ursache hierfür ist einerseits die Deckschicht auf der Membran, die zu einer Verengung der Durchtrittsfläche schon vor der Membran führt. Zum anderen liegen Viren üblicherweise nicht frei im Wasser vor, sondern sind adsorptiv an größere Schlammpartikel oder Bakterien gebunden. In Membranbioreaktoren erfolgt die Mikrofiltration oder Ultrafiltration mittels getauchter Module. Die typischen Kennzeichen der Mikro- und Ultrafiltration sind in Tabelle 3-3 dargestellt.

**Tabelle 3-3: Typische Kennzeichen der Mikro- und Ultrafiltration**

Kennzeichen	Mikrofiltration	Ultrafiltration
Betriebsart	Crossflow- u. Dead-End-Betrieb	Crossflow- u. Dead-End-Betrieb
Betriebsdruck	0,1 - 3 bar (transmembran)	0,5 - 10 bar (transmembran)
Trennmechanismus	Siebung, ggf. deckschichtkontrolliert	Siebung, ggf. deckschichtkontrolliert
Trenngrenze	Feststoffe > 0,1 µm	kolloidal gelöste Stoffe: 20.000 - 200.000 Dalton*, Feststoffe > 0,005 µm
Membrantypen	überwiegend symmetrische Polymer- oder Keramikmembranen	asymmetrische Polymer-, Komposit- oder Keramikmembranen
Modultypen	Wickel-, Hohlfaser- u. Rohrmodule, Platten- u. Kissenmodule	Wickel-, Hohlfaser- u. Rohrmodule, Platten- u. Kissenmodule

\*[Dalton], numerisch äquivalent zum Molekulargewicht (MW) in [g/mol]

### 3.3.1.2 Weitergehende Membranverfahren

Die Nanofiltration (NF) ist ein druckgetriebenes Membranverfahren und wird bevorzugt zur Aufbereitung wässriger Lösungen eingesetzt. Die NF ist bezüglich Betriebsdruck und Trenngrenze zwischen der Umkehrosmose und der Ultrafiltration einzuordnen. Mittels NF-Membranen wird ein hoher Rückhalt von Partikeln erreicht, deren Molmasse größer als 200 g/mol ist, was einem Moleküldurchmesser von ca. 1 nm entspricht. Charakteristisch für NF-Membranen ist ihre Ionenselektivität. Der Rückhalt eines gelösten Salzes wird durch die Wertigkeit des Anions bestimmt. So können Salze mit einwertigen Anionen

(z. B.  $\text{Cl}^-$ ) die Membran in hohem Maße passieren, wohingegen mehrwertige Anionen (z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ) zurückgehalten werden.

Die NF findet in der kommunalen Abwasserreinigung bislang keine Anwendung. In der Industriellen Abwasserreinigung dient sie zur

- Entlastung von Ionentauschern oder nachgeschalteten Umkehrosmose-Einheiten,
- Entfärbung von Abwässern der Textil- und Zellstoffindustrie,
- Entsalzung von tensidhaltigem Abwasser,
- Rückhalt mehrwertiger Ionen (z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ) bei Permeation einwertiger Ionen (z. B.  $\text{Na}^{2+}$ ),
- Rückhalt organischer Verbindungen und
- Trennung von nieder- und höhermolekularen Inhaltsstoffen in wässrigen Lösungen.

Die Umkehrosmose (Reverse Osmosis, RO) dient zur Trennung der Komponenten einer Lösung und beruht auf einem druckbetriebenen Prozess, wobei die Triebkraft aus der Differenz des elektrochemischen Potenzials auf beiden Seiten der Membran resultiert. Die porenfreien RO-Membranen können gelöste Inhaltsstoffe mit einem Molekulargewicht von weniger als 200 g/mol vollständig zurückhalten, so dass die RO eine höhere Trennleistung als die Nanofiltration erzielt (vgl. Tabelle 3-4). Aufgrund des sehr guten Rückhaltevermögens gelöster Salze stellt die RO seit langem ein bewährtes Membranverfahren dar und ist beispielsweise in der Meer- und Brackwasserentsalzung bereits Stand der Technik.

**Tabelle 3-4: Typische Kennzeichen der Nanofiltration und Umkehrosmose**

Kennzeichen	Nanofiltration (NF)	Umkehrosmose (RO)
Betriebsart	Crossflow-Betrieb	Crossflow-Betrieb
Betriebsdruck	2 - 40 bar (transmembran)	5 - 70 bar (transmembran), in Sonderfällen bis 120 bar
Trennmechanismus	Löslichkeit/ Diffusion/ Ladung (Ionenselektivität)	Löslichkeit / Diffusion
Trenngrenze	gelöste Stoffe: 200 - 20.000 Dalton*, Feststoffe > 0,001 $\mu\text{m}$	gelöste Stoffe: < 200 Dalton*
Membrantypen	asymmetrische Polymer- oder Kompositmembran	asymmetrische Polymer- oder Kompositmembran
Modultypen	Wickel-, Rohr-, Kissenmodule	Wickel-, Rohr-, Platten-, Kissen- oder Scheiben-Rohrmodule

Die Umkehrosmose hat in der kommunalen Abwasserreinigung bislang keine Bedeutung. Anwendungsmöglichkeiten in der industriellen Abwasserreinigung sind die

- Aufkonzentrierung von  $\text{CaSO}_4$ -haltigem Minendrainagewasser,
- Entwässerung fotografischer Spülwässer zur Rückgewinnung von Silber,
- Reinigung von Textilfärbewasser (Baumwoll-Polyesterfärbung),
- Konzentrierung von Zellstoffwaschwasser,
- Rückgewinnung von Phosphorsäure,
- Reinigung von Bleichereiabwässern und
- Reinigung von Deponiesickerwasser.

In einer Versuchsanlage in Queensland, Australien, konnte gezeigt werden, dass mit einer RO im Vergleich zu einer Ozonung und einer NF die besten Ergebnisse beim Rückhalt und der Beseitigung von Arzneimitteln erreicht werden können [KAHN 2003]. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Art des Membranmaterials [WEBER 2003].

### 3.3.2 Adsorptive Verfahren

Durch Adsorption werden gelöste pharmazeutische Spurenstoffe aus einem Stoffgemisch entfernt und an die Oberfläche von Aktivkohle angelagert. Ist die Beladungskapazität der Aktivkohle erschöpft, muss diese ausgetauscht und regeneriert bzw. entsorgt werden. In Abhängigkeit des Korndurchmessers wird zwischen granulierter Aktivkohle (Korndurchmesser zwischen 0,5 und 5 mm) und pulverisierter Aktivkohle (Korndurchmesser 1 bis 500  $\mu\text{m}$ ) differenziert, deren Eliminationsleistung von zahlreichen Einflussfaktoren abhängt, wie z.B. den Rohmaterialien der Kohle und Matrixeffekten des zu behandelnden Mediums. Aktivkohlefilter werden häufig in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt, während in abwassertechnischen Anwendungen auf kommunalen Kläranlagen vorwiegend auf Pulveraktivkohleprodukte zurückgegriffen wird. Die Gründe liegen in der Flexibilität der Dosierung, je nach Konzentrationsbereich der zu eliminierenden Spurenstoffe. Der Einsatz von Aktivkohlefiltern bietet dagegen den Vorteil der Regenerierung der dort eingesetzten granulierten Aktivkohle.

### 3.3.3 Oxidative Verfahren

Oxidative Verfahren sind in der Trinkwasseraufbereitung und der Industrierwasserreinigung weit verbreitet. Im Rahmen des EU-Projektes Poseidon [POSEIDON 2004] konnte gezeigt werden, dass die Ozonung ein vielsprechendes Verfahren zur weitergehenden Reinigung geklärter Abwässer ist.

Während der Oxidation wird dem Rohwasser ein Oxidationsmittel, wie z.B. Ozon oder Wasserstoffperoxid ggf. in Kombination mit UV-Licht und/oder Eisensalzen („Fenton“ bzw. „Photo-Fenton“) zugesetzt, wobei die Wasserinhaltsstoffe direkt mit dem Oxidationsmittel reagieren oder es zur Bildung von Hydroxylradikalen kommt (Advanced Oxidation Process, AOP), die dann wiederum die Wasserinhaltsstoffe oxidieren [GEBHARDT ET AL. 2007; JOSÉ ET AL. 2009A,B; SCHRÖDER 1996A,B; TAMBOSI ET AL. 2008, 2009]. Jedoch besteht bei den oxidativen Verfahren ein nicht unerheblicher Unterschied zwischen dem Einsatz von Ozon bzw. AOP-Verfahren. Unter der Voraussetzung, dass das Ozonmolekül direkt oxidierend und nicht über die Hydroxylradikalbildung oxidierend wirkt, greift es bevorzugt und selektiv ungesättigte organische Moleküle, d.h. Moleküle, die Doppel- und Dreifachbindungen besitzen, an. Moleküle, die diese Voraussetzung nicht erfüllen, bleiben weitgehend unverändert. AOP-Verfahren verfügen aufgrund der Bildung von Hydroxylradikalen dagegen über ein sehr viel höheres Oxidationspotenzial, wobei die Radikale unselektiv alle Stoffe angreifen und oxidativ zerstören. Im Bereich der Abwasserreinigung wird der Ozonung eine besondere Relevanz zugeschrieben, da diese Verfahrenstechnologie relativ einfach und effizient an örtliche Randbedingungen angepasst werden kann. Besonders bei kommunalen Kläranlagen oder Kläranlagen zur Reinigung hoch belasteter Punktquellen, wie z.B. Krankenhäusern oder Altenheimen, kann durch den Einsatz von Ozon eine Breitbandwirkung für verschiedenste Mikroverunreinigungen erzielt werden.

## 4 Analytisches Untersuchungsprogramm

### 4.1 Beprobungskonzept

Im Rahmen des Projektes wurden folgende Stellen beprobt:

- Ablauf Kreiskrankenhaus (Ablauf KKH),
- Ablauf MBR (Filtrat MBR),
- Zulauf kommunale Kläranlage Brenzingen (Zulauf KA Brenzingen),
- Ablauf kommunale Kläranlage Brenzingen (Ablauf KA Brenzingen) sowie
- Abläufe der Pilotanlagen zur weitergehenden Behandlung (NF/RO, Ozonung und Aktivkohle).

In Abbildung 4-1 sind die Entwässerungssituation am KKH Waldbröl und die Lage der verschiedenen Probeentnahmestellen dargestellt.

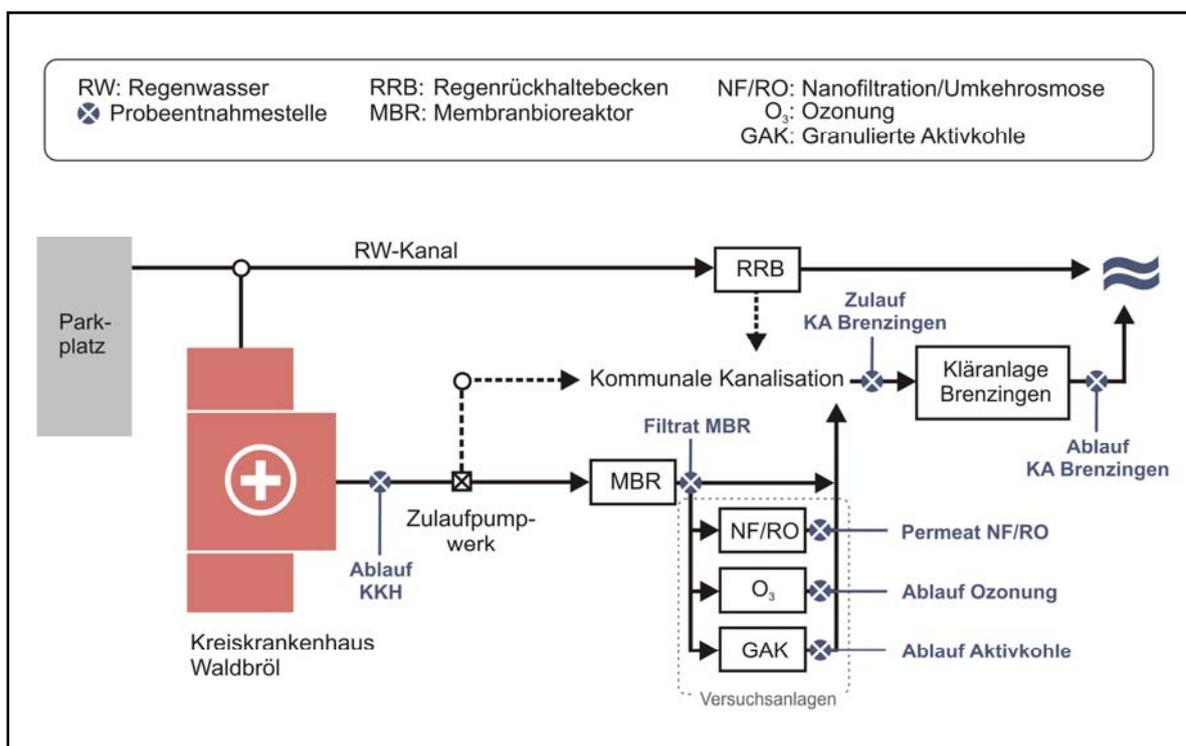


Abbildung 4-1: Entwässerungssituation am Kreiskrankenhaus Waldbröl und an der kommunalen Kläranlage Brenzingen mit Probeentnahmestellen

Die Beprobungen erfolgten durch automatische Probenehmer mit Kühlung. Zur Charakterisierung der qualitativen Abwassersituation am KKH Waldbröl und an der kommunalen Kläranlage Brenzingen wurden 2 Wochengangsbeprobungen, im Juni und im November 2008, durchgeführt. Die Wahl der Zeiträume erfolgte so, dass sowohl eine Trockenwetterperiode (Juni) als auch eine Regenwetterperiode (November) erfasst wurde. Im Rahmen der Wochengangsbeprobungen wurden an den Stellen Ablauf KKH, Filtrat MBR, Zulauf KA Brenzingen und Ablauf KA Brenzingen jeweils 24 h-Mischproben gezogen. Darüber hinaus wurden zwischen 2007 und 2008 in regelmäßigen Abständen weitere 24 h-Mischproben an den vier genannten Probeentnahmestellen entnommen. Die Probennahmen erfolgten sowohl zeit- als auch mengenproportional.

Die Voruntersuchungen zu den weitergehenden Reinigungstechniken wurden mit qualifizierten Stichproben und 4 h-Mischproben durchgeführt. Die Anlagen im Pilotmaßstab wurden wie folgt beprobt: Im Zu- und Ablauf der Aktivkohlefilter wurden 24 h-Mischproben entnommen; im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage konnten aufgrund der Betriebsweise der Pilotanlage nur 8 h-Mischproben erfolgen. Die qualitative Vergleichbarkeit der Zulaufproben zur Aktivkohlefiltration und zur Ozonung wurde mittels eines statistischen Testverfahrens, des Wilcoxon-Mann-Whitney-Test (U-Test) überprüft [BORTZ ET AL. 2008].

Neben den o. g. Abwasserproben wurden auch die Klärschlämme aus dem MBR Waldbröl und der kommunalen Kläranlage Brenzingen analysiert.

Das analytische Untersuchungsspektrum umfasst folgende Teilbereiche:

- Konventionelle, physikalisch-chemische Analytik,
- Substanzspezifische Analytik und
- Biologisch, wirkungsbezogene Analytik.

Die eingesetzten analytischen Methoden sind in den Kapiteln 4.3 bis 4.5 dargestellt.

## 4.2 Auswahl pharmazeutischer Leitsubstanzen

Die Auswahl der Leitsubstanzen erfolgte unter Zugrundlegung folgender Kriterien:

- Häufigkeit der Verabreichung im KKH Waldbröl,
- Persistenz der Verbindungen in der Umwelt,
- Repräsentativität; d. h. Zugehörigkeit zu verschiedenen Wirkstoffgruppen und Indikationsbereichen sowie
- Verfügbarkeit von validen und robusten Analysemethoden.

Im Rahmen des Forschungsprojektes konnte auf das vorhandene Materialwirtschaftsprogramm der krankenhauseigenen Apotheke zurückgegriffen werden. In diesem Programm werden Produktname, Packungsgröße und verabreichte Mengen der verschiedenen Medikamente stationsgenau erfasst; darüber hinaus sind Informationen zur Wirkstoffmenge und zu den Anbietern der Produkte verfügbar. Mit Hilfe der Datenbank wurden 55 pharmazeutische Wirkstoffe ermittelt, die in den Jahren 2006 und 2007 am häufigsten verordnet wurden.

Ein weiteres Kriterium für die Auswahl als Leitsubstanz war die Persistenz in der Umwelt, über die in der Literatur umfangreiche Informationen vorlagen. Unter den persistenten Substanzen wurden die Wirkstoffe ausgewählt, die im Zu- und Ablauf des MBR am KKH Waldbröl sowie im Zu- und Ablauf der kommunalen Kläranalge Brenzingen nachgewiesen werden konnten. Darüber hinaus wurde die medizinische Relevanz der Wirkstoffe im Rahmen der Auswahl berücksichtigt. So sollten die Leitsubstanzen in mehreren, unterschiedlichen Indikationsbereichen eingesetzt werden und von der Anwendungsmenge her relevanten Wirkstoffgruppen entstammen. D.h. die ausgewählten Leitsubstanzen sollten sowohl qualitativ, als auch quantitativ repräsentativ für das Spektrum der im KKH Waldbröl eingesetzten Therapeutika und Diagnostika sein.

Ein weiteres jedoch nur sekundär betrachtetes Auswahlkriterium war die analytische Handhabbarkeit, um mit einem kostenmäßig und zeitlich vertretbaren Aufwand eine möglichst große Anzahl von Leitsubstanzen unterschiedlicher Indikationsbereiche quantitativ nachweisen und verfolgen zu können. Unter Anwendung dieser Auswahlkriterien wurden die in Tabelle 4-1 aufgeführten Wirkstoffe als Leitsubstanzen definiert:

**Tabelle 4-1: Leitsubstanzen – Nachweis-, Bestimmungsgrenzen und Molare Masse**

Stoffgruppe	Stoffbezeichnung	LOQ <sup>1</sup> [ng/l]	LOD <sup>2</sup> [ng/l]	Molare Masse [g/mol]
Analgetikum	Diclofenac	10	5	296,148
	Ibuprofen	20	10	206,280
	Tramadol	10	5	263,400
Antibiotikum	Ciprofloxacin	10	5	331,346
	Clarithromycin	30	10	747,953
	Metronidazol	10	5	171,150
	Moxifloxacin	10	5	401,431
Antiepileptikum	Carbamazepin	10	5	236,269
Antihypertonikum	Telmisartan	10	5	514,617
Lipidsenker	Bezafibrat	10	5	361,819
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	30	10	613,810
	Iopamidol	30	10	777,080
β-Blocker	Bisoprolol	10	5	325,440

<sup>1</sup>) Bestimmungsgrenze (LOQ: Limit of Quantification)

<sup>2</sup>) Nachweisgrenze (LOD: Limit of Detection)

### 4.3 Konventionelle, physikalisch-chemische Analytik

Tabelle 4-2: Konventionelle, physikalisch-chemische Abwasserparameter

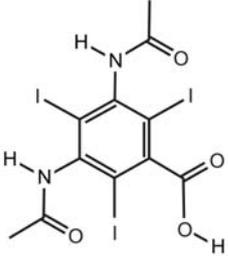
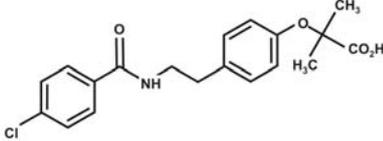
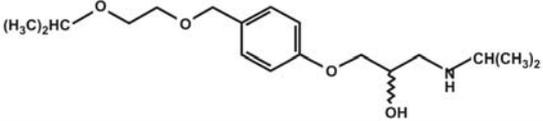
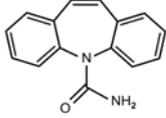
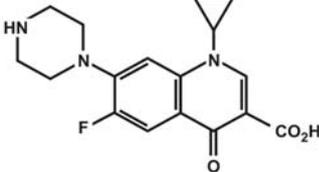
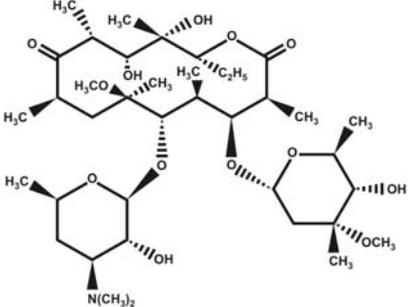
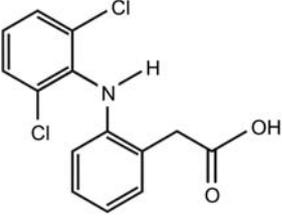
Parameter	Einheit	Bestimmungsvorschrift/Referenz	DEV-Ausgabe
Abfiltrierbare Stoffe (AFS)	g/l	DIN 38409-H2	1987
Adsorbierbare, Organische Halogenverbindungen (AOX)	µg/l	DIN EN ISO 9562-H14	2005
Ammonium-Stickstoff (NH <sub>4</sub> -N)	mg/l	DIN 38 406-E5	1983
Biologischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (BSB <sub>5</sub> )	mg/l	DIN EN 1899-1-H51	2000
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	mg/l	DIN 38 409-H 41	2003
Gesamt-Phosphor (P <sub>ges</sub> )	mg/l	DIN EN ISO 6878	2004
Gesamt-Stickstoff (N <sub>ges</sub> )	mg/l	DIN 38 409-H27	1992
Glühverlust (GV)	%	DIN 38 414-S3	1985
Nitrat-Stickstoff (NO <sub>3</sub> -N)	mg/l	DIN 38 405-D29	1994
Organischer Kohlenstoff, gelöst (DOC)	mg/l	DIN EN 1484-H 3	1997
Organischer Kohlenstoff, gesamt (TOC)	mg/l	DIN EN 1484-H 3	2003
ortho-Phosphat (oPO <sub>4</sub> -P)	mg/l	DIN EN ISO 6878 D11	2004
pH-Wert (pH)	-	DIN EN 12176	1998
Schlammindex (SV30)	ml/l	DIN 38 414-S10	2005
Spektraler Adsorptionskoeffizient (SAK254)	m <sup>-1</sup>	DIN ISO 7887-C1	1994
Trockensubstanz (TS)	g/l	DIN 38 414-S2	1985
Blei (Pb)	mg/kg	DIN EN ISO 11885	1998
Cadmium (Cd)	mg/kg	DIN EN ISO 11885	1998
Chrom (Cr)	mg/kg	DIN EN ISO 11885	1998
Kupfer (Cu)	mg/kg	DIN EN ISO 11885	1998
Nickel (Ni)	mg/kg	DIN EN ISO 11885	1998
Quecksilber (Hg)	mg/kg	DIN EN 1483	1997
Zink (Zn)	mg/kg	DIN EN ISO 11885	1998

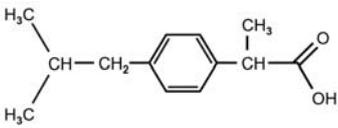
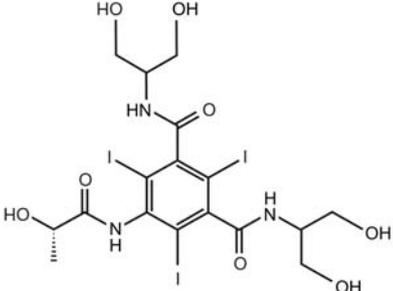
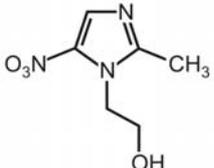
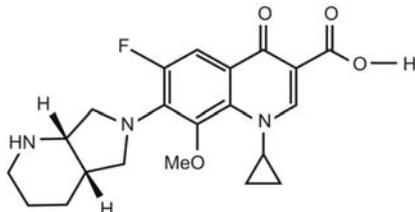
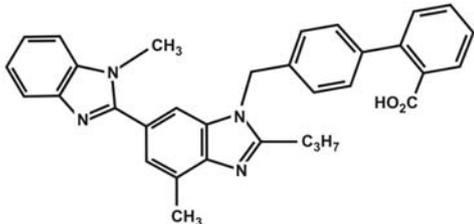
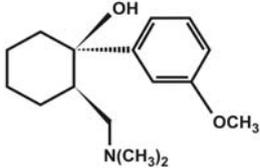
## 4.4 Spurenstoffanalytik

### 4.4.1 Untersuchung von Abwasserproben

Die als Leitsubstanzen definierten pharmazeutischen Wirkstoffe bzw. Diagnostika wurden qualitativ und quantitativ bestimmt. Im Abwasser finden sich Arzneimittelrückstände in Konzentrationsbereichen vom ng/l- bis in den µg/l-Bereich. Die Extraktion und Anreicherung der als Leitsubstanzen ausgewählten Arzneimittel bzw. Diagnostika aus der Abwasserphase erfolgte mittels Festphasenextraktion (SPE; solid phase extraction) unter Verwendung von Oasis HLB-Material der Firma WATERS. Die Trocknung erfolgte im Stickstoffstrom. Nach Desorption der so auf dem Festphasenmaterial angereicherten Substanzen mittels Methanol wurde eine hochauflösende flüssigkeitschromatographische Trennung (HPLC) auf jeweils den Parametern angepassten und optimierten Säule im Gradientenbetrieb durchgeführt. Nach der LC-Trennung erfolgte on-line die Ionisierung unter Atmosphärendruck-Bedingungen (API). Entsprechend der zuvor ermittelten optimalen Empfindlichkeit der untersuchten Stoffe wurde entweder eine chemische Ionisierung unter API-Bedingungen, d.h. mittels APCI, oder eine Ionisierung unter Elektrospray-Bedingungen (ESI) durchgeführt. Die gewählten Ionisierungsverfahren für die unterschiedlichen Spuren- und Ultraspurenstoffe sind in der Tabelle 4-3 aufgelistet. Je nach der Elektronegativität der Moleküle erfolgte die Ionisierung im positiven bzw. negativen Modus und die Detektion mittels eines Thermo Fisher Scientific Orbitrap-Massenspektrometers. Die Zielverbindungen wurden mittels hochauflösender Massen-((HR)MS) und multipler hochauflösender Tandemmassenspektrometrie (HR-MS<sup>n</sup>) detektiert bzw. identifiziert und im Anschluss daran mit Hilfe von Standards quantifiziert. Diese Vorgehensweise zur Bestimmung von Pharmaka bzw. Diagnostika und ihrer evtl. entstehenden biologischen und chemischen Abbauprodukte aus Abwässern im Spuren- und Ultraspurenbereich wurde ausführlich bei GEBHARDT UND SCHRÖDER [2007] beschrieben.

**Tabelle 4-3: Leitsubstanzen – Summen-, Strukturformeln, Atmosphärendruck-Ionisierungsmethoden und –modi (+/-) und analytische HPLC-Trennmethoden**

Stoffname, Summenformel	Strukturformel	Ionisierung <sup>1</sup>	HPLC-Methode
Amidotrizoesäure C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		ESI <sup>2</sup> pos <sup>3</sup>	Flox RKM
Bezafibrat C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka
Bisoprolol C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>4</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka
Carbamazepin C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka
Ciprofloxacin C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		ESI <sup>2</sup> pos <sup>3</sup>	Flox RKM
Clarithromycin C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka
Diclofenac C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka

Stoffname, Summenformel	Strukturformel	Ionisierung <sup>1</sup>	HPLC- Methode
Ibuprofen C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		APCI <sup>4</sup> neg <sup>3</sup>	Pharmaka
Iopamidol C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		ESI <sup>2</sup> pos <sup>3</sup>	Flox RKM
Metronidazol C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka
Moxifloxacin C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		ESI <sup>2</sup> pos <sup>3</sup>	Flox RKM
Telmisartan C <sub>33</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka
Tramadol C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub>		APCI <sup>4</sup> pos <sup>3</sup>	Pharmaka

<sup>1)</sup> Ionisierungsmethode – ESI oder APCI - und Ionisierungsmodus (positiv oder negativ), <sup>2)</sup> ESI: Elektrospray Ionisierung, <sup>3)</sup> pos: positive Ionisierung, <sup>4)</sup> APCI: Chemische Ionisation unter Atmosphärendruck (atmospheric pressure chemical ionisation), <sup>5)</sup> neg: negative Ionisierung.

#### 4.4.2 Untersuchung von Klärschlammproben

Die in Tabelle 4-3 aufgeführten Leitsubstanzen wurden auch im Klärschlamm des MBR des Kreiskrankenhauses Waldbröl sowie im Schlamm der kommunalen Kläranlage qualitativ und quantitativ bestimmt. Probenaufbereitung und Bestimmung waren dabei um ein Vielfaches aufwendiger als bei den aus wässriger Phase bestimmten Stoffen [SCHRÖDER ET AL. 2009]. Die Überschussschlämme wurden zunächst mittels Zentrifugation aufkonzentriert, durch Zugabe von Formaldehyd-Lösung (30 %ig) und Einarbeiten derselben abgetötet, um nachfolgend unmittelbar bei  $-85^{\circ}\text{C}$  tiefgefroren und anschließend gefriergetrocknet zu werden. Nach der Gefrietrocknung und Vermahlung der Schlämme wurde eine Extraktion mit Hilfe einer „Accelated Solvent Extraction“-Einheit (ASE 200) der Fa. Dionex, die bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur arbeitete, durchgeführt. Zuvor war mittels eigens zubereiteter dotierter Schlämme die optimierte Extraktionsmittelzusammensetzung ermittelt worden.

Als Extraktionsmittel mit der höchsten Extraktionseffizienz ( $> 80\%$  bei Überprüfung mittels dotiertem Schlammmaterial) erwies sich Methanol mit 1% Ameisensäure für die Extraktion der Pharmaka und Röntgenkontrastmittel. Für die Extraktion der Fluorchinolone (Floxacin) wurde dagegen Methanol/Wasser 50:50 (v/v) mit 1% wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung verwendet, um vergleichbare Wiederfindungsraten zu erzielen.

Die Extrakte konnten unmittelbar für eine chromatographische Trennung auf einer analytischen Säule, die mit den entsprechenden Trennmaterialien gefüllt war, verwendet werden. Jedoch aufgrund der aus dem Schlamm co-extrahierten Matrix war die analytische Säule durch eine Vorsäule entsprechenden Materials zu schützen.

Für die analytischen Trennungen wurden unterschiedliche Materialien als stationäre Phasen analog SCHRÖDER ET AL. [2009] gewählt. Die Bestimmung der Leitsubstanzen erfolgte, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, mit Hilfe von Flüssigkeitschromatographie im Gradientenbetrieb, on-line gekoppelt mit Massen- und multipler Tandemmassenspektrometrie ((HP)LC-MS bzw. LC-MS<sup>n</sup>).

#### 4.4.3 Weitergehende Untersuchungen zur Optimierung der substanzspezifischen Analysemethoden

Die zunächst als probate Phasen zur Anreicherung polarer organischer Stoffe aus Wasser in der Literatur benannten und unsererseits auch erfolgreich mit gespikten Reinstwasserproben ebenso wie mit gespikten Proben aus dem Ablauf der kommunalen Kläranlage (Ablauf Nachklärung) getesteten WATERS HLB-Festphasenextraktionskartuschen erwiesen sich im Zuge der Untersuchungen als problematisch, da z. T. unplausible Wiederfindungsraten festgestellt wurden. Für die Röntgenkontrastmittel wurden Minderbefunde, für Bisoprolol dagegen Mehrbefunde beobachtet.

Deshalb wurden in einer parallel dazu durchgeführten Kontrolluntersuchung für die Anreicherung der Röntgenkontrastmittel sowohl WATERS HLB- als auch ENV+-SPE-Kartuschen der Fa. IST International eingesetzt. Diese SPE-Phase besitzt andere Eigenschaften als die HLB-Phase, jedoch war zu prüfen, ob damit eine verbesserte Wiederfindung zu erzielen war. Nach Anreicherung wurden die angereicherten Probeninhaltsstoffe nach Desorption mittels Methanol massenspektrometrisch quantifiziert. Außerdem wurde das, die SPE-Kartuschen passierende Wasser (sowohl dotiertes Reinstwasser als auch dotiertes Abwasser) nach Säulenpassage aufgefangen, am Rotavapor aufkonzentriert und dann ebenfalls auf die darin noch enthaltenen, zuvor nicht auf der SPE-Phase zurückgehaltenen Röntgenkontrastmittel mittels MS quantifiziert.

Bei dieser breit angelegten Kontrolluntersuchung zeigte sich zum einen, dass die Wiederfindung der Röntgenkontrastmittel durch Addition der SPE-aufkonzentrierten und der nicht adsorbierten Röntgenkontrastmittel in der abgereicherten Phase bei Verwendung der HLB-Phase zur Extraktion mit 90 % Wiederfindung dieser nahe an den theoretischen Wert heranreichte. Ganz anders bei der Verwendung der ENV+-SPE-Kartuschen. Hier ergaben sich bereits für die durch Desorption der aus Abwasser angereicherten Röntgenkontrastmittel auf dem ENV+-Material nicht plausible Wiederfindungen um 250 %, während die ENV+-Wiederfindungsergebnisse für die Röntgenkontrastmittel aus Reinstwasser um 100 % lagen.

Die Tatsache, dass für die Röntgenkontrastmittel bei Verwendung einer HLB- bzw. ENV+-Phase zur Anreicherung aus gespiktem Reinstwasser sich annähernd theoretische Wiederfindungen realisieren lassen, bei realer Matrix dagegen erhebliche Minder- bzw. Mehrbefunde beobachtet werden, lässt folgende Schlüsse zu: Während mit der HLB-Phase neben den Röntgenkontrastmitteln Stoffe aus dem Abwasser angereichert werden, die die Ionisierung der Röntgenkontrastmittel negativ beeinflussen – d.h., die Signalintensität unterdrücken, kommt es bei der Anreicherung auf der ENV+-Phase dagegen zur Anreicherung von Stoffen, die die Ionisierung der Röntgenkontrastmittel verstärken und so erhebliche Mehrbefunde vortäuschen. Zur Aufklärung dieses im Zuge der Untersuchungen beobachteten Phänomens von Ionisierungsunterdrückung bzw. –steigerung und zur Optimierung der Methode werden im Umweltanalytischen Laboratorium des ISA derzeit weitergehende Untersuchungen durchgeführt.

## 4.5 Biologische, wirkungsbezogene Analytik

Um das vorhandene Wirkspektrum der Inhaltsstoffe des Krankenhausabwassers möglichst umfassend zu charakterisieren, wird eine Vielzahl von Biotests mit Organismen verschiedener trophischer Ebenen und mit unterschiedlichen toxikologischen Endpunkten eingesetzt. Die im Vorhaben eingesetzten Biotests sind nachfolgend zusammengestellt:

**Tabelle 4-4: Übersicht zu den biologischen Testverfahren**

<b>Biotest</b>	<b>Durchführendes Labor</b>	<b>Bestimmungsvorschrift/Referenz</b>
<b>Untersuchungen mit belebtem Schlamm</b>		
Mikroskopische Analyse	Umweltanalytisches Labor des ISA	BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT [1999], EIKELBOOM UND VAN BUIJSEN [1992]
Nachweis nitrifizierender Bakterien	Umweltanalytisches Labor des ISA	NITRI-VIT-KIT, DER FA VERMICON, HERSTELLERANGABEN
Bestimmung der Dehydrogenasenaktivität	Umweltanalytisches Labor des ISA	ENTWURF DIN 38412-L3. Ausgabe 2008
Nitrifikationhemmtest	Umweltanalytisches Labor des ISA	DIN EN ISO 9509-L38. Ausgabe 2006
<b>Aquatische Toxizitätstests</b>		
Zellvermehrungshemmtest mit Pseudomonas	Umweltanalytisches Labor des ISA	EN ISO 10712-L8. Ausgabe 1995
Algentest	Umweltanalytisches Labor des ISA	ISO 8692. Ausgabe 2004, DIN 38412-L33. Ausgabe 2000
Leuchtbakterientest	Umweltanalytisches Labor des ISA	ISO 11348-2. Ausgabe 1999, DIN 38412-L37. Ausgabe 1989
Daphnientest	Umweltanalytisches Labor des ISA	DIN 38412-30. Ausgabe 1989,
Reproduktionstest mit Daphnien	Forschungsinstitut für Ökosystemanalyse und –bewertung e. V. (gaiac)	REPRODUKTIONSTEST (OECD 211). Ausgabe 1998
Wasserlinsentest	Umweltanalytisches Labor des ISA	ISO 20079. Ausgabe 2006

Biotest	Durchführendes Labor	Bestimmungsvorschrift/ Referenz
<b>Tests auf endokrine Aktivität</b>  Enzym-Linked-Receptor-Assay (ELRA)	Umweltanalytisches Labor des ISA	SEIFERT ET AL. [1999A]
Lyticase Yeast Estrogen Screen (LYES)	Institut für Umweltforschung der RWTH Aachen	ROUTLEGE UND SUMPTER [1996], SCHULTIS UND METZGER [2004]
<b>Gentoxizitätstests</b>  umu-Test  Ames-Test	LANUV  LANUV	DIN 38415-T3. Ausgabe 1996, ISO 13829. Ausgabe 2000  LANUV Methode auf Mikrotiterplatten, basierend auf DIN 38415-T4 Ausgabe 1996

#### 4.5.1 Untersuchungen mit belebtem Schlamm

Das **mikroskopische Bild** ergänzt seit Jahren auf einer Vielzahl konventioneller Abwasserreinigungsanlagen die sonstigen Analysen physikalischer und chemischer Parameter im Rahmen der Eigenüberwachung. Es ist die einzige Methode, die einen direkten Einblick in die Biozönose der Organismen des belebten Schlammes, mit deren Hilfe die Abwasserreinigung erfolgt, erlaubt. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden sowohl Belebtschlammproben aus dem MBR am Krankenhaus als auch Belebtschlammproben der kommunalen Kläranlage in Brenzingen hinsichtlich der Flockenmorphologie sowie des Auftretens von Indikatororganismen mikroskopisch charakterisiert. Darüber hinaus wurden Fädigkeit und fadenbildende Mikroorganismen in den Proben bestimmt. Die allgemeine mikroskopische Charakterisierung erfolgte in Anlehnung an die Methodenbeschreibung aus „Das mikroskopische Bild in der Abwasserreinigung“ [BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT 1999]. Die Bestimmung der Fädigkeit erfolgte in Anlehnung an die von JENKINS ET AL. [1992] vorgeschlagene Einteilung in sechs Fädigkeitskategorien. Die Bestimmung von fadenförmigen Bakterien erfolgte mittels Gram- und Neisserfärbung der Präparate. Zur Identifizierung wurden die Bestimmungsschlüssel nach Eikelboom [EIKELBOOM UND VAN BUIJSEN 1992] und Jenkins [JENKINS ET AL. 2004] herangezogen.

Der **Nachweis von nitrifizierenden Bakterien** erfolgt mit der Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierungstechnik (FISH-Technik). Mit diesem Verfahren können lebende, nitritoxidierende und ammoniumoxidierende Bakterien direkt in der zu untersuchenden Schlammprobe identifiziert werden. Das Verfahren beruht darauf, dass Sonden, die

mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert sind, in die Bakterien eindringen und sich an spezifische Zielstellen im Genom dieser Bakterien binden. Die Gensonden bewirken unter dem Fluoreszenzmikroskop ein starkes Leuchten; Nitritoxidierer leuchten grün und Ammoniumoxidierer leuchten rot.

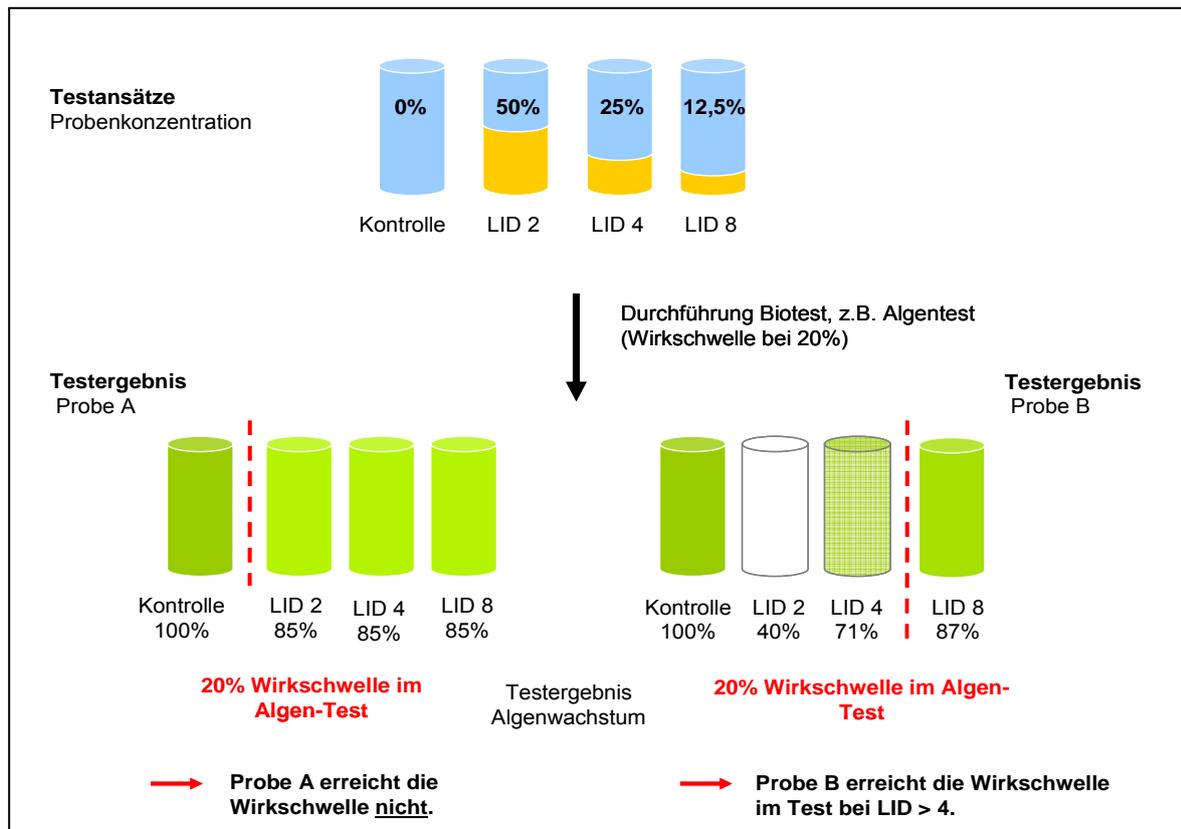
Mit dem **Test zur Bestimmung der Dehydrogenasenaktivität (TTC-Test)** können akute Hemmwirkungen von Abwasserproben auf heterotrophe Bakterien aus Belebtschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen erfasst werden. Hierzu wird die Dehydrogenaseaktivität in Belebtschlammproben nach einer Inkubationszeit von einer Stunde bestimmt. Dehydrogenasen sind Enzyme, die u. a. beim Abbau von Abwasserinhaltsstoffen aktiv sind. Je mehr Dehydrogenasen im Belebtschlamm enthalten sind, desto aktiver ist der Schlamm. Im TTC-Test wird durch die katalytische Wirkung von Dehydrogenasen aus Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) der rote Farbstoff Triphenyltetrazoliumformazan (TPF) gebildet und als Maß für die Dehydrogenaseaktivität photometrisch erfasst.

Grundlage des **Nitrifikationshemmtests** ist die Bestimmung der kurzzeitigen Hemmwirkung eines Testguts (hier: Abwasserproben) auf nitrifizierende Bakterien im Belebtschlamm. Die Hemmwirkung wird über eine Testdauer von vier Stunden bestimmt. Das Verfahren ist anwendbar auf nitrifizierenden Belebtschlamm aus kommunalen Kläranlagen, und auf synthetisches Abwasser sowie auf Schlämme aus industriellen und gemischten Abwässern kommunaler und industrieller Herkunft. Die prozentuale Hemmung der Nitrifikation wird bei verschiedenen Konzentrationen des Testgutes berechnet, indem die Differenz der aus Ammoniumsalzen gebildeten Stickstoffverbindungen (Nitrit und Nitrat) unter standardisierten, aeroben Bedingungen bestimmt wird.

## 4.5.2 Aquatische Toxizitätstests mit Wasserorganismen

### 4.5.2.1 Prinzip und Auswertung

Im Zentrum der klassischen Toxikologie steht der Zusammenhang zwischen Dosis und Wirkung. Jedes biologische Testsystem hat eine testspezifische Wirkschwelle (meist 20 %), ab der ein Effekt als toxisch bewertet wird. Da sich für Umweltproben keine Konzentrations-Wirkungsbeziehungen für einzelne Schadstoffe bestimmen lassen, hat sich in der Abwasserprüfung zur Messung der Toxizität die Ermittlung von LID (Lowest Ineffective Dilution)-Werten mit Hilfe eines vereinfachten Verfahrens durchgesetzt. Bei der Untersuchung der Toxizität von Abwasser mithilfe definierter Verdünnungsstufen bezeichnet der LID-Wert die niedrigste Verdünnungsstufe ohne Wirkung, d. h. die am höchsten konzentrierte Verdünnungsstufe, bei der keine Hemmung im Sinne des Verfahrens festgestellt wird. Das Prinzip der Biotests und die Bedeutung der LID-Werte sind in der nachfolgenden Abbildung 4-2 dargestellt:



**Abbildung 4-2: Grundprinzip der Biotests und LID-Werte [abgeändert nach UBA 2008]**

Weitere Kenngrößen zur Einordnung der Giftigkeit einer Umweltprobe sind sogenannte EC-Werte. Der EC-Wert steht für „Effect Concentration“ und beschreibt die Konzentration einer Chemikalie oder einer Umweltprobe (% Probenanteil im Testansatz), die eine bestimmte Wirkung im Test erzielt. Eine Probe mit einem  $EC_{50} = 25\%$  führt zu einer 50%igen Wirkung bzw. Hemmung bei einem Probenanteil von 25% im Testansatz. Im Gegensatz zu den LID-Werten werden EC-Werte rechnerisch aus einer Konzentrations-Wirkungsfunktion bestimmt. Hierbei kommen statistische Schätzmethode zum Einsatz.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden für die verschiedenen Abwässer LID-Werte ermittelt. Darüber hinaus wurden für das unbehandelte Krankenhausabwasser und teilweise auch für den Ablauf des MBR Dosis-Wirkungsbeziehungen mit Hilfe der Probit-Analyse ermittelt und EC-Werte bestimmt. Die statistische Auswertung erfolgte mittels des Statistikprogramms ToxRat Standard Version 2.09, ToxRat Solutions GmbH, 2004.

#### 4.5.2.2 Kurzbeschreibung der einzelnen Testverfahren

In **Zellvermehrungshemmtests mit *Vibrio fischeri* und *Pseudomonas putida*** wird die Wirkung von Wasser- bzw. Abwasserproben auf die Zellvermehrung der Bakterien bestimmt. Eingesetzt werden marine Bakterien der Gattung *Vibrio fischeri* bzw. das gram-negative Stäbchenbakterium *Pseudomonas putida*, welches ubiquitär in Böden und in Oberflächengewässern zu finden ist. Die Kontaktzeit von Probe und Bakterien beträgt im Wachstumshemmtest mit *Vibrio fischeri* 7 +/- 1 Stunde und im Fall von *Pseudomonas putida* 16 +/- 1 Stunde. Damit kann der Einfluss von Abwasser- und Wasserinhaltsstoffen über mehrere Bakteriengenerationen erfasst werden. Als Maß für die Zellzahl je Volumeneinheit gilt die Trübung, ermittelt in Trübungseinheiten Formazin.

Im **akuten Daphnientoxizitäts-Test** wird der Einfluss von Abwasser- oder Wasserinhaltsstoffen auf die Schwimmfähigkeit des Kleinkrebsees *Daphnia magna* bestimmt. Die Testdauer beträgt 24 bzw. 48 Stunden. An ausgewählten Proben wurde zusätzlich der **Reproduktionstest mit *Daphnia magna*** zur Erfassung chronischer Effekte durchgeführt. Dieser Test läuft über 21 Tage und ermöglicht die Erfassung von Wirkungen auf die Nachkommenreproduktion. Zusätzlich zu den Standard-Endpunkt Mortalität der Muttertiere, Länge der Muttertiere am Testende, Zahl der Nachkommen und Anzahl lebender Nachkommen pro Muttertier können weitere zusätzliche Endpunkte wie möglicherweise auftretende Männchen, Dauereier (sog. Ehippien), Aborte und tote Nachkommen erfasst werden. Zusätzlich zum Reproduktionstest wurde mit einer Probe ein Populationstest über 21 Tage durchgeführt.

Der **Leuchtbakterientest** ist ein standardisierter Kurzeittest zur Untersuchung von Abwasser und wässrigen Lösungen von Prüfsubstanzen. Der Test wird vielfach als Screeningtest herangezogen. Eingesetzt werden marine Bakterien der Gattung *Vibrio fischeri*. Bei funktionierendem Stoffwechsel senden diese Bakterien ein natürliches Leuchten („Biolumineszenz“) aus, welches mit einem Luminometer erfasst wird; bei Hemmung des Stoffwechsels wird ein vermindertes Leuchten gemessen. Die Kontaktzeit von Probe und Bakterien beträgt 30 Minuten.

Wasserlinsen (*Lemna minor*) zählen zu den höheren Wasserpflanzen. Im **Wasserlinsentoxizitäts-Test** wird die Hemmung des Wachstums durch Abwasser- oder Wasserinhaltsstoffe erfasst. Die Testdauer beträgt 7 Tage. Beobachtungsparameter wie Anzahl und Fläche von Pflanzenbestandteilen (Fronde) werden mittels digitaler Bildanalyse erfasst.

Mit Hilfe des **Algentoxizitäts-Test** können toxische Effekte von Wasser- und Abwasserinhaltsstoffen auf das Wachstum von einzelligen Grünalgen bestimmt werden. Im Rahmen des Projektes wird der Einfluss von gereinigtem und ungereinigtem Krankenhausab-

wasser auf die Grünalge *Desmodesmus subspicatus* untersucht; zur Bestimmung der Algendichte wurde die Zellzahl nach 72 Stunden erfasst.

### 4.5.3 Gentoxische Untersuchungen

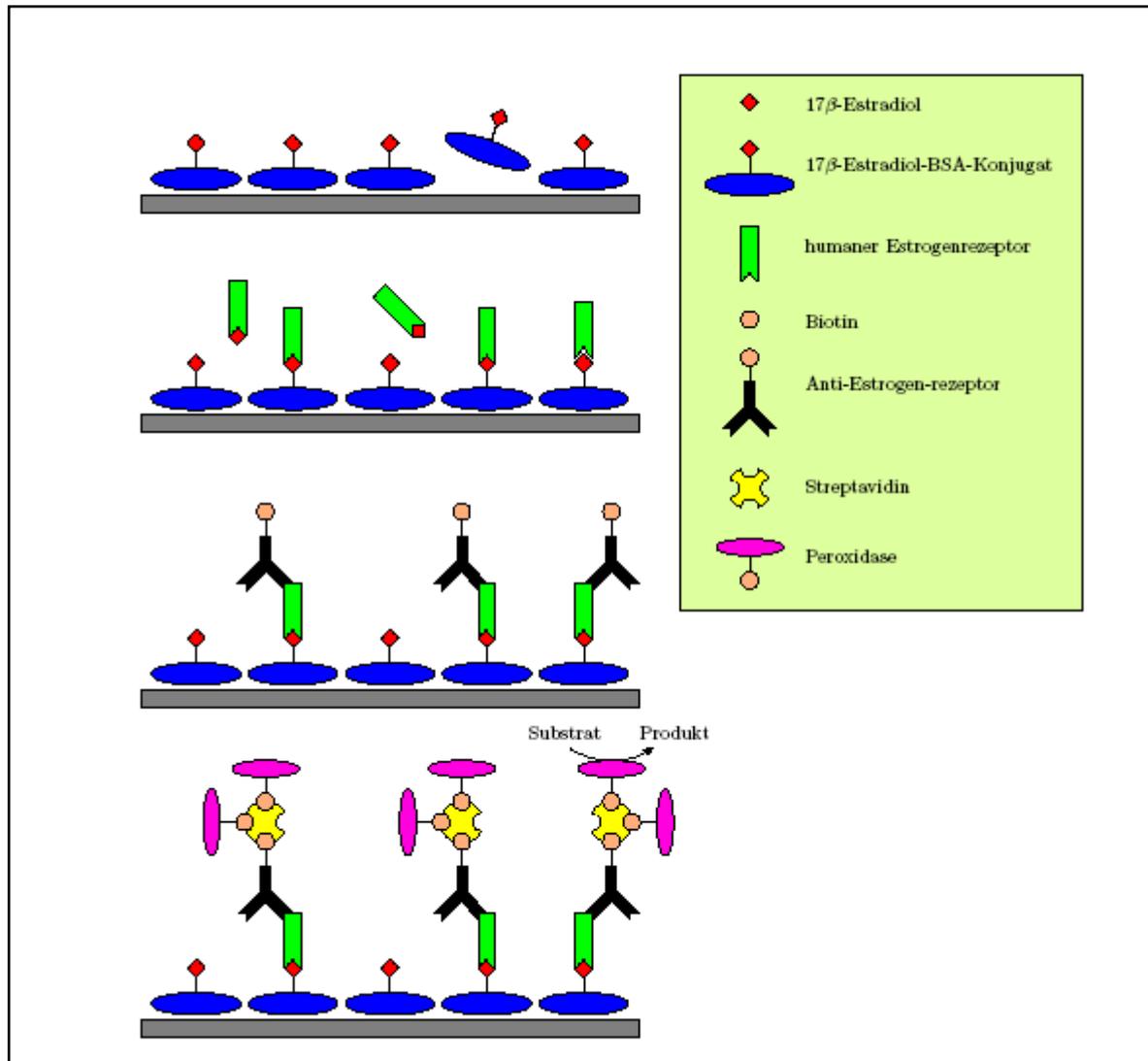
Das behördliche Schwerpunktlabor des Landes Nordrhein-Westfalen für gentoxikologische Fragestellungen führt verschiedene Untersuchungen zur Überprüfung mutagener Schadwirkungen der Abwasserproben durch. Hierzu werden in erster Linie der **umu-Test** und der **Ames-Fluktuationstest** verwendet. Weitere Verfahren der LANUV-eigenen Testbatterie auf Gentoxizität können im Einzelfall optional herangezogen werden. In beiden verwendeten Testverfahren werden spezielle Bakterien mit und ohne metabolische Aktivierung eingesetzt, die die Schadbilder direkt wirkender Gentoxine ebenso detektieren können, wie indirekt wirkende, die erst durch Stoffwechselreaktionen, beispielsweise in der Leber höher entwickelter Lebewesen, entstehen und das Erbgut nachhaltig schädigen können.

Der umu-Test wird mit dem gentechnisch veränderten Bakterienstamm *Salmonella typhimurium* TA 1535/ pSK1002 durchgeführt und kann als so genannter Indikator-test das Vorhandensein von gentoxischen Potenzialen durch photometrische Detektion der Induktion des organismeneigenen SOS-DNA-Reparaturmechanismus sichtbar machen. Der Ames-Fluktuationstest basiert auf homolog ähnlichen Bakterienstämmen (*Salmonella typhimurium* TA 98, *Salmonella typhimurium* TA 100), die im Gegensatz zum umu-Test bereits manifestierte Mutationen durch Detektion spezieller Stoffwechselprodukte schadstoffinduzierter Rückmutanten zum Wildtyp erkennbar machen.

### 4.5.4 Untersuchungen auf EDCs

Untersuchungen zum Vorkommen estrogen wirkender Stoffe in Abwässern und Oberflächenwässern werden erst seit etwas mehr als einem Jahrzehnt systematisch durchgeführt. Die Untersuchungen zum estrogenen Potential von Abwässern fanden bisher entweder mittels substanzspezifischer Analytik auf ausgewählte Leitsubstanzen mit bekanntem estrogenem Potential oder mittels wirkungsbezogener Biotests statt. Beim erstgenannten Vorgehen bediente man sich der instrumentellen Analytik, indem nach vorangegangener chromatographischer Trennung eines Abwasserextrakts eine substanzspezifische Detektion, Identifikation und Quantifizierung der EDCs mit bekanntem estrogenem Potential durchgeführt wurde [BARONTI ET AL. 2000; DÍAZ-CRUZ ET AL. 2003; AERNI ET AL. 2004]. So konnten ausgewählte Stoffe, für die entsprechende Produktionenspektren (EI- bei GC/MS) oder MS/MS-Spektren bei LC/MS/MS zum Nachweis und der Identifikation, sowie Standards zur Quantifizierung zur Verfügung standen, qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Wurden die Bestimmungen in Form

von Biotests durchgeführt [PONS ET AL. 1990; SOTO ET AL. 1991; ROUTLEDGE UND SUMPTER 1996; SEIFERT ET AL. 1999; SCHULTIS UND METZGER 2004], so wurde das estrogenes Gesamtpotential der Probe ermittelt, wobei jedoch keinerlei Informationen zu den, das endokrine, estrogenes Gesamtpotential verursachenden Einzelstoffen in der jeweiligen Probe verfügbar waren. Als eine besonders verlässliche Methode dieser Variante erwies sich der sog. **ELRA-Test (Enzym-Linked-Receptor-Assay)**, der durch Hock und Mitarbeiter [SEIFERT ET AL. 1999A] im Rahmen eines durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes an der TU München entwickelt worden war. In Abbildung 4-3 werden die grundlegenden Schritte des ELRA-Tests und dessen schematischer Verfahrensablauf zur Bestimmung estrogener Substanzen gezeigt. Auf der Oberfläche einer Mikrotiterplatte (96-well plate-Format) wurde ein BSA-E2-Konjugat (BSA: Bovine serum albumin; E2: 17 $\beta$ -Estradiol) in den Kavitäten der Platte gebunden. Nach Zugabe der Probelösung bzw. entsprechender Standards, welche estrogen wirksame Substanzen (EDCs) definierter Konzentration enthalten, sowie der Lösung des humanen Estrogenrezeptors  $\alpha$  (hER  $\alpha$ ), konkurrieren das immobilisierte BSA-E2-Konjugat und die EDCs in den auf die Mikrotiterplatte aufgegebenen Probelösungen um die Bindungsstellen des hER  $\alpha$ . Nach erfolgter Bindungsreaktion findet ein Waschschritt statt, während dem die Kavitäten der 96-well-Platte von dem am Konjugat ungebundenem Rezeptor und der Probenlösung gereinigt werden. Danach erfolgt eine Aufgabe und Inkubation mit einem monoklonalen Antikörper, welcher gegen die DNA-Bindungsdomäne des hER  $\alpha$  gerichtet ist. Die Besonderheit des Antikörpers besteht darin, dass er biotinyliert ist. Im darauf folgenden Schritt wird Streptavidin zugegeben, welches an das Biotin des Antikörpers binden kann. Gleichzeitig wird eine an Biotin gekoppelte Meerrettich-Peroxidase zugegeben, welche die drei noch nicht belegten Bindungsstellen des Streptavidins besetzt. Auf diese Weise wird ein „Verstärkersystem“ aufgebaut, da nun statt eines Mols Peroxidase, wie bei der Benutzung eines Sekundärantikörpers üblich, nunmehr drei Mol Peroxidase für den Umsatz des Substrats zur Verfügung stehen. Das Produkt, welches nach seiner Bildung bei der enzymatischen Reaktion mit dem Substrat und Weiterreaktion photometrisch erfasst werden kann, erzeugt damit den dreifachen Respons bei seiner späteren photometrischen Quantifizierung. Das Substrat besteht aus dem Farbreagenz 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin, gelöst in einem Citratpuffer, und wird durch zweifache Oxidation zum Endprodukt, dem farbigen Di-imin-di-kation, umgewandelt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Schwefelsäure gestoppt und die Absorption bei  $\lambda$  450 nm gemessen (Referenz  $\lambda$  620 nm). Die Kalibration erfolgt über eine Standardreihe, welche auf derselben Mikrotiterplatte (96-well plate) aufgebracht worden ist und nun mit analysiert wird.



**Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Verfahrensabläufe bei der Durchführung des ELRA-Tests auf estrogene Substanzen**

Da im Rahmen des vorliegenden Projektes die Etablierung des ELRA-Testes nicht abgeschlossen werden konnte, erfolgten die Untersuchungen auf estrogenes Potential der Abwasserproben mittels **Lyticase Yeast Estrogen Screen (LYES) Assay** [ROUTLEDGE UND SUMPTER 1996; SCHUTIS UND METZGER 2004]. Der LYES-Assay ist ein Reporterassay, bei dem transgene Hefezellen zur Detektion von EDCs eingesetzt werden. Befinden sich in den untersuchten Proben EDCs, die an den Estrogenrezeptor binden, wird das Enzym  $\beta$ -Galactosidase exprimiert. Dieses Enzym ist in der Lage, einen dem Testmedium zugesetzten Farbstoff umzusetzen, was einen Farbumschlag zur Folge hat. Die Stärke des Farbumschlags kann photometrisch detektiert werden und ist ein Maß für die Konzentration an EDCs in der Probe.

#### **4.5.5 Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit im Labormaßstab (Zahn-Wellens-Test)**

Der Zahn-Wellens-Test (ZWT) nach EN ISO 9888 [1999] ist ein statischer Test auf „inherente biologische Abbaubarkeit“ und dient der Bestimmung der Elimination und der potenziellen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Substanzen im wässrigen Medium. Der Test weist hohe Bakterienkonzentrationen, lange Verweilzeiten, relativ hohe Substratkonzentrationen und optimale Adaptionsbedingungen auf. Zusätzlich hierzu führt die Verwendung von Belebtschlamm, z.B. aus betriebseigenen Abwassereinigungsanlagen, zur guten Übertragbarkeit der erzielten Abbauergebnisse auf diese Anlagen. Der Test erfasst neben dem biologischen Abbau weitere Eliminationsmechanismen wie Strippung, Fällung oder Adsorption am Belebtschlamm. Die zu untersuchende Abwasserprobe wird in mineralischem Medium mit relativ hohen Mengen Belebtschlamm (0,2 bis 1,0 g/l) als Inokulum üblicherweise für 28 Tage im Standardversuch inkubiert. Die Testkonzentration liegt zwischen 100 und 1.000 mg/l CSB. In regelmäßigen Abständen werden Proben entnommen und die DOC- oder CSB-Abnahme der filtrierten Proben über die Zeit bestimmt. Der an den Schlamm adsorbierte Anteil wird hierbei über die nach drei Stunden entnommene Probe abgeschätzt.

## 5 Abwassersituation am Standort Waldbröl

### 5.1 Kreiskrankenhaus Waldbröl (KKH Waldbröl) und Entwässerungssituation

Das akademische Lehrkrankenhaus KKH Waldbröl entwässerte vor Beginn des Vorhabens im Mischsystem und verfügte zu Beginn des Pilotprojekts im Jahr 2004 über eine Kapazität von 398 Planbetten. Im Jahr 2005 wurde die Kapazität zunächst auf 375 Planbetten reduziert. Mit der Verlegung der Kinder- und Jugendmedizinischen Klinik nach Gummersbach folgte im Juli 2008 eine weitere Reduzierung auf 342 Planbetten. Das KKH verfügt derzeit über sieben Fach- und zwei Belegabteilungen, sodass eine Vielzahl krankenhausspezifischer Abwasserteilsströme anfallen, und beschäftigt ca. 800 Mitarbeiter. Die folgenden Abteilungen sind bzw. waren im Projektzeitraum vorhanden:

- Medizinische Klinik I:  
Kardiologie, Hypertonie und Angiologie
- Medizinische Klinik II:  
Gastroenterologie, Diabetes und Stoffwechselerkrankungen
- Medizinische Klinik III:  
Onkologie, Hämatologie und Palliativmedizin
- Chirurgische Klinik:  
Allgemein- und Viszeralchirurgie, Gefäß- und Thoraxchirurgie  
Unfall- und Wiederherstellungschirurgie
- Frauenklinik:  
Frauenheilkunde und Geburtshilfe
- Kinder- und Jugendmedizinische Klinik:  
Betreuung chronisch und akut kranke Kinder und Jugendliche  
(geschlossen zum 01.07.2008)
- Klinik für Anästhesie, Intensivmedizin und Schmerztherapie (Fachbereich)
- Abteilung für Radiologie und Nuklearmedizin (Fachbereich)
- Belegabteilung für Hals-, Nasen-, Ohrenheilkunde (Fachbereich)
- Belegabteilung für Augenheilkunde (Fachbereich)

Darüber hinaus verfügt das KKH über weitere Einrichtungen wie Labore, eine Abteilung für Krankenhaushygiene, physikalische Therapie, eine Rettungswache und eine eigene Küche. Weiterhin wurde bis zum 01.08.2008 eine eigene Wäscherei betrieben.

Der Baukörper des KKH Waldbröl teilt sich in insgesamt 3 Gebäudeteile auf, die im Folgenden als „Bauteile“ bezeichnet werden. Dabei ist das Bauteil (BT) 1 nochmals in 10 weitere Teilbereiche untergliedert. Insgesamt stellt sich die Situation wie folgt dar:

- BT 1: Hauptgebäude
- BT 1.0: Ambulanz, Intensivstation, Aufwachraum, Rettungswache, Werkstatt
- BT 1.1: Bettenhaus Ostflügel
- BT 1.2: Bettenhaus Mitte
- BT 1.3: Bettenhaus Westflügel
- BT 1.4: Verwaltung
- BT 1.5: Funktionsgebäude: Röntgenabteilung, Nuklearmedizin
- BT 1.6: Funktionsgebäude: ambul. Operationssaal, Anästhesie, Wäscherei
- BT 1.7: Funktionsgebäude: Röntgenabteilung, med. Ambulanz, Cafeteria
- BT 1.8: Funktionsgebäude: Operationssäle, Gynäkologie, Linksherzmessplatz, Küche
- BT 1.9: Bereitschaft
- BT 2: Langzeitabteilung
- BT 3: Kapelle und Festhalle

Der so genannte Flachbau (BT 1.5-1.8) und auch das Bauteil 1.0 sind eingeschossig (Ebene EG) und haben zwei Untergeschosse (Ebenen UG und KG). Die Dachkonstruktion des Flachbaus ist als „Wärmedecke“ ausgeführt, d. h. die Dachkonstruktion aus Trapezblechen mit Kiesschüttung ist auf einer ca. 1,2 m hohen Stahlkonstruktion aufgelagert. In dem dadurch entstehenden Zwischenraum sind die Leitungen der Lüftungstechnik und Dachentwässerung etc. untergebracht.

Das Hauptgebäude (Bettenhaus) besteht aus insgesamt sieben Geschossen. Das Dach ist überwiegend als Flachdach mit Kiesschüttung ausgeführt. In den sechs Obergeschossen des Bettenhauses befinden sich Stationen und Patientenzimmer. Die Aufteilung der Stationen im Gebäude ist in Tabelle 5-1 zusammengestellt:

**Tabelle 5-1: Anordnung der Stationen und Anzahl der Betten im Hauptgebäude**

Westflügel (BT 1.3)			Ostflügel (BT 1.1)		
Station 2	(geschlossen 01.07.2008)		Station 1	Innere Medizin / Kardiologie / Gynäkologie / Kurzzeit-lieger	26 Betten
Station 4	Innere Medizin  Gastroen- terologie	32 Betten	Station 3	Innere Medizin / Gastro- enterologie	25 Betten
Station 6	Kardiologie	28 Betten	Station 5	Innere Medizin / Kardiologie	29 Betten
Station 8	Chirurgie allg.  Viszural	33 Betten	Station 7	Gefäß-chirurgie  Angiologie	34 Betten
Station 10	Unfallchirurgie / HNO	38 Betten	Station 9	Chirurgie allg. / Unfallchirurgie	28 Betten
Station 12	Kreißsaal		Station 11	Gynäkologie, Entbindung	27 Betten
Station 13	Onkologie	36 Betten	Station 15	Palliativ	6 Betten

Im Jahr 2008 wurde als Anbau an die Langzeitabteilung eine neue Palliativstation errichtet. Das Niederschlagswasser der Dachfläche (ca. 370 m<sup>2</sup>) wird direkt über die neue Regenwasserkanalisation abgeleitet.

Das KKH Waldbröl verfügt als einziges Krankenhaus in Europa über eine eigene Abwasserbehandlungsanlage, die im Rahmen eines Pilotprojektes errichtet wurde. Diese ist gemeinsam mit dem KKH als Luftaufnahme in Abbildung 5-1 dargestellt.



**Abbildung 5-1: KKH Waldbröl (rechts) mit Abwasserbehandlungsanlage (links)**

### **5.1.1 Entkopplung von Schmutz- und Niederschlagswasser**

Zur Minimierung von Verdünnungseffekten bestand zunächst die Notwendigkeit, das bisher gemeinsam abgeleitete Schmutz- und Regenwasser weitgehend zu entkoppeln und das Regenwasser direkt dem Waldbrölbach zuzuleiten. Die erforderlichen Maßnahmen für die Entkopplung waren:

- Separate Fassung des Niederschlagswassers auf Dach- und Parkplatzflächen,
- Errichtung einer Regenwasserkanalisation und
- Errichtung eines Regenrückhaltebeckens (RRB).

Den Auftakt der Abkopplungsmaßnahmen stellten die separate Fassung und Ableitung der Niederschlagswässer der beiden Hauptparkplätze des Krankenhauses dar. In Summe wurden hier im September und Oktober 2007 insgesamt 10.700 m<sup>2</sup> Parkplatzfläche vom Mischwassernetz oberhalb des Beschickungspumpwerks der Abwasserbehandlungsanlage abgekoppelt.

Die Dachfläche des KKH beträgt 12.000 m<sup>2</sup>. Aufgrund der örtlichen Gegebenheiten konnten davon nach technischer und wirtschaftlicher Prüfung ca. 5.000 m<sup>2</sup> im Bereich des Flachbaus und der Langzeitabteilung abgekoppelt werden. Der Großteil der Abkopplungsmaßnahmen im Dachbereich wurde im Februar 2008 abgeschlossen (ca. 4.500 m<sup>2</sup>). Die Abkopplung der restlichen 500 m<sup>2</sup> erfolgte im April 2008. Weiterhin wurde während der Umsetzung der Abkopplungsmaßnahmen mit der Palliativstation ein neuer

Gebäudeteil errichtet. Die Dachflächen (370 m<sup>2</sup>) wurden direkt an das neue Regenwassernetz angeschlossen.

Im Bereich des Flachbaus (BT 1.5 - BT 1.8) wurde das anfallende Regenwasser im vorhandenen Dachhohlraum durch die Neuverlegung von horizontalen Regenleitungen gesammelt und über Regenfallrohre auf der Nord-West-Seite des Gebäudes an einen neu zu errichtenden Regenwasserkanal angeschlossen. Bei anderen Gebäudeteilen, wie der Bereitschaft (BT 1.9), der Langzeitabteilung (BT 2) oder teilweise der Kapelle/Festhalle (BT 3) wurden die Regenfallrohre unterhalb der Erdgeschoss- bzw. Untergeschossdecke abgezweigt und das Wasser der neuen Regenwasserkanalisation über horizontale Leitungen im Erdreich zugeführt. Beim Linksherzmessplatz (BT 1.8.1) wurden die vorhandenen, außen liegenden Regenfallrohre aufgenommen und ebenfalls an die neue Regenwasserkanalisation angeschlossen. Die Parkplätze wurden direkt an die neue Regenwasserkanalisation angeschlossen.

Um sicherzustellen, dass nur das auf den abgekoppelten Dach- und Parkplatzflächen anfallende Niederschlagswasser dem neuen RRB zugeleitet wird, wurde hierfür eine separate Regenwasserkanalisation hergestellt. Die Leitungsdimensionen für den Transport des anfallenden Regenwassers wurden aus betrieblichen Gründen (Reinigung, Inspektion) zu DN 300 und DN 400 gewählt. Die Leitungen besitzen ein Sohlgefälle zwischen ca. 3,5 und 21,0 ‰. Als Leitungsmaterial für den Hauptkanal wurde Beton gewählt, da diese Rohre formstabil, druckfest und relativ preiswert herzustellen sind. Für die Anschlussleitungen wurden Rohre der Nennweite DN 150 bis 200 aus PVC gewählt.

Die anfallenden Regenwassermengen werden dem neuen RRB zugeleitet. Die Drosselwassermenge des Beckens beträgt 8,25 l/s und das Rückhaltevolumen 350 m<sup>3</sup>. Die rechnerische Überlaufhäufigkeit beträgt 0,5 1/a. Das Becken wurde als offenes Erdbecken mit einem ablaufseitigen Dauerstaubereich zum Rückhalt von Leichtstoffen in unmittelbarer Nähe zum Waldbrölbach errichtet. Die Drosselung erfolgt über eine fest eingestellte Blende. Der Beckenüberlauf erfolgt seitlich über eine Absenkung in der Beckenkronen direkt in den Waldbrölbach. Die aktuelle Entwässerungssituation am KKH Waldbröl ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

Die Effektivität der Abkopplungsmaßnahmen kann der Abbildung 5-2 entnommen werden. Die Abbildung zeigt die in einem Zeitraum von zwei Jahren abgeschlagene und in der Abwasserbehandlungsanlage behandelte Wassermenge als Tageswerte.

Es ist zu erkennen, dass sowohl Häufigkeit als auch Intensität der Mischwasserabschläge bei Regenereignissen durch die Maßnahmen der separaten Regenwassererfassung und -ableitung deutlich reduziert werden konnten. Nach Umsetzung der Abkopplungsmaßnahmen wurden - bezogen auf den Zeitraum vom 01.06.2008 bis zum 31.05.2009 -

lediglich ca. 2% des anfallenden Mischwassers abgeschlagen. Die restlichen 98% wurden der Vorbehandlung im MBR zugeführt.

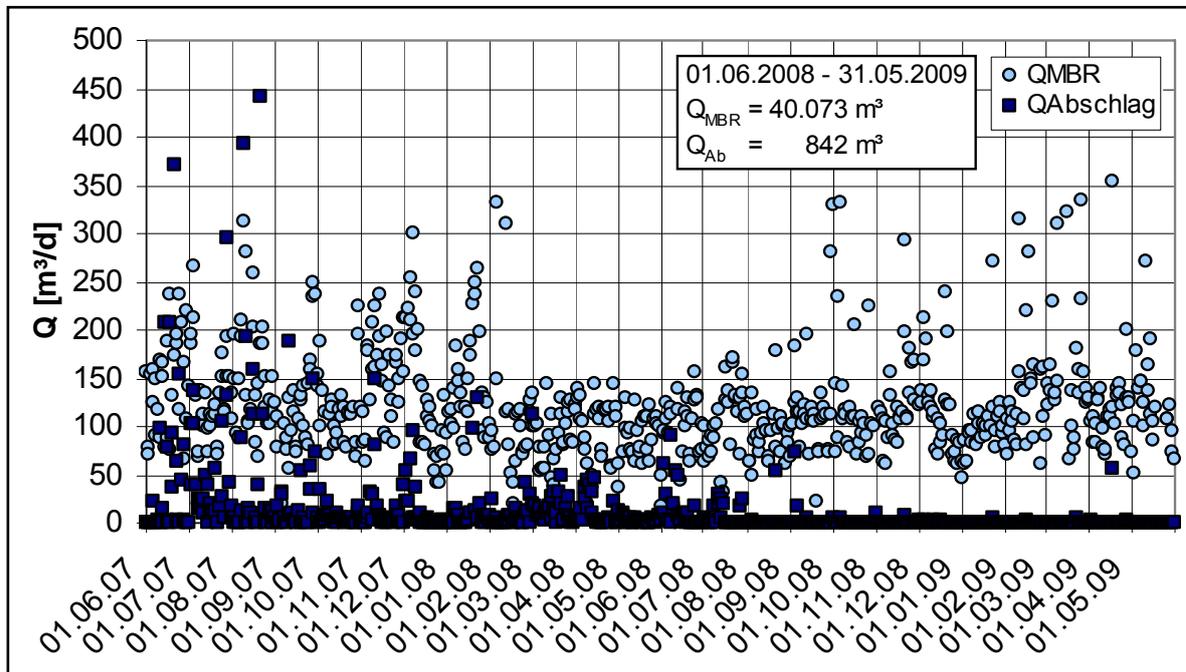


Abbildung 5-2: Entwicklung der abgeschlagenen Wassermengen

## 5.1.2 Membranbioreaktor (MBR)

### 5.1.2.1 Konzeption

Zur Behandlung des im KKH Waldbröl anfallenden Schmutzwassers und des nicht vom Mischwassernetz abkoppelbaren Regenwassers wurde eine Abwasserbehandlungsanlage errichtet. Die Anlage wurde als Membranbioreaktor mit vorgeschalteter mechanischer Vorreinigung und intermittierender Denitrifikation konzipiert. Nach dieser weitgehenden Vorbehandlung wurden am feststofffreien Permeat über einen Zeitraum von jeweils mehreren Monaten verschiedene Anlagen zur Elimination von Arzneimittelrückständen aus dem Abwasser erprobt. Die Abbildung 5-3 verdeutlicht das Verfahrensschema der Anlage in Waldbröl. Die einzelnen Verfahrensstufen der Anlage werden in den Kapiteln 5.1.2.2 bis 5.1.2.4 erläutert.



abgezogen werden. Im Praxisbetrieb wurde ein kombinierter Betrieb als Vorklärung und Schlammstapelbehälter umgesetzt.

### 5.1.2.3 Biologische Abwasserreinigung mittels Membranbioreaktor (MBR)

Die biologische Abwasserreinigung erfolgt in einem intermittierend belüfteten Rechteckbecken mit einem Volumen von 56 m<sup>3</sup>. Die Belüftung erfolgt über ein frequenzgeregeltes Drehkolbengebläse mit einer maximalen Förderleistung von 110 Nm<sup>3</sup>/h und vier Belüfterplatten. Die Umwälzung der unbelüfteten Phasen wird durch die Rezirkulation aus dem Filtrationsbecken gewährleistet. Der anfallende Überschussschlamm kann über eine Rohrleitung, die aus dem Becken heraus geführt wird, mit einem Saugwagen zur Entsorgung abgefahren oder ins Vorklärbecken geleitet werden (s. Kap. 5.1.2.2).

Über einen freien Überfall fließt das Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch aus dem Belebungsbecken dem Filtrationsbecken zu. In diesem befinden sich fünf Membranmodule vom Typ Kubota EK 400 mit einer Filterfläche von je 320 m<sup>2</sup>. Die Tabelle 5-2 enthält die wesentlichen technischen Daten der Membranmodule.

**Tabelle 5-2: Technische Daten Membranfiltration**

Transmembrandruck	$\Delta P_{TM}$	50 – 200 (400)	mbar
Trenngrenze		0,4	$\mu\text{m}$
Membranfläche pro Modul	$A_{M,Mod}$	320	m <sup>2</sup>
Membranfläche gesamt	$A_M$	1.600	m <sup>2</sup>

Die erforderliche Cross-Flow-Belüftung erfolgt über ein frequenzgeregeltes Drehkolbengebläse mit einer maximalen Förderleistung von 1.200 Nm<sup>3</sup>/h, das im Maschinenraum der Abwasservorbehandlungsanlage aufgestellt ist. Die Rezirkulation aus dem Filtrations- in das Belebungsbecken erfolgt über eine getauchte Rezirkulationspumpe, die frequenzgeregelt und auf eine maximale Fördermenge von 120 m<sup>3</sup>/h ausgelegt ist.

Der Permeatabzug erfolgt über zwei frequenzgeregelte Exzentrerschneckenpumpen, die im Maschinenraum aufgestellt sind. Die Regelung erfolgt in Abhängigkeit des Höhenstandes im Filtrationsbecken mit einer einstellbaren Permeatmenge. Bei mittlerem Höhenstand hat das Filtrationsbecken ohne Abzug der Einbauten ein Volumen von 95 m<sup>3</sup>. Mittels der Pumpen wird das Filtrat in den Filtratsammelbecken mit einem Speichervolumen von 9 m<sup>3</sup> gefördert. Dieser dient als Vorlage für die weitergehende Behandlung. Überschüssiges Filtrat wird über die Kanalisation der KA Brenzigen zugeführt.

#### 5.1.2.4 Abluftbehandlung

Die Abluft aus den abgedeckten Becken, dem Rechenraum und der Siebanlage wird abgezogen und über ein mehrstufiges System behandelt. In Stufe 1, dem Feinfilter an der Ansaugseite, werden Staubpartikel abgeschieden. In Stufe 2 findet die photochemische Entkeimung statt. Durch die Kombination von Photo-Oxidation durch UVC-Licht und Photokatalyse werden die gleichzeitige Inaktivierung von Keimen und die Beseitigung von Geruchsstoffen ermöglicht. Der Photooxidation ist ein weiterer Katalysator nachgeschaltet (Stufe 3), der die Effektivität der photochemischen Entkeimung unterstützt. In der vierten und letzten Stufe wird durch eine spezielle Ionisationstechnik die Luft mit aktiviertem Sauerstoff angereichert. Dieser sorgt für eine nachhaltige Entkeimung der Luft und eine effiziente Geruchsneutralisation.

## 5.2 Kommunale Kläranlage Brenzingen und Einzugsgebiet

Vor Inbetriebnahme der Abwasservorbehandlungsanlage am KKH Waldbröl wurde das Krankenhausabwasser über das Kanalnetz der Stadt Waldbröl der Kläranlage Waldbröl-Brenzingen des Aggerverbandes zugeleitet. Das kanalisierte Einzugsgebiet der KA Brenzingen umfasst weite Teile der Stadt Waldbröl und weist eine Fläche von  $A_{E,k} = 255$  ha auf. Das Einzugsgebiet wird größtenteils im Mischsystem entwässert. Außen liegende Ortschaften und Neubaugebiete entwässern im Trennsystem [BECK, 2005]. Im Mischsystem der Stadt sind zwei Regenüberlaufbecken und ein Regenüberlauf mit nachgeschaltetem Regenbecken angeordnet. Über das Regenüberlaufbecken ( $V = 2.100$  m<sup>3</sup>) in dessen Einzugsgebiet sich auch das Krankenhaus befindet, entwässert der zentrale und östliche Teil des Stadtgebiets. Die Drosselmenge von 80 l/s wird in der Folge dem Mischsystem des Regenüberlaufbeckens KA Brenzingen ( $V = 1.266$  m<sup>3</sup>) zugeleitet, das den westlichen Teil der Stadt Waldbröl entwässert. Die Richtung Kläranlage weitergeleitete Drosselmenge beträgt 140 l/s. Beide Becken entlasten in den Waldbrölbach. Der Regenüberlauf „Kapellenweg“, über den südlich gelegene Teile des Stadtgebiets entwässern, entlastet in den Brenzinger Siefen, der im weiteren Verlauf in den Waldbrölbach mündet. Die Drosselmenge des Regenüberlaufs beträgt 55 l/s. Die entlastete Menge wird vor der Einleitung in den Brenzinger Siefen über ein Regenrückhaltebecken (RRB) gedrosselt.

Die Kläranlage hat eine Ausbaugröße von 10.200 EW. Im Jahr 2007 waren 9.820 Einwohner an die Kläranlage angeschlossen. Der Auslegungswert für den mittleren täglichen Zufluss bei Trockenwetter beträgt 3.160 m<sup>3</sup>/d. Der maximale Regenwetterzufluss liegt bei 150 l/s. Die jährliche Wassermenge von direkt beim Aggerverband veranlagten industriellen bzw. gewerblichen Einleitern betrug im Jahr 2007 63.000 m<sup>3</sup>. Etwa zwei

Drittel dieser Mengen entstammen aus den weitgehend vorgereinigten Abwässern des Kreiskrankenhauses. Aus den industriell/gewerblichen Einleitungen resultiert eine Belastung von ca. 130  $EGW_{CSB}$  bzw. ca. 460  $EGW_{TKN}$ , sodass sich eine tatsächliche Anlagenbelastung von ca. 10.100 EW ergibt. Die gereinigten Abwässer werden in den Waldbrölbach geleitet.

Am Standort der KA Brenzingen wurde erstmalig in den Jahren 1953/54 eine Versuchsanlage errichtet, die nachfolgend 1956/57 zu einer mechanisch-biologischen Kläranlage erweitert wurde. In den 1960er Jahren erfolgten zunächst die Errichtung eines Faulbehälters und anschließend ein erster Ausbau der mechanisch-biologischen Behandlung. In den Jahren 1993 bis 1996 erfolgte der letzte große Umbau der KA Brenzingen, in dem sie ihr heutiges Erscheinungsbild erhielt. Der Ausbau wurde infolge des seit Ende der 1980er Jahre geforderten Stickstoffabbaus nötig. Aufgrund der geringen Trockenwetterwasserführung des Waldbrölbachs im Bereich der Einleitstelle wurden über die Mindestanforderungen hinausgehende Forderungen an die Ablaufqualität der Anlage gestellt. Die Überwachungswerte sind in Tabelle 5-3 dargestellt.

**Tabelle 5-3: Überwachungswerte der KA Brenzingen**

BSB <sub>5</sub>	CSB	NH <sub>4</sub> -N	N <sub>ges</sub>	P <sub>ges</sub>
10 mg/l	40 mg/l	2 mg/l	18 mg/l (bei T > 12 °C)	1 mg/l

Die Kläranlage Brenzingen besteht aus folgenden Abwasserbehandlungsschritten:

- Rechen (6 mm),
- Rundsandfang,
- Vorklärbecken ( $V_{VKB} = 655 \text{ m}^3$ ),
- 2-straßige Belebung als vorgeschaltete Denitrifikation ( $V_{DN} = 1.200 \text{ m}^3$ ,  $V_N = 1.550 \text{ m}^3$ ),
- 2-straßige Nachklärung (1 Rundbecken  $V_{NKB,1} = 1.320 \text{ m}^3$ , 1 Rechteckbecken  $V_{NKB,2} = 1.320 \text{ m}^3$ ),
- nachgeschaltete Nitrifikation als Festbett (bedarfswise zugeschaltet, je nach Wert der NH<sub>4</sub>-N-Online-Messung) und
- Sandfiltration als 4-straßiger Aufstromfilter.

Eine besondere Verfahrensstufe zum Rückhalt von endokrinen Substanzen, Arzneimittelrückständen etc. ist auf der KA Brenzingen nicht vorhanden. Darüber hinaus verfügt die KA Brenzingen über eine Schlammbehandlung bestehend aus statischen Voreindickern,

maschineller Schlammeindickung, anaerob-mesophilem Faulbehälter ( $V_{FB} = 600 \text{ m}^3$ ) und statischem Nacheindicker sowie eine zugehörige Gasverwertung. Die KA Brenzingen war ursprünglich als AB-Anlage geplant. Da sich jedoch instabile Betriebsverhältnisse einstellten, wurde der Betrieb auf eine einstufige Belebtschlammanlage geändert. Das Becken der A-Stufe wird seit ca. sieben Jahren als Speicher für Prozesswässer genutzt. Prozesswässer entstehen durch eine mobile Kammerfilterpresse, mit der in regelmäßigen Abständen die Schlämme aus dem Nacheindicker entwässert werden. Das entstehende Prozesswasser wird in das Speicherbecken (ehemals A-Stufe) gepumpt und bis zur nächsten Pressphase der Kläranlage belastungsabhängig zugegeben. Der entwässerte Schlamm der KA Brenzingen wird in der Landwirtschaft bzw. landbaulich verwertet. Das anfallende Rechengut wird thermisch verwertet oder einer Kompostierungsanlage zugeführt [AIDA, 2009].

### 5.3 Vorfluter Waldbrölbach

Der Waldbrölbach ist ein silikatischer Mittelgebirgsbach mit einer Gesamtlänge von 20,5 km und einem Gewässereinzugsgebiet von 53,3 km<sup>2</sup>. Der Bach entspringt in Waldbröl und mündet bei Neunkirchen-Seelscheid in die Bröl, einem Nebengewässer der Sieg. Die KA Brenzingen ist die einzige Kläranlage im Einzugsgebiet des Gewässers [MUNLV 2005].

Die Quelle des Waldbrölbachs befindet sich ungefähr 700 m süd-östlich des KKH Waldbröl. Der Bach verläuft abgesehen von einem Stauteich nach ca. 400 m und einem kurzen verrohrten Bereich auf dem ersten Kilometer Fließstrecke zunächst naturnah. In diesem Bereich erfolgt auch die Einleitung aus dem Regenrückhaltebecken des Kreiskrankenhauses. Der Abstand der Einleitung von der Quelle beträgt ca. 900 m. Das Gewässereinzugsgebiet bis dahin hat eine Ausdehnung von ca. 0,5 km<sup>2</sup>. Daran schließt sich im Stadtgebiet jedoch ein 1,2 km langer verrohrter Gewässerabschnitt an. Auf der weiteren Fließstrecke von ca. 1,4 km bis zur Einleitstelle der Kläranlage Brenzingen wird der Waldbrölbach als Stadtgewässer klassifiziert, das teilweise zur Naherholung genutzt wird [BECK 2005]. Im Gewässerabschnitt bis zur Kläranlage Brenzingen münden insgesamt fünf Nebengewässer jeweils über verrohrte Gewässerabschnitte in den Waldbrölbach, die alle auf Waldbröler Stadtgebiet entspringen. Das Gewässereinzugsgebiet an der Einleitstelle der KA Brenzingen beträgt ca. 6,3 km<sup>2</sup> [BECK 2005]. Die Gewässerstrukturgüte im Stadtgebiet wird in die Strukturgüteklassen 5 bis 7 eingeordnet. Die biologische Gewässergüte von der Quelle bis zur Einleitung der Kläranlage Brenzingen entspricht der Klasse II „mäßig belastet“ [MUNLV 2005]. Unterhalb der Kläranlage Brenzingen bleibt die Wasserqualität zunächst mäßig, verbessert sich jedoch im Folgenden auf Güteklasse I-II.

Neben den bereits erläuterten Mischwasserentlastungen wird dem Waldbrölbach an mehreren Einleitstellen Niederschlagswasser aus Trennsystemen zugeleitet. Neben dem Regenrückhaltebecken am KKH und dem Becken am Regenüberlauf „Kapellenweg“ sind zwei weitere Regenrückhaltebecken im Trennsystem vorhanden. Da die immissionsorientierten Anforderungen des BWK-Merkblatts 3 dennoch nicht eingehalten werden können, sind weitere Rückhaltemaßnahmen im System geplant [BECK 2005].

## 5.4 Charakterisierung der Abwassersituation

### 5.4.1 Abwassermenge

Die Abbildung 5-4 gibt einen Überblick über den Wasserverbrauch und die rechnerischen Abwassermengen des KKH Waldbröl in den Jahren 2000 bis 2008 (für das Jahr 2006 lagen keine Werte für die berechnete Abwassermenge vor). Zu erkennen ist ein deutlicher Rückgang des Wasserverbrauchs von rd. 52.800 m<sup>3</sup> im Jahr 2000 auf 40.200 m<sup>3</sup> im Jahr 2008. Dies entspricht einem Rückgang des spezifischen Wasserverbrauchs von 363 l/(Bett-d) auf 322 l/(Bett-d). Die Verbrauchszahlen liegen damit am unteren Rand des in der Literatur genannten Vergleichswertebereichs. Der Wasserverbrauch für ein 400-Betten-Haus wird in der Literatur von 47.000 bis 84.000 m<sup>3</sup>/a [FLÖSER 1995] bzw. 400 bis 600 l/(Bett-d) (inkl. ca. 100 l/(Bett-d) aus der Wäscherei) [DWA 2009] angegeben.

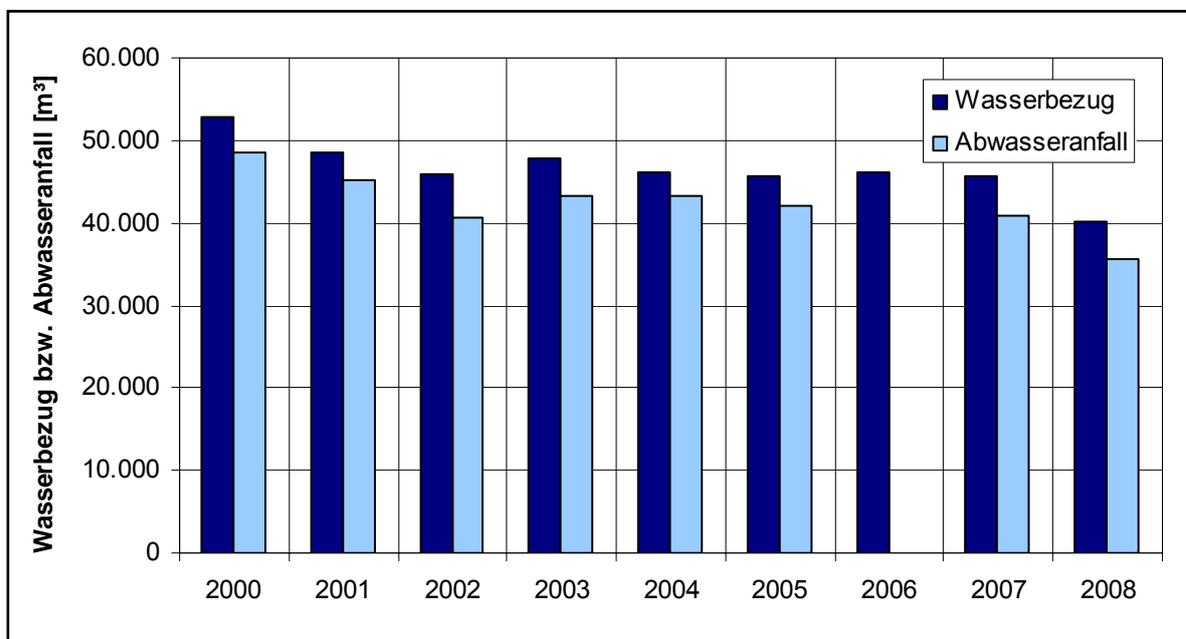
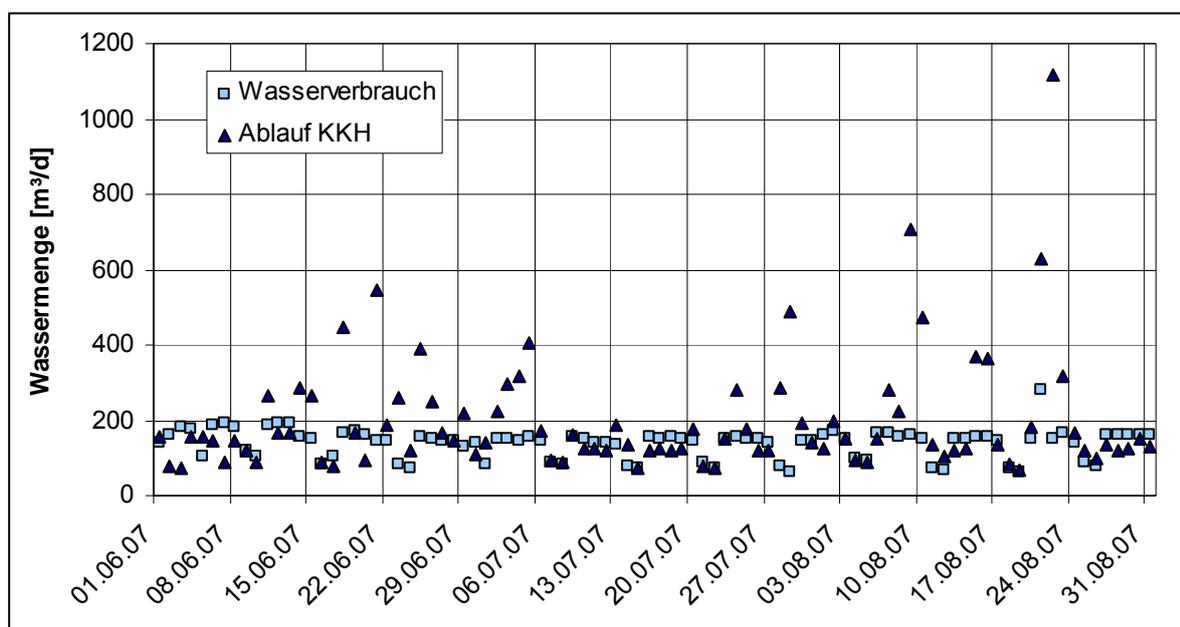


Abbildung 5-4: Wasserverbrauch und berechneter Abwasseranfall 2000 - 2008

Auch rückläufige Wasserverbrauchszahlen infolge gezielter Wassersparmaßnahmen sind in der Literatur erwähnt [DWA 2009]. Der berechnete Abwasseranfall liegt im Mittel ca. 9 % unter dem Wasserverbrauch.

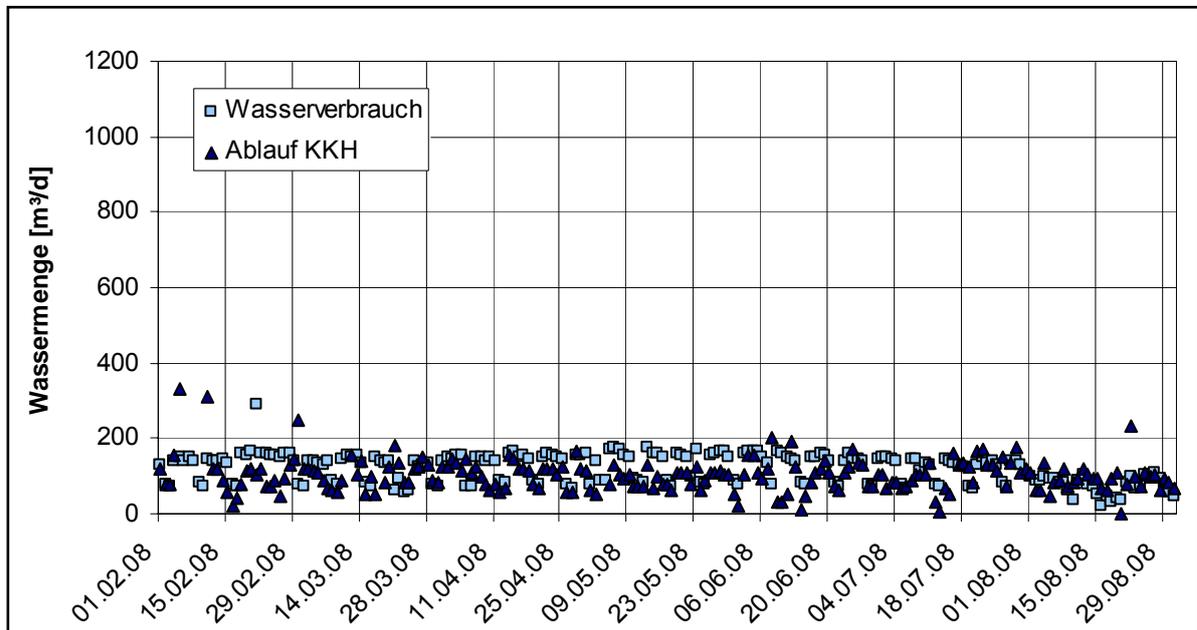
Eine Aufteilung des Wasserverbrauchs auf einzelne Stationen ist nicht möglich, da dort keine Wassermengenzähler vorhanden sind. Lediglich einige Funktionsbereiche, wie Küche, Rettungswache etc., verfügen über Wassermengenzähler. Aus den Werten kann geschlossen werden, dass ein Großteil des Wassers (> 60%) auf den Bettenstationen benötigt wird. Der Wasserverbrauch an Arbeitstagen und Wochenenden unterscheidet sich: So liegt er in der Woche in der Größenordnung zwischen 140 und 190 m<sup>3</sup>/d, während er sich am Wochenende zwischen 60 und 80 m<sup>3</sup>/d bewegt.

Abbildung 5-5 zeigt Wasserverbrauch und Abwassermenge des Krankenhauses in der Zeit vom 01.06.2007 bis 31.08.2007. In diesem Zeitraum waren noch keine Maßnahmen zur Abkopplung des Niederschlagswassers umgesetzt (vgl. Kapitel 5.1.1), so dass an Tagen mit Niederschlag die gemessenen Abwassermengen den Wasserverbrauch deutlich übersteigen. Für den Trockenwetterzeitraum vom 16.07.2007 bis 20.07.2007 liegt der Abwasseranfall ca. 11,6 % unter dem Wasserverbrauch und bestätigt somit in der Größenordnung die Ansätze des KKH hinsichtlich der Berechnung der Verluste durch Verschleppung und Verdunstung.



**Abbildung 5-5: Tageswerte Wasserverbrauch und Abwasseranfall am KKH Waldbröl von Juni bis August 2007**

In Abbildung 5-6 zeigt sich die Wirkung der Abkopplungsmaßnahmen, die im Februar 2008 weitgehend abgeschlossen wurden. Es werden kaum noch Abwassermengen registriert, die den Wasserverbrauch übersteigen.



**Abbildung 5-6: Tageswerte Wasserverbrauch und Abwasseranfall am KKH Waldbröl von Februar bis August 2008**

Mit Außerbetriebnahme der Wäscherei Anfang August 2008 ändern sich Wasserverbrauch und Abwasseranfall deutlich. Im Trockenwetterzeitraum vom 25.08.2008 bis 30.08.2008 liegt der Wasserverbrauch im Schnitt bei 91 m³/d und damit deutlich unter den Werten vor Außerbetriebnahme der Wäscherei. Der Abwasseranfall liegt in diesem Zeitraum ebenfalls bei 91 m³/d, sodass keine Verluste mehr zu erkennen sind.

#### 5.4.2 Abwasserzusammensetzung

Die qualitative Charakterisierung der unterschiedlichen Abwasserströme erfolgt anhand von Standardparametern, ausgewählten pharmazeutischen Leitsubstanzen und ökotoxikologischen Untersuchungen. Die Beprobung erfolgte in der Regel bei Trockenwetter. Die Abwasserqualität am Ablauf des Krankenhauses bezieht sich auf den Zustand nach Entkopplung von Schmutz- und Niederschlagswasser (vgl. Kapitel 5.1.1). Bei den tabellarischen Auflistungen der wichtigsten statistischen Kenngrößen wird das unbehandelte Krankenhausabwasser jeweils dem kommunalen Abwasser der KA Brenzingen sowie der Ablauf des MBR dem Ablauf der kommunalen Kläranlage gegenübergestellt.

### 5.4.2.1 Standardparameter

In Tabelle 5-4 werden die für Konzentrationen der Standardparameter im Ablauf des Krankenhauses denen im Zulauf der KA Brenzingen vergleichend gegenüber gestellt.

**Tabelle 5-4: Standardparameter „Ablauf KKH“ und „Zulauf KA Brenzingen“**

Parameter	Einheit	Ablauf KKH				Zulauf KA Brenzingen			
		N	Median	Min	Max	N	Median	Min	Max
pH	-	27	8,31	7,47	9,80	15	7,61	7,46	7,90
Leitfähigkeit	µS/cm	29	543	208	932	16	752	363	1331
SAK	1/m	36	106	52	185	23	29	14	61
CSB <sub>fil</sub>	mg/l	38	407	49	1.200	24	73	30	562
CSB <sub>nom</sub>	mg/l	37	539	50	2.040	25	132	30	562
BSB <sub>5</sub>	mg/l	18	270	147	479	16	45	13	177
TOC	mg/l	31	180	147	479	20	35	15	157
DOC	mg/l	28	139	21	373	14	26	13	206
AOX	µg/l	32	945	104	2.865	20	123,5	20	238
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	35	13	2,4	36	23	13	3,3	28
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	35	1,3	0,18	11	15	1,5	0,29	2,5
N <sub>ges</sub>	mg/l	17	65	20	95	14	30,5	4,4	48
P <sub>ges</sub>	mg/l	35	8,56	0,61	21,6	23	4,39	0,495	8,82

Die Ablaufwerte des Kreiskrankenhauses sind hinsichtlich der Standardparameter in ihrer Größenordnung gut mit Werten anderer Krankenhäuser vergleichbar [GARTISER ET AL. 1994]. Berechnet man aus dem Median der CSB-Konzentration, der jährlichen Abwassermenge von 40.000 m<sup>3</sup> und der Planbettenzahl von 342 eine CSB-Jahresfracht, ergibt sich eine spezifische CSB-Fracht von 63 kg/(Planbett·a). Diese liegt im Wertebereich von 8 – 94 kg/(Planbett·a), wie er im Rahmen eines EU-weiten Forschungsprojekts an 5 ausgewählten Krankenhäusern ermittelt wurde [N.N. 1995].

Das Abwasser der Kläranlage Brenzingen ist für ein kommunales Abwasser vergleichsweise gering belastet. Dies ist vermutlich auf lange Fließzeiten und einen hohen Fremdwasseranteil zurückzuführen. Beim Vergleich der Beschaffenheit des Krankenhausabwassers mit dem kommunalen Abwasser der Kläranlage Brenzingen zeigt sich, dass das Abwasser des Krankenhauses hinsichtlich der Standardparameter etwas höher belastet ist: Die Konzentrationen an CSB, BSB<sub>5</sub>, Phosphor und TOC liegen deutlich über den Werten im Zulauf zur Kläranlage Brenzingen. Das Verhältnis von CSB zu BSB liegt

im Ablauf des Krankenhauses bei 2,0 und im Zulauf der KA Brenzingen bei 2,9. Das Krankenhausabwasser ist somit etwas besser biologisch abbaubar als das kommunale Abwasser. Der pH-Wert des Krankenhausabwassers ist leicht alkalisch.

Auffallend ist der Parameter AOX. Im Vergleich zum kommunalen Abwasser stellt das Krankenhausabwasser mit einer mittleren AOX-Konzentration von 0,9 mg/l einen Belastungsschwerpunkt dar. Dies ist eine für Krankenhausabwässer typische Größenordnung. GARTISER UND STIENE [2000] haben in verschiedenen deutschen Kliniken AOX-Konzentrationen zwischen 0,1 und 1,7 mg/l gemessen. In Frankreich wurden in Studien [BOILLOT ET AL. 2008; EMMANUEL ET AL. 2005] mittlere AOX-Konzentrationen von 0,55 mg/l und maximale Konzentrationen von 1,6 mg/l gemessen. Als eine wesentliche Quelle für erhöhte AOX-Konzentrationen in Abwässern aus Krankenhäusern werden in der Literatur iodhaltige Röntgenkontrastmittel genannt [GARTISER UND STIENE 2000; SCHRÖDER ET AL. 1999; KÜMMERER ET AL. 1998].

Das Krankenhausabwasser wird im MBR mechanisch-biologisch behandelt. Die erzielten Ablaufwerte für die Standardparameter sind in Tabelle 5-5 den Ablaufwerten der kommunalen KA Brenzingen gegenüber gestellt.

**Tabelle 5-5: Standardparameter „Filtrat MBR“ und „Ablauf KA Brenzingen“**

Parameter	Einheit	Filtrat MBR				Ablauf KA Brenzingen			
		N	Median	Min	Max	N	Median	Min	Max
pH	-	27	7,70	7,31	8,23	15	7,60	7,21	7,99
Leitfähigkeit	µS/cm	27	607	682	1486	15	517	360	1073
SAK	1/m	24	34,9	11,6	83	23	8,4	4,5	15,3
CSB <sub>fil</sub>	mg/l	24	19,5	7	79	22	13	5	21
CSB <sub>hom</sub>	mg/l	24	24	8	60	23	17	6	37
BSB <sub>5</sub>	mg/l	6	2,5	2	3	5	2	1	4
TOC	mg/l	21	12,62	4,7	67	18	7,45	3	13
DOC	mg/l	18	10	4	14	11	7,6	2	12
AOX	µg/l	22	852,5	315	1.710	19	61	26	198
NH <sub>4</sub> -N	mg/l	13	0,37	0,1	17,53	11	0,24	0,1	1,62
NO <sub>3</sub> -N	mg/l	20	1,316	0,437	10,614	22	5,75	1,1	13,91
N <sub>ges</sub>	mg/l	13	2,4	1,9	13	14	8,6	5,6	26
P <sub>ges</sub>	mg/l	20	6,185	0,706	12,926	22	0,74	0,36	7,62

Es ist festzustellen, dass sich der Ablauf des MBR hinsichtlich der Konzentrationen der aufgeführten Standardparameter mit Ausnahme der Parameter Phosphor und AOX nicht wesentlich vom Ablauf der kommunalen Kläranlage unterscheidet. Da am MBR keine chemische Phosphorelimination erfolgt, liegen die Ablaufkonzentrationen für Phosphor um den Faktor 8 höher als im Ablauf der kommunalen Kläranlage. AOX wird nur in sehr geringem Umfang im MBR eliminiert. Die AOX-Konzentration im Ablauf des MBR ist nur um etwa 10% geringer als im Zulauf und liegt mit im Mittel 852 µg/l deutlich über den Konzentrationen im Ablauf der kommunalen Kläranlage (Median = 61 µg/l). Das Verhältnis von BSB<sub>5</sub>/CSB liegt im Ablauf des MBR bei 1:10 und im Ablauf der KA Brenzingen bei 1:9 und ist somit in beiden Abläufen vergleichbar.

#### 5.4.2.2 Pharmazeutische Leitsubstanzen

In Tabelle 5-6 sind die im Forschungsvorhaben gemessenen Konzentrationen der ausgewählten pharmazeutischen und diagnostischen Leitsubstanzen im Ablauf des Krankenhauses den Konzentrationen im Zulauf der kommunalen Kläranlage gegenübergestellt.

**Tabelle 5-6: Leitsubstanzen „Ablauf KKH“ und „Zulauf KA Brenzingen“**

Parameter	Ablauf KKH				Zulauf KA Brenzingen			
	N	Median	Min	Max	N	Median	Min	Max
	[ng/l]				[ng/l]			
Bezafibrat	34	1.139	10	24.758	20	702	10	11.950
Bisoprolol	34	11.070	556	20.087	20	3.166	197	5.918
Ciprofloxacin	29	17.696	1.253	38.691	20	1.447	133	3.553
Carbamazepin	34	828	101	4.775	20	557	16	1.381
Clarithromycin	34	13.669	325	62.241	20	94	30	346
Diclofenac	34	3.845	241	9.724	20	1.446	77	3.963
Ibuprofen	34	8.976	858	16.003	20	3.891	1344	9.022
Metronidazol	34	852	10	6.668	20	16	10	104
Moxifloxacin	32	12.440	320	19.655	20	508	40	2.047
Telmisartan	34	160	10	1.657	20	178	10	4.954
Tramadol	34	996	97	3.541	20	529	22	808
Amidotrizoesäure	32	209	30	2.349	22	30	30	162
Iopamidol	32	77.385	12.517	292.428	22	6.281	231	13.529

Die Wirkstoffkonzentrationen liegen im Abwasser des Krankenhauses meist über den Konzentrationen im Zulauf der kommunalen Kläranlage. Allerdings bestehen hier je nach Leitsubstanz Unterschiede. Für Wirkstoffe wie den Lipidsenker Bezafibrat, das Antiepileptikum Carbamazepin, das Antihypertonikum Telmisartan oder das Analgetikum Tramadol zeigen sich nur geringfügige Unterschiede. Diese Stoffe werden auch vielfach im nicht stationären Bereich verabreicht und gelangen so ins kommunale Abwasser. Krankenhäuser sind im Hinblick auf diese Stoffe keine Haupteintragsquelle. Für die Gruppe der Antibiotika (Clarithromycin, Ciprofloxacin, Moxifloxacin und Metronidazol) zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede: Der Median der Clarithromycin-Konzentration im Ablauf des Krankenhauses liegt etwa um den Faktor 150 über dem Median im kommunalem Abwasser. Für Ciprofloxacin und Moxifloxacin zeigen sich 12fach bzw. 24fach höhere Konzentrationen. Die mittlere Konzentration an Metronidazol ist im Ablauf des Krankenhauses etwa 50fach höher als im Zulauf zur kommunalen Kläranlage. Auch der Betablocker Bisoprolol sowie die Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure sind im Krankenhausabwasser in deutlich höheren Konzentrationen als im kommunalen Abwasser zu finden. Tabelle 5-7 gibt einen Überblick über die Konzentrationen der Leitsubstanzen im Ablauf des MBR (Bezeichnung: Filtrat MBR) und im Ablauf der kommunalen Kläranlage in Brenzingen.

**Tabelle 5-7: Leitsubstanzen „Filtrat MBR“ und „Ablauf KA Brenzingen“**

Parameter	Filtrat MBR				Ablauf KA Brenzingen			
	N	Median	Min	Max	N	Median	Min	Max
		[ng/l]				[ng/l]		
Bezafibrat	27	10	10	7.146	19	630	119	1.184
Bisoprolol	27	216	10	4.336	19	752	130	1.017
Ciprofloxacin	24	3.215	880	6.608	19	436	30	2.902
Carbamazepin	27	1.488	130	3.973	19	630	119	1.184
Clarithromycin	27	108	30	5.609	19	101	30	233
Diclofenac	27	3.246	144	5.662	19	739	285	3.965
Ibuprofen	27	75	20	3.019	19	101	20	185
Metronidazol	29	10	10	2.176	19	18	10	74
Moxifloxacin	24	2.590	281	4.752	19	203	21	2.689
Telmisartan	27	202	10	1.152	19	132	10	924
Tramadol	27	230	18	1.750	19	449	37	74
Amidotrizoesäure	23	392	30	2.248	22	30	30	205
Iopamidol	23	65.621	8.778	149.949	22	6.865	2.098	50.157

Trotz deutlich höherer Zulaufbelastung sind nach mechanisch-biologischer Reinigung im MBR die gemessenen, mittleren Konzentrationen im Krankenhausabwasser für einige Leitsubstanzen mit den Werten im Ablauf der kommunalen Kläranlage vergleichbar, wie z. B. für das Antibiotikum Clarithromycin und den Betablocker Bisoprolol. Allerdings gilt dies nicht für die Antibiotikagruppe der Floxacine (Ciprofloxacin und Moxifloxacin). Aufgrund der deutlich höheren Konzentrationen im Zulauf zum MBR wurden diese auch im Ablauf des MBR noch im µg/l-Bereich detektiert. Gleiches gilt für Carbamazepin, Diclofenac und insbesondere das Röntgenkontrastmittel Iopamidol.

#### 5.4.2.3 Untersuchungen mit belebtem Schlamm

Im Rahmen des Vorhabens wurde die Wirkung des unbehandelten Krankenhausabwassers auf die Biozönose des belebten Schlammes untersucht. Für die Untersuchungen wurde sowohl Schlamm aus dem MBR als auch Schlamm aus der kommunalen Kläranlage Brenzingen eingesetzt. Mögliche Hemmwirkungen auf heterotrophe Bakterien wurden mittels Bestimmung der Dehydrogenasenaktivität (TTC-Test) untersucht. Hemmwirkungen auf die Population der nitrifizierenden Bakterien wurden mittels Nitrifikationshemmtest bestimmt. Die Ergebnisse aus beiden Testsystemen sind für das unbehandelte Krankenhausabwasser und den Zulauf zur kommunalen Kläranlage in Tabelle 5-8 vergleichend gegenüber gestellt.

**Tabelle 5-8: Ergebnisse des TTC-Tests und des Nitrifikationstests mit unbehandeltem Krankenhausabwasser und kommunalem Abwasser**

	Ablauf KKH		Zulauf KA	
	BS MBR <sup>1</sup>	BS KA <sup>2</sup>	BS MBR <sup>1</sup>	BS KA <sup>2</sup>
TTC-Test	Aktivierung	Aktivierung	Aktivierung	Aktivierung
Nitrifikationshemmtest	29 % Hemmung	35 % Hemmung	18 % Hemmung	18 % Hemmung

<sup>1</sup> Belebtschlamm MBR, <sup>2</sup> Belebtschlamm KA Brenzingen

Sowohl der Zulauf zur kommunalen Kläranlage, als auch das unbehandelte Krankenhausabwasser wirkten im TTC-Test aktivierend; d. h. die heterotrophen Bakterien im Belebtschlamm werden durch die Abwässer nicht gehemmt. Die deutliche Aktivierung im TTC-Test spricht für eine gute biologische Abbaubarkeit beider Abwässer.

Im Nitrifikationshemmtest zeigte das unbehandelte Krankenhausabwasser im Testansatz mit der niedrigsten Verdünnungsstufe (Volumenanteil Abwasser 90 %) eine Hemmung von 29 bzw. 35 %; der Zulauf zur Kläranlage hemmte die Nitrifikation dagegen nur um

18 %. Ursächlich für die im Vergleich zum kommunalen Abwasser höhere Hemmung der Nitrifikation könnten neben höheren Konzentrationen an Antibiotika auch höhere Konzentrationen an Desinfektionsmitteln im Krankenhausabwasser sein. Die Wirkung von Antibiotika und Desinfektionsmitteln im Nitrifikationshemmtest wurde von KÜMMERER ET AL. [2003] und KÜMMERER ET AL. [2006] für einzelne Wirkstoffe bereits untersucht. In diesen Studien wurden im Nitrifikationshemmtest für mehrere Antibiotika und Desinfektionsmittel fördernde Effekte festgestellt. Teilweise waren die Ergebnisse aber auch unplausibel. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass Kurzzeittests mit Belebtschlamm für die Untersuchung der Toxizität von Antibiotika nicht geeignet sind, da die toxische Wirkung der Antibiotika in der Regel erst verzögert einsetzt. DOKIANAKIS ET AL. [2004] zeigten jedoch, dass Nitrit-oxidierende Bakterien im Belebtschlamm durch die Antibiotika Sulfamethoxazol und Ofloxacin bei einer Konzentration von 6 mg/l schon innerhalb einer Inkubationszeit von 5 Stunden deutlich gehemmt werden. Hinsichtlich der Wirkung von Desinfektionsmitteln auf die Nitrifikation sehen KÜMMERER ET AL. [2006] noch weiteren Untersuchungsbedarf.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie deuten darauf hin, dass das unbehandelte Krankenhausabwasser Inhaltsstoffe aufweist, die den Prozess der Nitrifikation im Vergleich zu kommunalem Abwasser stärker beeinträchtigen.

#### 5.4.2.4 Ökotoxikologische Untersuchungen mit aquatischen Organismen

Tabelle 5-9 und Tabelle 5-10 geben einen Überblick über die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen mit verschiedenen aquatischen Organismen an den vier Probenentnahmestellen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind jeweils als LID-Werte angegeben; d. h. es ist die niedrigste Verdünnungsstufe angegeben, bei der für das jeweilige Testsystem kein toxischer Effekt mehr festgestellt werden konnte. Neben dem Median der LID-Werte ist jeweils auch das 90 %-Perzentil aufgeführt.

Aus Tabelle 5-9 ist ersichtlich, dass das unbehandelte Krankenhausabwasser für aquatische Organismen deutlich toxischer ist, als der Zulauf der kommunalen Kläranlage. Für unbehandeltes Krankenhausabwasser wurden auch in anderen Studien deutliche toxische Effekte auf aquatische Organismen festgestellt [EMMANUEL ET AL. 2005; GARTISER UND STIENE 2000; BOILLOT ET AL. 2008]. Die höchsten LID-Werte für das Krankenhausabwasser wurden im Leuchtbakterientest auf Lichtemission und im Algentest ermittelt. Auffallend sind die vergleichsweise niedrigen LID-Werte im Wasserlinsentest für das unbehandelte Krankenhausabwasser. Untersuchungen von BOILLOT ET AL. [2008] zeigen ebenfalls, dass Krankenhausabwasser im Wasserlinsentest eine im Vergleich zu anderen aquatischen Biotests geringere Toxizität aufweist und teilweise sogar zu einer Wachstumsförderung führt. Im vorliegenden Fall war das unverdünnte Krankenhausabwasser

nach Homogenisierung jedoch in allen Fällen toxisch und führte zu einer mittleren Hemmung von 58 % (Bezug Frondzahl) und 74 % (Bezug Frondfläche). PRASZCYK ET AL. [1999] geben für Flusswasserproben im Wasserlinsentest Hemmungsraten von bis zu 50 % an.

**Tabelle 5-9: Toxizität unbehandelter Abwässer im Vergleich, Darstellung der LID-Werte**

Testsystem	Wirk- schwelle LID [%]	Ablauf KKH			Zulauf KA		
		N	Median	90 % Perzentil	N	Median	90 % Perzentil
Leuchtbakterientest Lichtemissions- hemmung	20	28	160	460	20	4	13,2
Leuchtbakterientest Wachstumshemmung	20	20	25	40	11	1	1
Pseudomonas putida Wachstumshemmung	20	10	6	11	7	1	2,8
Algentest Wachstumshemmung	5	17	80	680	6	1,5	4
Daphnientest 24 h	10	26	40	100	20	1	1
Daphnientest 48 h	10	17	60	80	12	1	1
Wasserlinsenstest Wachstumshemmung Frondfläche	10	9	3	6	9	1	1

Der Zulauf der kommunalen Kläranlage zeigte im akuten Daphnientest und im Wasserlinsentest keine toxischen Wirkungen; für die anderen Testsysteme konnten auch hier toxische Effekte nachgewiesen werden. Diese waren jedoch deutlich geringer als im Abwasser des Krankenhauses. Da sich der Zulauf der Kläranlage neben dem behandelten Krankenhausabwasser vor allem aus ungeklärten Abwässern der Stadt Waldbröl zusammensetzt, sind bei dieser Probeentnahmestelle neben krankenhausspezifischen Einträgen verschiedene andere Punktquellen, Privathaushalte und Verdünnungseffekte durch Niederschlagswasser zu berücksichtigen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Testsysteme mit Leuchtbakterien und des Algenwachstumshemmtestes wurden hier ergänzend zu den LID-Werten sogenannte EC<sub>20</sub>- bzw. EC<sub>50</sub>-Werte mittels Probit-Analyse ermittelt. Hierbei handelt es sich um die Konzentrationen an Krankenhausabwasser im

Testansatz, die zu einer Hemmung von 20 % bzw. 50 % des Auswerteparameters Wachstum bzw. Lichtemission im jeweiligen Testsystem führen.

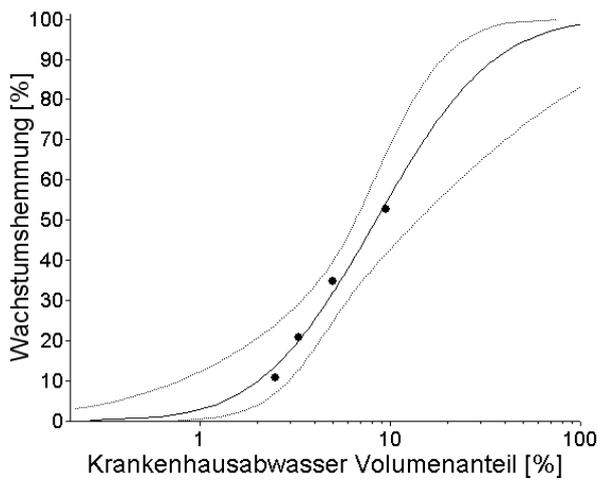
In Tabelle 5-10 sind als statistische Kennzahlen der Medianwert sowie Minimal- und Maximalwert der im Versuchszeitraum ermittelten EC<sub>20</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte für das unbehandelte Krankenhausabwasser in den drei Biotestsystemen dargestellt.

**Tabelle 5-10: EC<sub>20</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte für unbehandeltes Krankenhausabwasser (angegeben als Volumenanteil Krankenhausabwasser)**

	Algentest			Leuchtbakterien Lichtemission			Leuchtbakterien Wachstumshemmtest		
	N	EC <sub>20</sub> [%]	EC <sub>50</sub> [%]	N	EC <sub>20</sub> [%]	EC <sub>50</sub> [%]	N	EC <sub>20</sub> [%]	EC <sub>50</sub> [%]
Median	13	1,5	4,1	11	0,77	3,58	20	3,08	5,35
Minimalwert	13	0,2	0,3	11	0,26	1,05	20	2,44	3,63
Maximalwert	13	16,7	23,5	11	2,47	10,5	20	7	10,18

Die ermittelten EC<sub>20</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte sind mit Werten aus der Literatur vergleichbar [EMMANUEL 2005; BOILLOT ET AL. 2008] und zeigen, dass nur wenige Prozentanteile unbehandeltes Krankenhausabwasser im Testansatz zu deutlichen Effekten bei den eingesetzten aquatischen Organismen führen.

In Abbildung 5-7 sind beispielhaft für eine Probe des unbehandelten Krankenhausabwassers die Dosis-Wirkungskurven in verschiedenen Testsystemen aufgeführt. Darüber hinaus sind die jeweiligen EC<sub>20</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte mit den zugehörigen 95 %-Konfidenzintervallen für diese Probe angegeben. Die Abbildung zeigt, dass sich je nach Testsystem für die gleiche Probe unterschiedliche Dosis-Wirkungskurven ergeben. Auch wenn sich die EC<sub>50</sub>-Werte für alle drei Testsysteme mit Werten zwischen 5,7 und 8,8 % Volumenanteil Krankenhausabwasser im Testansatz nicht wesentlich unterscheiden, verlaufen die drei Kurven unterschiedlich steil. Die Steilheit der Kurve gibt Auskunft darüber, wie breit das Spektrum zwischen einer minimal messbaren Wirkung und der Maximalwirkung des Krankenhausabwassers ist oder anders ausgedrückt, wie sich die Wirkung bei Erhöhung oder Erniedrigung des Anteils an Krankenhausabwasser im Testansatz ändert. Im vorliegenden Fall ergibt sich für den Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien die steilste Kurve; d. h. hier führen kleine Konzentrationsänderungen schon zu drastischen Veränderungen des Wachstums.



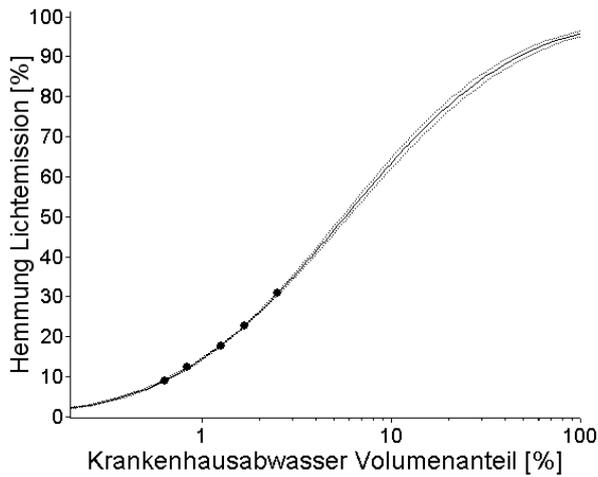
• Messdaten — Probit-Funktion  
 ..... 95% Konfidenzintervall

**1**

**Wachstumshemmtest Algen**

**EC<sub>20</sub>: 3,3 %; 95 % CI: 1,6 -4,5 %**

**EC<sub>50</sub>: 8,8 %; 95 % CI: 6,6-17,2 %**

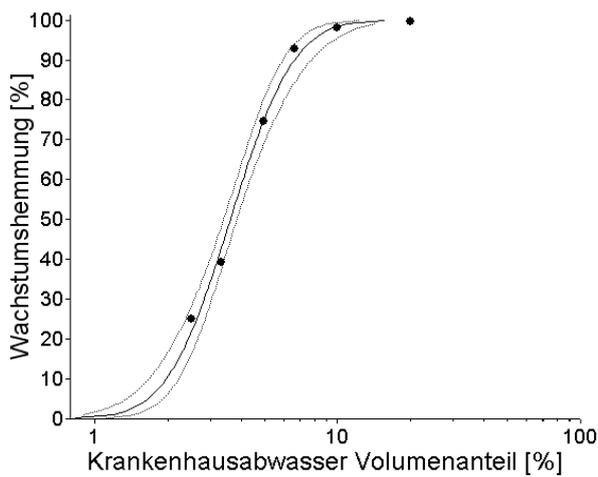


**2**

**Leuchtbakterientest Lichtemission**

**EC<sub>20</sub>: 1,43 %; 95 % CI: 1,41-1,45 %**

**EC<sub>50</sub>: 5,69 %; 95 % CI: 5,47-5,93 %**



**3**

**Wachstumshemmtest Leuchtbakterien**

**EC<sub>20</sub>: 4,72 %; 95 % CI: 3,64-5,43 %**

**EC<sub>50</sub>: 7,12 %; 95 % CI: 6,32-8,16 %**

**Abbildung 5-7: Konzentrations-Wirkungskurven beispielhaft für eine Probe un- behandeltes Krankenhausabwasser in verschiedenen Biotest- systemen 1 bis 3 (Ergebnisse Probit-Analyse)**

Es kann davon ausgegangen werden, dass die im Vergleich zum kommunalen Abwasser deutlich höhere Toxizität des unbehandelten Krankenhausabwassers sicherlich überwiegend auf den Eintrag von Desinfektionsmitteln und Detergentien zurück zu führen ist [GARTISER UND STIENE 2000]. EMMANUEL ET AL. [2005] postulieren, dass hohe Ammonium-Konzentrationen (zwischen 26-68 mg/l) im meist alkalischen Krankenhausabwasser die Bildung von Ammoniak begünstigen, welches sehr toxisch für aquatische Organismen ist. Im vorliegenden Fall weisen das unbehandelte Krankenhausabwasser und das kommunale Abwasser vergleichbare Ammoniumkonzentrationen auf (vgl. Tabelle 5-4). Aufgrund des höheren pH-Wertes im unbehandelten Krankenhausabwasser (pH-Wert im Mittel bei 8,3) kann jedoch von einer vermehrten Bildung von Ammoniak ausgegangen werden, die zur höheren Toxizität des Krankenhausabwassers im Vergleich zum kommunalen Abwasser führt.

Die in Tabelle 5-11 dargestellten LID-Werte der gereinigten Abwässer aus dem MBR und der kommunalen Kläranlage Brenzingen liegen deutlich niedriger als im Ablauf des Krankenhauses. Der Ablauf des MBR ist nur noch in den bakteriellen Testsystemen mit Leuchtbakterien und *Pseudomonas putida* toxisch. Der Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien ist jedoch das einzige Testsystem, mit dem regelmäßig toxische Befunde im Ablauf des MBR detektiert wurden. Der Ablauf der kommunalen Kläranlage war in allen Fällen nicht toxisch.

**Tabelle 5-11: Toxizität behandelter Abwässer im Vergleich, Darstellung der LID-Werte**

Testsystem	Wirk- schwelle LID [%]	Filtrat MBR			Ablauf KA		
		N	Median	90 % Per- zentil	N	Medi- an	90 % Per- zentil
Leuchtbakterientest Lichtemissionshemmung	20	51	1	2	20	1	2
Leuchtbakterientest Wachstumshemmung	20	39	6	8	12	1	1
Pseudomonas putida Wachstumshemmung	20	37	1	2	10	1	1
Algentest Wachstumshemmung	5	29	1	1	5	1	1
Daphnientest 24 h	10	50	1	1	20	1	1
Daphnientest 48 h	10	42	1	1	12	1	1
Wasserlinsenstest Wachstumshemmung Fronfläche	10	37	1	1	6	1	1

#### 5.4.2.5 Untersuchungen auf Gentoxizität

Die Daten der Untersuchungen auf Gentoxizität für die verschiedenen Probeentnahmestellen werden als G-Werte angegeben. Gemäß der für Toxizitäts-Tests gebräuchlichen Nomenklatur, steht *G*: für Giftigkeit, *E*: für erbgutschädigend (als Bezeichnung für den Wirkmechanismus, der überprüft werden soll) und *U*: bzw. *A*: als Abkürzung für das verwendete Testverfahren (Ames- bzw. umu-Test). Die Ergebnisse sind als Median und Maximalwerte angegeben, bezogen auf die jeweilige Gesamtzahl der zur Untersuchung eingereichten Proben: *N*. Die Anzahl der hiervon als gentoxisch-positiv befundenen Proben  $N_{\text{pos}}$  ist zur Einschätzung der Gewichtung der angegebenen Ergebnisse von zentraler Bedeutung.

Die geringsten G-Werte, die einer Beurteilung „ohne gentoxischen Befund“ entsprechen, resultieren testspezifisch aus dem jeweiligen Volumenverhältnis der unverdünnten Probe im Gesamttestansatz inklusive Bakterienlösung. Für die angegebenen Tests liegen dies im Einzelnen bei  $G_{\text{EU}} = 1,5$  (ohne Befund) und  $G_{\text{EA}} = 1,25$  (ohne Befund).

**Tabelle 5-12: Ergebnisse der gentoxikologischen Untersuchungen**

PES	Ames-Fluktuationstest DIN 38415-T4 auf Mikrotiterplattenversion				umu-Test DIN 38415- T3			
	N	N <sub>pos</sub>	G <sub>EA</sub> Median	G <sub>EA</sub> Max	N	N <sub>pos</sub>	G <sub>EU</sub> Median	G <sub>EU</sub> Max
Ablauf KKH	30	30	20	40	30	29	96	192
Ablauf MBR	24	20	5	20	24	19	6	6
Zulauf KA	19	7	1,25	20	19	6	1,5	12
Ablauf KA	30	13	1,25	5	30	9	1,5	48

Es wurden prinzipiell bei allen Messstellen positive Befunde unterschiedlicher Anzahl und Höhe ermittelt. Dabei korrespondieren erhöhte Befunde im Ames-Test meist mit erhöhten Befunden im umu-Test. Eine zwangsweise direkte Korrelation der tatsächlichen ergebnisbezogenen Verdünnungsstufen besteht nicht. Der Ablauf des Krankenhauses weist erwartungsgemäß die höchsten gentoxischen Befunde mit einem  $G_{EU \max} = 192$  und einem  $G_{EA \max} = 40$  auf.

Die untersuchten Abwasserproben vom Ablauf des Krankenhauses unterscheiden sich in den einzelnen Jahren bzgl. der Höhe der Befunde. In 2007 wurden 7 Proben mit einem  $G_{EU \max} = 6$  und einem  $G_{EA \max} = 20$ , in 2008 21 Proben mit einem  $G_{EU \max} = 192$  und einem  $G_{EA \max} = 40$ , und 2009 2 Proben einem  $G_{EU \max} = 96$  und einem  $G_{EA \max} = 20$  untersucht. Aufgrund der geringen Anzahl der Proben in 2009 liegt kein statistisch abgesicherter Unterschied zum Vorjahr vor. Die Unterschiede von 2007 zu 2008 sind jedoch signifikant.

Durch die Behandlung mittels MBR nimmt die Toxizität des Abwassers in Höhe und Anzahl der positiven Befunde ab. Es besteht jedoch eine Resttoxizität, deren maximale Befunde mit einem  $G_{EU \max} = 6$  und einem  $G_{EA \max} = 20$  ermittelt wurden.

Korrespondierende Daten können ebenfalls im Zulauf der kommunalen Kläranlage gemessen werden. Die Größenordnungen sind belastbar vergleichbar. Diese lagen weiterhin bei einem  $G_{EU}$  von 12 und einem  $G_{EA}$  von 20. Geringfügige Unterschiede könnten an zeitlichem Versatz der 24-Stunden-Mischproben oder am Einfluss des kommunalen Abwasserstroms liegen.

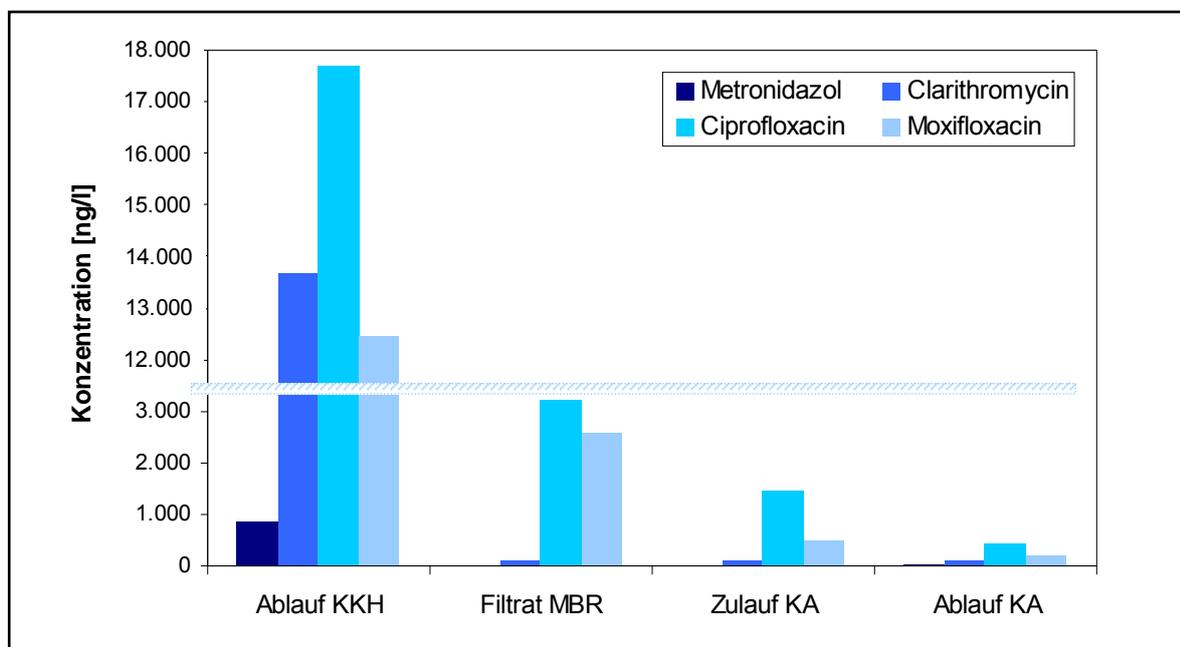
Der Abfluss der kommunalen Kläranlage ist, wie man am Median erkennen kann, in den meisten Fällen ohne Befund. Die maximal dargestellten gentoxischen Befunde sind jedoch bei der Gegenüberstellung mit den Befunden der korrespondierenden

Zulaufproben nicht plausibel. Derzeit führt das LANUV weitere Untersuchungen an der kommunalen Kläranlage zur Ursachenabklärung durch.

### 5.4.2.6 Vergleichende Betrachtung an den verschiedenen Probeentnahmestellen

Im Folgenden werden die sich ändernden Konzentrationen der Leitsubstanzen vom unbehandelten Krankenhausabwasser bis zum Ablauf der kommunalen Kläranlage graphisch dargestellt. In den Abbildung 5-8 bis 5-10 sind die Medianwerte der gemessenen Konzentrationen für die Gruppe der Antibiotika, der sonstigen Pharmaka und der Röntgenkontrastmittel jeweils für die vier Probeentnahmestellen (Ablauf KKH, Filtrat MBR, Zulauf KA Brenzingen und Ablauf KA Brenzingen) aufgetragen.

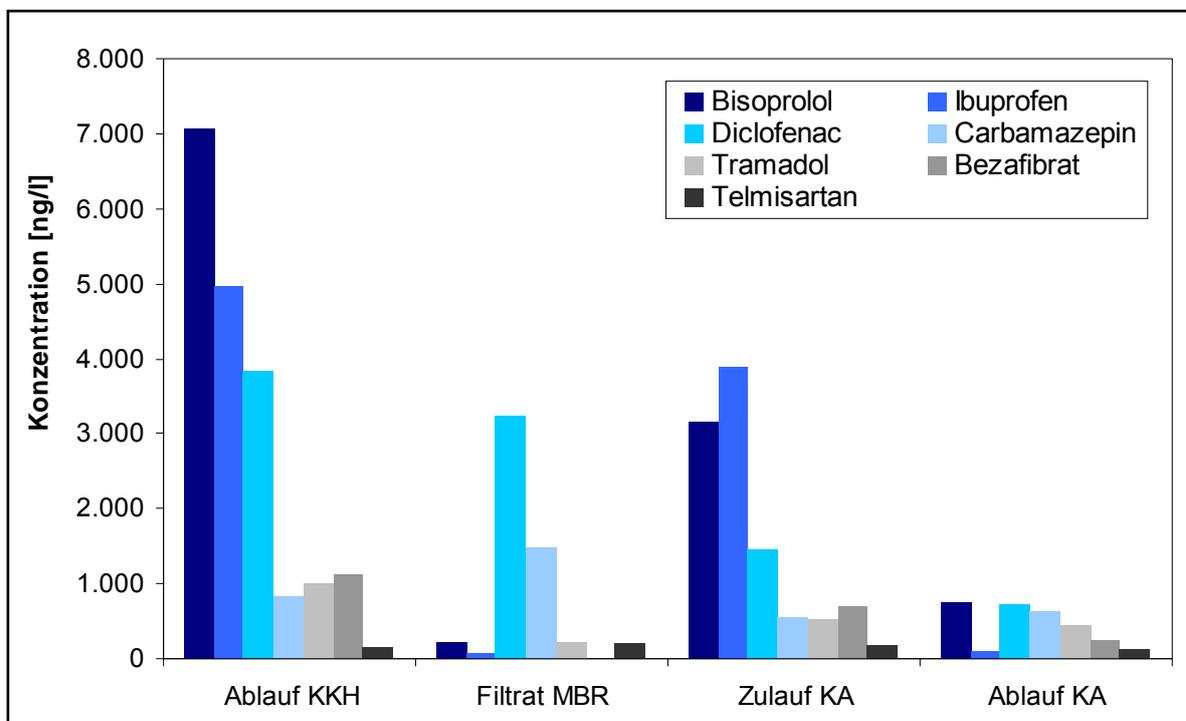
Für die Gruppe der im Rahmen des Forschungsvorhabens untersuchten Antibiotika bleibt festzuhalten, dass die Konzentrationen im unbehandelten Krankenhausabwasser deutlich höher sind als in rein kommunalem Abwasser. Die gemessenen Konzentrationen liegen in den in der Literatur genannten Konzentrationsbereichen für Krankenhausabwässer [KÜMMERER, 2008]. Durch die mechanisch-biologische Behandlung im MBR werden die Konzentrationen maßgeblich verringert, dennoch sind die Antibiotika-Konzentrationen im Ablauf des MBR deutlich höher als im Zulauf der kommunalen Kläranlage Brenzingen.



**Abbildung 5-8: Antibiotika-Konzentrationen im Einzugsgebiet**

Für die Gruppe der anderen pharmazeutischen Leitsubstanzen ist das Bild weniger einheitlich (vgl. Abbildung 5-9): Beispielsweise kommen Bisoprolol und Ibuprofen im Ablauf des Krankenhauses in sehr hohen Konzentrationen vor und werden im MBR gut

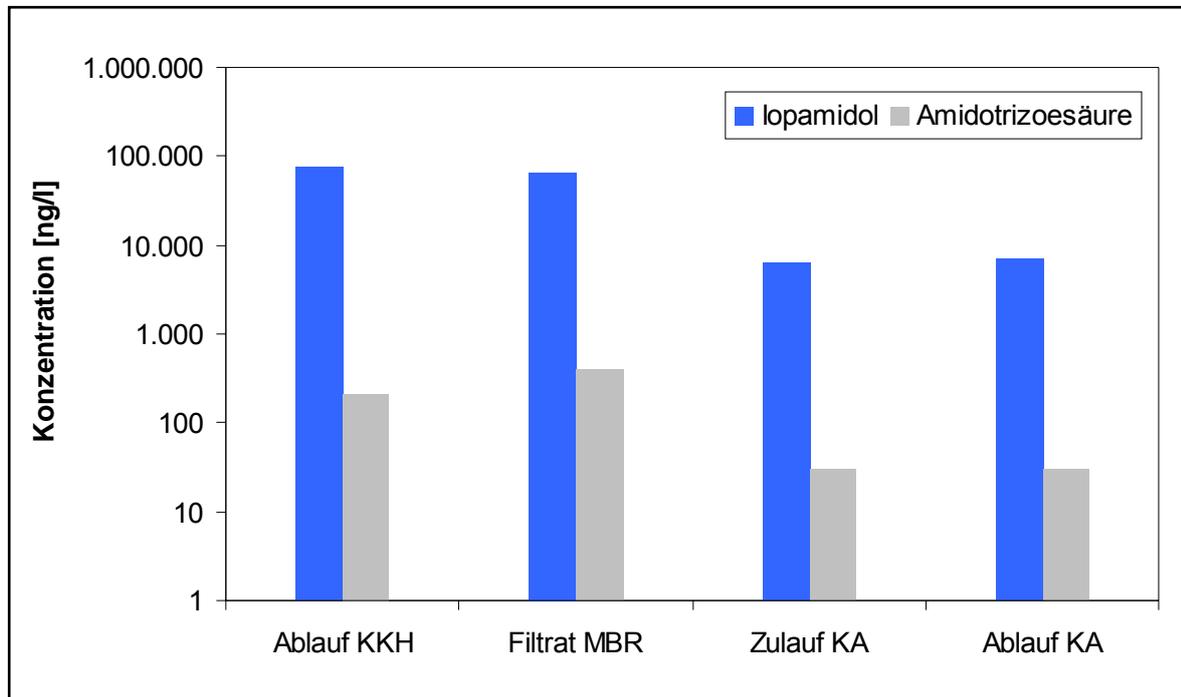
eliminiert. Im Zulauf der Kläranlage Brenzingen finden sich diese Pharmazeutika jedoch wieder in deutlich höheren Konzentrationen. Dies deutet auf maßgebliche Einträge aus Privathaushalten ins kommunale Abwasser hin [BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT 2005; SCHULTE-OEHLMANN ET AL. 2007]. Diclofenac wird im MBR nur in geringem Maße eliminiert; die Konzentrationen im kommunalen Abwasser sind jedoch deutlich geringer als im Ablauf des MBR. Carbamazepin ist gesondert zu betrachten. Dieser Wirkstoff wird mechanisch-biologisch sowohl im MBR als auch in kommunalen Kläranlagen kaum abgebaut. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden im Ablauf des MBR und Ablauf der Kläranlage sogar teilweise höhere Konzentrationen detektiert als im jeweiligen Zulauf. Dies wurde auch schon in anderen Untersuchungen beobachtet und könnte in einer Rückbildung des ursprünglichen Wirkstoffes aus reversiblen Konjugaten begründet sein [ZUEHLKE 2004].



**Abbildung 5-9: Pharmaka-Konzentrationen im Einzugsgebiet**

In Abbildung 5-10 sind die Konzentrationen der wichtigsten im Krankenhaus eingesetzten Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure logarithmisch für die verschiedenen Probeentnahmestellen aufgetragen. Iopamidol wird in den mit Abstand höchsten Konzentrationen gefunden: im Mittel wurden 77 µg/l im unbehandelten Krankenhausabwasser analysiert; der Maximalwert liegt bei 292 µg/l. Im Zulauf der kommunalen Kläranlage finden sich im Mittel Konzentrationen, die um den Faktor 10 niedriger sind. Die Konzentrationen an Amidotrizoesäure sind im Krankenhausabwasser deutlich geringer und im Zulauf der kommunalen Kläranlagen liegen sie meist unterhalb der Bestimmungs-

grenze von 30 ng/l. Erwartungsgemäß werden die Röntgenkontrastmittel weder im MBR noch in der kommunalen Kläranlage eliminiert.



**Abbildung 5-10: Röntgenkontrastmittel-Konzentrationen im Einzugsgebiet**

In Abbildung 5-11 sind für die Konzentrationen der Leitsubstanzen Ibuprofen, Diclofenac und Carbamazepin an den verschiedenen Probeentnahmestelle die Verteilungen der statistischen Kennwerte nochmals in Form von Box-Whisker-Plots grafisch dargestellt. Neben den minimalen und maximalen Messwerten sind das obere und untere Quartil dargestellt. Es ist erkennbar, dass die im Ablauf des Krankenhauses gemessenen Konzentrationen der Leitsubstanzen eine deutlich größere Spannweite als im Zulauf der kommunalen Kläranlage aufweisen. Die stark schwankenden Ablaufqualitäten am Krankenhaus sind in erster Linie auf Schwankungen im Abwasseranfall und auf durch den Krankenhausbetrieb bedingte Änderungen der Abwasserzusammensetzung zurückzuführen. Im Einzugsgebiet der kommunalen Kläranlage vergleichmäßigen sich die Abwasserzuflüsse und die Konzentrationen schwanken in der Regel weniger stark.

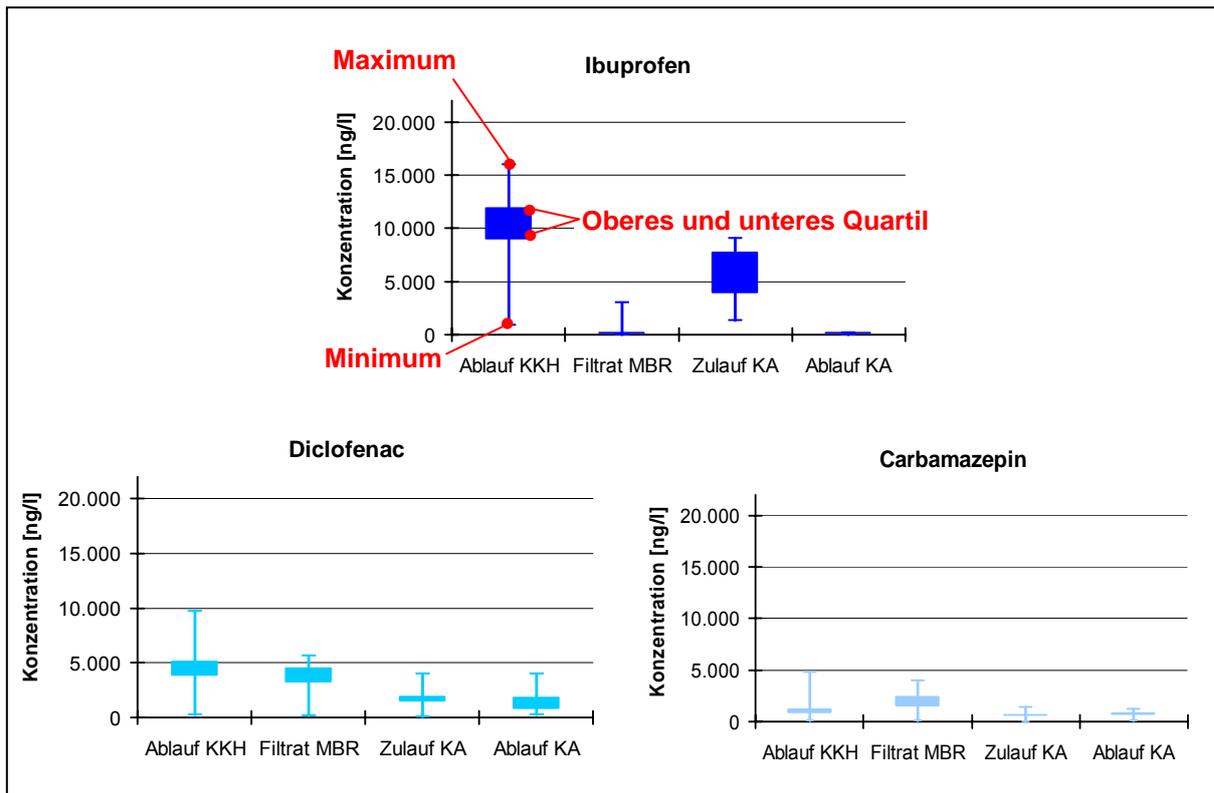


Abbildung 5-11: Konzentrationsverteilung der Pharmaka im Untersuchungsgebiet

## 6 Bilanzierung

### 6.1 Erhebung von Grunddaten zu Arzneimittelverbrauch und Abwasseranfall am KKH Waldbröl

#### 6.1.1 Arzneimittelverbrauch

Von der Apotheke des KKH Waldbröl wurden für die zu betrachtenden pharmazeutischen Leitsubstanzen (siehe Kapitel 4.2) Daten aus der hauseigenen Materialbewirtschaftungsdatenbank zur Verfügung gestellt. Diesen Auszügen konnten für jeden Monat des Jahres 2008 die an die einzelnen Stationen ausgegebenen Mengen aller Medikamente, die die genannten Wirkstoffe enthalten, entnommen werden. Für jede Leitsubstanz (LS) konnten durch Multiplikation der ausgegebenen Einheiten (e) je Darreichungsform (i: Tabletten, Kapseln, Dragees, Suppositorien, Ampullen, Infusionsflaschen bzw. -beutel, Geltuben) mit den jeweiligen Wirkstoffgehalten in mg (m) und anschließende Summation die ausgegebenen monatlichen Wirkstofffrachten in mg/Monat ( $B_m$ ) berechnet werden. Die Wirkstoffgehalte waren teilweise in den Datenbankauszügen angegeben, wurden aber über die Rote Liste [ROTE LISTE SERVICE GMBH 2009] überprüft bzw. ergänzt. Den Angaben kann jedoch nicht entnommen werden, ob die Medikamente im Ausgabemonat tatsächlich Patienten verabreicht wurden. Darüber hinaus werden Medikamente, deren Verfallsdatum überschritten ist, über die Krankenhausapotheke als Sondermüll entsorgt, dabei jedoch nicht in den Datenbanken erfasst. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass in verschiedenen Darreichungsformen (Infusionsbeutel, Geltuben etc.) nicht genutzte Reste in den ausgegebenen Gebinden zurückbleiben, die ebenfalls über den Abfallpfad entsorgt werden und somit nicht ins Abwasser gelangen. Nach Angaben der Krankenhausapotheke kann der Anteil von Medikamenten, die von der Krankenhausapotheke ausgegeben, aber nicht auf den Stationen appliziert werden, mit ca. 5% abgeschätzt werden.

Die in der Datenbank vermerkten Ausgabemengen wurden daher mit einem Verbrauchsfaktor ( $f = 0,95$ ) abgemindert. Die ausgegebenen Wirkstofffrachten können auf dieser Basis nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$B_{m,LS,KKH} = 0,95 \cdot \sum_{i=1}^n e_{LS,i} \cdot m_{LS,i} \quad (\text{Gl. 6-1})$$

Zu einem späteren Vergleich mit im Abwasser gemessenen Tagesfrachten war für die Monate Juni und November eine Umrechnung der Monatsfrachten in mittlere Tagesfrachten in mg/d ( $B_d$ ) erforderlich (Gleichung 6-2).

$$B_{d,LS,KKH} = \frac{B_{m,LS,KKH}}{30} \quad (\text{Gl. 6-2})$$

## 6.1.2 Wasserverbrauch und Abwasseranfall

Für das KKH Waldbröl liegen Wasserverbrauchsdaten aus den Jahren 2000 bis 2008 vor. Im Hinblick auf den Abwasseranfall ist zu berücksichtigen, dass Teile des verbrauchten Wassers nicht in die Kanalisation gelangen, sondern durch Verdunstung bzw. Verschleppung verloren gehen. Das DWA Merkblatt 775 „Abwasser aus Krankenhäusern und anderen medizinischen Einrichtungen“ [DWA 2009] nennt folgende Beispiele für eine solche Verschleppung oder Verdunstung:

- Verdunstung der Feuchtigkeit nach der Fußbodenreinigung,
- Dampfverluste in der Wärmeversorgung, in der Zentralsterilisation o. ä.,
- Verdunstung im Bewegungsbad,
- Trocknen feuchter Wäsche in der Wäscherei,
- Verdampfungsverluste bei der Speisenzubereitung sowie bei der Geschirreinigung in der Küche,
- Verschleppung von Flüssigkeitsmengen bei der Speisenzubereitung für externe Kunden,
- Verdunstungsverluste über Kühltürme und
- Bewässerung von Grünflächen.

Entsprechende Verluste werden auch vom KKH Waldbröl bei der Berechnung der Abwassermenge in Ansatz gebracht. Eine Aufteilung des Wasserverbrauchs auf einzelne Stationen ist nicht möglich, da dort keine Wassermengenzähler vorhanden sind. Lediglich einige Funktionsbereiche wie Küche, Rettungswache etc. verfügen über Wassermengenzähler. Aus den Werten kann geschlossen werden, dass ein Großteil des Wassers (> 60%) auf den Bettenstationen benötigt wird. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden zudem für mehrere Monate Tageswerte des Wasserverbrauchs erfasst und protokolliert.

## 6.2 Grundlagen der Bilanzierung

### 6.2.1 Vorgehensweise

Die Bilanzierung der Arzneimittelfrachten erfolgte durch insgesamt zwei Intensivmessphasen in Juni und November 2008. Währenddessen wurde nur der MBR zur Behandlung des Krankenhausabwassers betrieben. Es wurden keine Versuche zur weitergehenden Behandlung durchgeführt. Gemessen wurden jeweils die Arzneimittelkonzentrationen im unbehandelten Abwasser des Kreiskrankenhauses, im Filtrat des MBR sowie im Zulauf der KA Brenzingen und im Ablauf der Nachklärung der KA Brenzingen. Während beider Kampagnen wurden an allen Probeentnahmestellen mengenproportionale 24h-Mischproben genommen. Die einzige Ausnahme hierfür stellt die Probeentnahme am Ablauf des Kreiskrankenhauses während der ersten Messphase dar, für die kein Messsignal der Wassermenge vorlag. Daher erfolgte die Probeentnahme an dieser Stelle während der ersten Messkampagne zeitproportional. Für die zweite Messkampagne wurde eine Mengenummessung im Ablaufkanal eingerichtet, sodass eine mengenproportionale Probeentnahme möglich war.

Für eine Bilanzierung der Arzneimittelrückstände im Einzugsgebiet der KA Brenzingen ist eine reine Betrachtung der im Abwasser gemessenen Konzentrationen nicht zielführend, stattdessen war eine Frachtbilanzierung aufzustellen. Hierfür wurden die gemessenen Konzentrationen ( $C$ ) einer Leitsubstanz (LS) mittels der an der jeweilige Probeentnahmestelle (PES) maßgeblichen Tageswassermenge ( $Q_d$ ) (gemessen in  $m^3/d$ ) in Tagesfrachten ( $B_d$ ) umgerechnet (Gleichung 6-3).

$$B_{d,LS,PES} = C_{LS,PES} \cdot Q_{d,PES} [mg / d] \quad (\text{Gl. 6-3})$$

Bei der späteren Bilanzierung der Arzneimittelfrachten vom Kreiskrankenhaus bis zur kommunalen Kläranlage sind zudem die hydraulischen Aufenthaltszeiten in MBR und Kläranlage sowie die Fließzeit im Kanalnetz zu beachten. Sowohl im MBR als auch in der KA Brenzingen beträgt die mittlere hydraulische Aufenthaltszeit bei Trockenwetter etwa einen Tag, sodass die Zulaufprobe mit der Ablaufprobe des nächsten Tages zu vergleichen ist. Die Fließzeit im Kanalnetz konnte durch einen Tracerversuch mit Natriumchlorid zu ca. 1,5 Stunden bestimmt werden. Die Probenehmer an der KA Brenzingen arbeiteten daher um 1,5 Stunden versetzt gegenüber den Probenehmern am Ablauf des KKH und Ablauf des MBR. Tabelle 6-1 verdeutlicht das Vorgehen anhand des ersten Untersuchungsblocks der ersten Messkampagne:

**Tabelle 6-1: Zeitlicher Ablauf der Bilanzierung der Arzneimittelwirkstoffe**

Datum Probeentnahme	Probeentnahmestellen
21.06.2008	Ablauf KKH
22.06.2008	Ablauf MBR
22.06.2008	Zulauf KA Brenzingen
23.06.2008	Ablauf KA Brenzingen

Die zugehörigen Wassermengen ergeben sich aus den Ablaufmengenmessungen des MBR und der KA Brenzingen. Für die Messungen wurden - soweit prognostizierbar - Trockenwetterperioden ausgewählt. Dennoch traten kurze Perioden mit leichten Niederschlägen auf. Die Abschlagsmengen am Notüberlauf vor dem MBR lagen während der beiden Messkampagnen jedoch bei < 2% bzw. < 1%, sodass die gemessenen Werte durchaus Trockenwetterverhältnissen entsprechen.

### 6.2.2 Berechnung theoretischer Frachten aus dem Kreiskrankenhaus

Zur Verifizierung der im vorangegangenen Abschnitt erläuterten Messkampagnen zur Ermittlung der Frachten von Arzneimittelrückständen im Abwasser des KKHs erfolgte eine Berechnung der auf Basis der Medikamentenausgabe tatsächlich im Abwasser des KKHs zu erwartenden Arzneimittelfrachten. Hierfür wurden durch das KKH für die zu betrachtenden Wirkstoffe Auszüge aus der hauseigenen Materialbewirtschaftungsdatenbank zur Verfügung gestellt. Die Vorgehensweise bei der Ermittlung des Arzneimittelverbrauchs ist in Kapitel 6.1.1 beschrieben.

Für eine Berechnung der theoretisch im Abwasser enthaltenen Wirkstofffrachten über die Ausgabemenge ist die Ausscheidungsrate der Wirkstoffe entscheidend. Diese lässt sich aus der Pharmakokinetik der verabreichten Medikamente berechnen. Die Pharmakokinetik beschreibt die Freisetzung, Resorption, Verteilung, Biotransformation und Ausscheidung der Wirkstoffe im menschlichen Organismus. In der Literatur [SRU 2007] finden sich häufig pauschale Angaben zu Ausscheidungsraten für einen Wirkstoff, ohne jedoch dessen Darreichungsform zu berücksichtigen. Die Darreichungsform hat jedoch auf die Ausscheidungsrate entscheidenden Einfluss. So liegt die Resorptionsrate für den gleichen Wirkstoff deutlich höher und die Ausscheidungsrate somit niedriger, wenn er oral verabreicht anstatt auf die Haut aufgetragen wird. FELDMANN [2005] hat für den Eintrag von Arzneimittelrückständen aus Krankenhäusern ein Berechnungsmodell aufgestellt, das auch hier zur Anwendung kommt und im Folgenden erläutert wird.

Das Modell berücksichtigt die Parameter Freisetzungsrates ( $s$ ), Resorptionsrate ( $R_p$ ) und Ausscheidungsrate ( $x_p$ ) um den Anteil des unverändert ausgeschiedenen Wirkstoffs zu berechnen. Weiterhin konnte FELDMANN [2005] nachweisen, dass sich Konjugate des unveränderten Stoffes im Abwasserstrom wieder aufspalten und die Ausscheidungsrate des unverändert konjugiert ausgeschiedenen Wirkstoffs ( $x_c$ ) daher in die Frachtberechnung einzukalkulieren ist. In leicht abgewandelter Form lässt sich die Formel zur Berechnung des Wirkstoffanteils ( $x_{AW}$ ), der bei der jeweiligen Darreichungsform (Index  $i$ ) in den Abwasserstrom ausgeschieden wird, wie folgt darstellen (Gleichung 6-3).

$$x_{AW,i} = s_i \cdot \left( (1 - R_p) + R_p \cdot (x_p + x_c) \right)_i \quad (\text{Gl. 6-3})$$

FELDMANN [2005] hat in seiner Arbeit für zahlreiche Arzneimittelwirkstoffe die benötigten pharmakokinetischen Parameter im Rahmen einer Literaturstudie erhoben. Hierbei hat er festgestellt, dass verschiedene Quellen häufig abweichende Angaben enthalten oder für einzelne Wirkstoffe Wertebereiche angegeben werden. Auf dieser Basis lassen sich minimale und maximale Werte für den in den Abwasserstrom ausgeschiedenen Wirkstoffanteil berechnen, sodass am Ende der Berechnung ein Wertebereich der zu erwartenden Wirkstofffracht im Abwasser berechnet werden kann. Die minimalen und maximalen Werte für  $x_{AW,i}$  lassen sich gemäß Gleichung 6-4 und 6-5 berechnen.

$$x_{AW,\min,i} = s_i \cdot \left( (1 - R_{p,\max}) + R_{p,\max} \cdot (x_{p,\min} + x_{c,\min}) \right)_i \quad (\text{Gl. 6-4})$$

$$x_{AW,\max,i} = s_i \cdot \left( (1 - R_{p,\min}) + R_{p,\min} \cdot (x_{c,\max} + x_{c,\max}) \right)_i \quad (\text{Gl. 6-5})$$

Auf dieser Basis können unter Berücksichtigung der von der Krankenhausapotheke ausgegebenen Einheiten ( $e$ ) mit dem Wirkstoffgehalt in mg ( $m$ ) für die jeweilige Darreichungsform ( $i$ ) und des Ausgabefaktors ( $f = 0,95$ ) für alle Leitsubstanzen (LS) die im Ablauf des Kreiskrankenhauses zu erwartenden minimalen und maximalen täglichen Wirkstofffrachten ( $B_{d,\min}$  bzw.  $B_{d,\max}$ ) berechnet werden:

$$B_{d,LS,KHHab,\min} = 0,95 \cdot \sum_{i=1}^n x_{\min,LS,i} \cdot e_{LS,i} \cdot m_{LS,i} \quad (\text{Gl. 6-6})$$

$$B_{d,LS,KHHab,\max} = 0,95 \cdot \sum_{i=1}^n x_{\max,LS,i} \cdot e_{LS,i} \cdot m_{LS,i} \quad (\text{Gl. 6-7})$$

Die Freisetzungsrates wird zu 100 % angenommen. Für die übrigen Parameter wurden soweit vorhanden zum einen die von FELDMANN [2005] ermittelten Werte angesetzt. Zum anderen erfolgte eine eigene Recherche über die eine im Internet zugängliche Datenbank [DOCUMED AG 2009]. Diese Datenbank wird von der Firma Documed AG betrieben und stellt Informationen zu Arzneimitteln zur Verfügung. Die Informationen aus der Datenbank sind mit der in Deutschland gebräuchlichen Roten Liste [ROTE LISTE SERVICE GMBH 2009]

vergleichbar, hinsichtlich der Angaben zur Pharmakokinetik der Arzneimittel jedoch wesentlich umfangreicher. Sofern zur Resorptionsrate Textangaben wie „nahezu vollständig“, „praktisch vollständig“, „fast vollständig“ angegeben wurden, wurde dies als Wertebereich zwischen 90% und 100% interpretiert. Alle erhobenen Daten sind in den Tabellen im Anhang dargestellt.

Für die Berechnungen der im Abwasser zu erwartenden Frachten wurde der sich aus beiden Tabellenwerten ergebende Min-Max-Bereich herangezogen. Für das nichtionische Röntgenkontrastmittel Iopamidol konnten in beiden Quellen keine Angaben zur Ausscheidungsrate gefunden werden. Röntgenkontrastmittel werden jedoch insbesondere wegen ihrer chemischen Inertheit und guten Wasserlöslichkeit ausgewählt, sodass sie in der Regel vollständig wieder ausgeschieden werden [MUNLV 2007]. Für Iopamidol wird daher eine Ausscheidungsrate von 100% angesetzt. Es ist zu berücksichtigen, dass ca. 50% der Radiologie-Patienten ambulant untersucht werden. Diese verlassen das Krankenhaus nach einer Dauer von ca. 4 Stunden. Bis zu diesem Zeitpunkt werden ca. 75% der Wirkstoffmenge wieder ausgeschieden [DWA 2009]. Für die Bilanzierung der Röntgenkontrastmittel wird daher eine Ausscheidungsrate von 75 – 100% angesetzt.

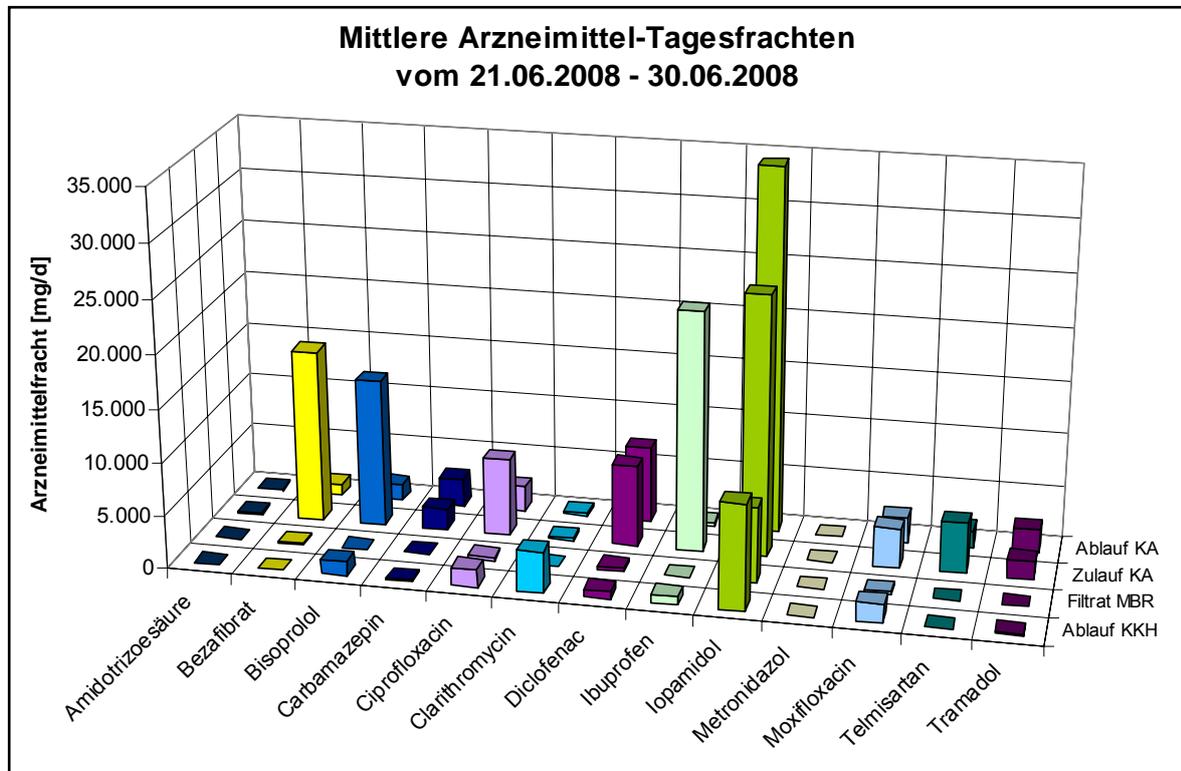
### 6.3 Bilanzierung

In Abbildung 6-1 werden die Arzneimittelfrachten für die Messstellen Ablauf Krankenhaus (Ablauf KKH), Ablauf MBR (Filtrat MBR), Zulauf Kläranlage Brenzingen (Zulauf KA Brenzingen) und Ablauf kommunale Kläranlage Brenzingen (Ablauf KA Brenzingen) dargestellt, wie sie sich aus der Messkampagne im Juni ergaben.

Es ist zu erkennen, dass die größten Frachten im Zulauf zur KA Brenzingen bei Bezafibrat, Bisoprolol, Diclofenac, Ibuprofen und Iopamidol auftreten. Bezafibrat, Bisoprolol und Ibuprofen werden dabei in der KA Brenzingen gut bis sehr gut eliminiert. Die Elimination liegt zwischen 89 % und 99 %. Bei den Antibiotika werden Ciprofloxacin und Moxifloxacin zu 68 % bzw. 37 % abgebaut, während für Clarithromycin kein Abbau zu beobachten ist. Für Diclofenac wird in der Kläranlage Brenzingen lediglich eine Verringerung der Wirkstofffracht um ca. 7 % erreicht. Bei Carbamazepin, Iopamidol und Tramadol wird sogar eine Frachtzunahme beobachtet.

Die größten Frachten im Ablauf des Krankenhauses werden bei Bisoprolol, Ciprofloxacin, Clarithromycin, Moxifloxacin und Iopamidol erreicht. Mit Ausnahme des Iopamidols werden diese Stoffe durch den MBR bereits gut zurückgehalten bzw. abgebaut. Die Eliminationen liegen zwischen 82 % und 99 %. Generell werden alle Wirkstoffe im MBR besser abgebaut als in der kommunalen Kläranlage. So werden bspw. Clarithromycin, das

in der kommunalen Kläranlage gar nicht eliminiert werden, zu > 99 % eliminiert. Hierbei sind jedoch die unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen zu berücksichtigen.



**Abbildung 6-1: Mittlere Arzneimittel-Tagesfrachten während der ersten Beprobungsphase**

Um über eine Frachtbilanz den Anteil zu bestimmen, den das Krankenhaus ohne eine eigene Vorbehandlung zu den Arzneimittel-Gesamtemissionen im Einzugsgebiet beitragen würde, ist die Elimination im MBR zu berücksichtigen. Der Anteil  $p_{KKH}$  lässt sich dann für alle Leitsubstanzen (LS) wie folgt berechnen:

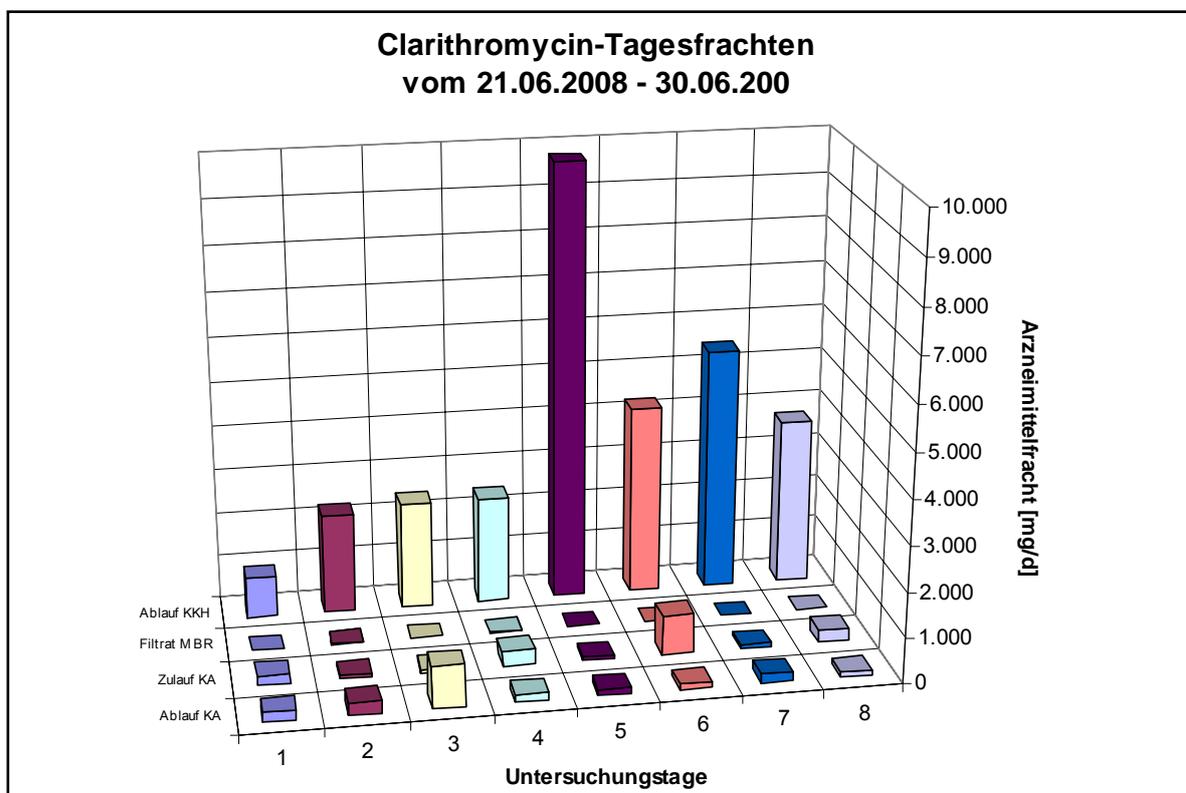
$$P_{KHH,LS} = \frac{B_{d,LS,KKH,ab}}{\left( B_{d,LS,KA,zu} + (B_{d,LS,KKH,ab} - B_{d,LS,MBR,ab}) \right)} \quad (\text{Gl. 6-8})$$

Für die jeweils aus dem Krankenhaus stammenden Anteile der einzelnen Arzneimittelwirkstoffe an der Gesamtfracht im Zulauf zur Kläranlage Brenzingen ergeben sich hieraus die in Tabelle 6-2 aufgeführten Werte. Das Antihypertonikum Telmisartan ist nicht in der Tabelle aufgeführt, da zu diesem Stoff keine Angaben zu den Ausgabemengen im Krankenhaus vorlagen.

**Tabelle 6-2: Theoretische Anteile des KKH Waldbröl an den Arzneimittelfrachten im Zulauf der Kläranlage Brenzingen während der ersten Beprobungsphase (ohne Vorbehandlung im MBR)**

Bezafibrat	Bisoprolol	Carbamazepin	Ciprofloxacin	Clarithromycin	Amidotrizoensäure
n.b.	8,8%	7,5%	19,5%	94,2%	21,1%
Diclofenac	Ibuprofen	Iopamidol	Metronidazol	Moxifloxacin	Tramadol
9,2%	3,3%	36,0%	n.b.	34,0%	8,3%

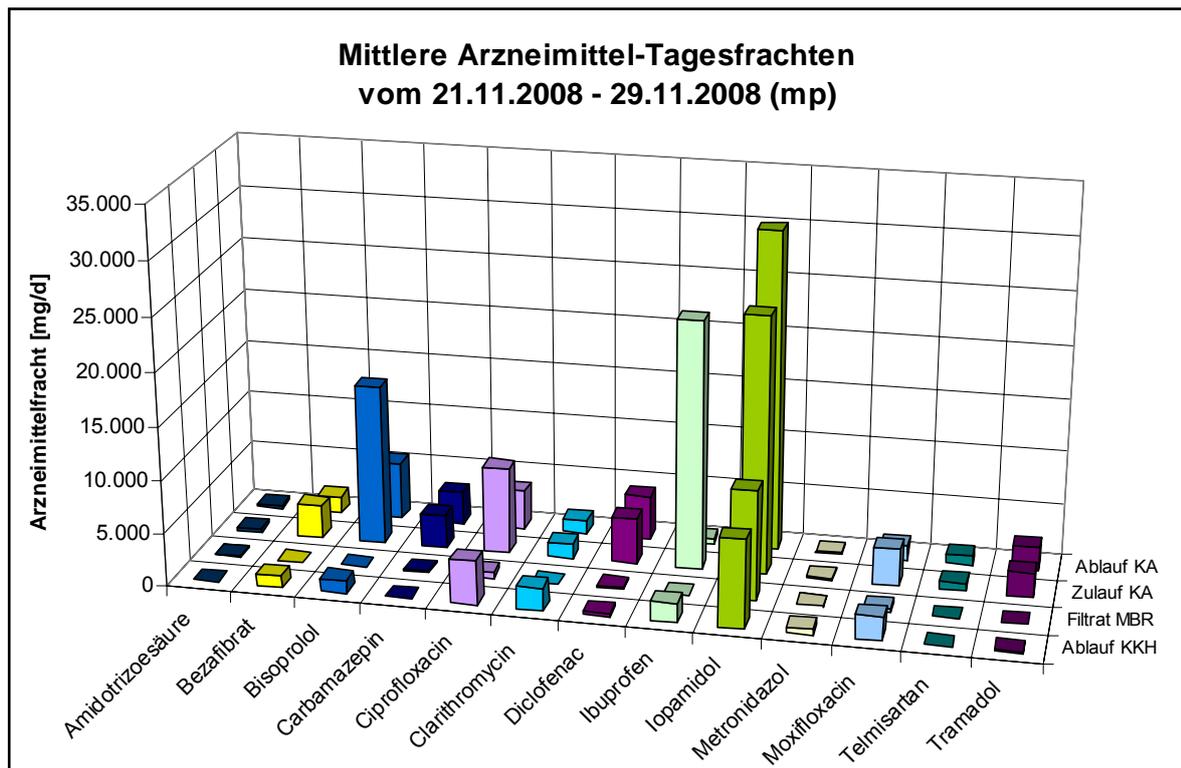
Auffällig ist, dass das Antibiotikum Clarithromycin fast ausschließlich aus dem Krankenhaus stammt. Nennenswerte Frachtanteile > 10 % können auch für die übrigen Antibiotika und die Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoensäure festgestellt werden. Alle anderen Wirkstoffe werden zu mehr als 90 % durch häuslichen Gebrauch in das Abwassersystem eingetragen. Für Clarithromycin sind in Abbildung 6-2 die täglichen Frachten innerhalb der ersten Beprobungsphase dargestellt. Für Bezafibrat und Metronidazol wurden keine Frachtanteile ausgewiesen, da diese bei nahezu allen Proben von Ablauf Krankenhaus und Ablauf MBR unter der Bestimmungsgrenze lagen.



**Abbildung 6-2: Clarithromycin-Tagesfrachten während der ersten Messkampagne**

Abbildung 6-2 zeigt, dass die ermittelten Frachten über die Zeit der Intensivmeßphase deutlich variieren. In jedem Untersuchungsblock ist aber die sehr gute Clarythromycin-Elimination im MBR zu erkennen. Zudem liegt die Fracht im Ablauf des KKH immer deutlich über der im Zulauf zur Kläranlage gemessenen Fracht.

Die Ergebnisse der ersten Intensivmeßphase konnten durch die zweite qualitativ bestätigt werden. Die mittleren Tagesfrachten an allen Probeentnahmestellen sind der Abbildung 6-3 zu entnehmen.



**Abbildung 6-3: Mittlere Arzneimittel-Tagesfrachten während der zweiten Beprobungsphase**

Auffällig ist, dass die Bezafibrat-Fracht im Zulauf der KA Brenzingen deutlich niedriger liegt, als in der ersten Intensivbeprobungsphase. Bei den Anteilen der Arzneimittelwirkstoffe, die aus dem Krankenhaus stammen, zeigt sich erneut, dass Antibiotika und Röntgenkontrastmittel zu einem bedeutenden Teil aus dem Krankenhaus stammen (Tabelle 6-3). Auffällig ist außerdem, dass die in der ersten Messkampagne noch nicht bestimmbareren Anteile für Bezafibrat im Krankenhausabwasser und Metronidazol auch in nennenswerten Größenordnungen liegen.

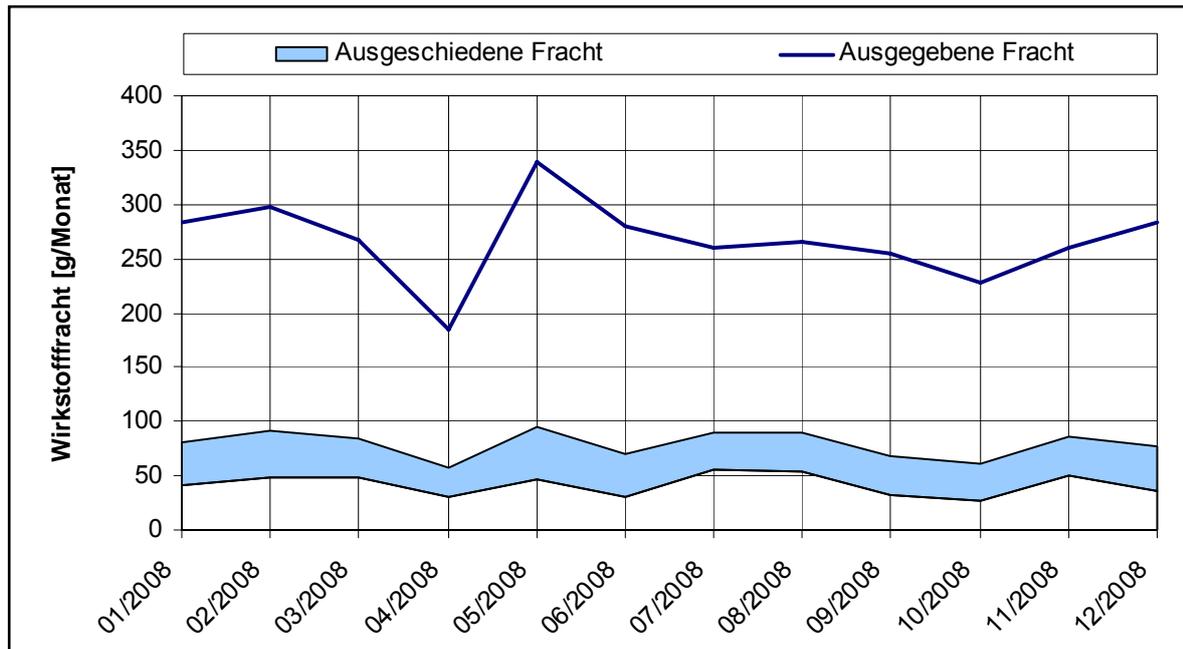
**Tabelle 6-3: Anteil des KKH Waldbröl an den Arzneimittel-Frachten im Zulauf der Kläranlage Brenzingen während der zweiten Beprobungsphase (ohne Vorbehandlung im MBR)**

Bezafibrat	Bisoprolol	Carbamazepin	Ciprofloxacin	Clarithromycin	Amidotrizoesäure
27,5%	7,9%	3,0%	35,5%	61,3%	32,1%
Diclofenac	Ibuprofen	Iopamidol	Metronidazol	Moxifloxacin	Tramadol
7,0%	7,1%	37,2%	84,5%	42,1%	6,5%

## 6.4 Ergebnisse der Datenbankauswertung

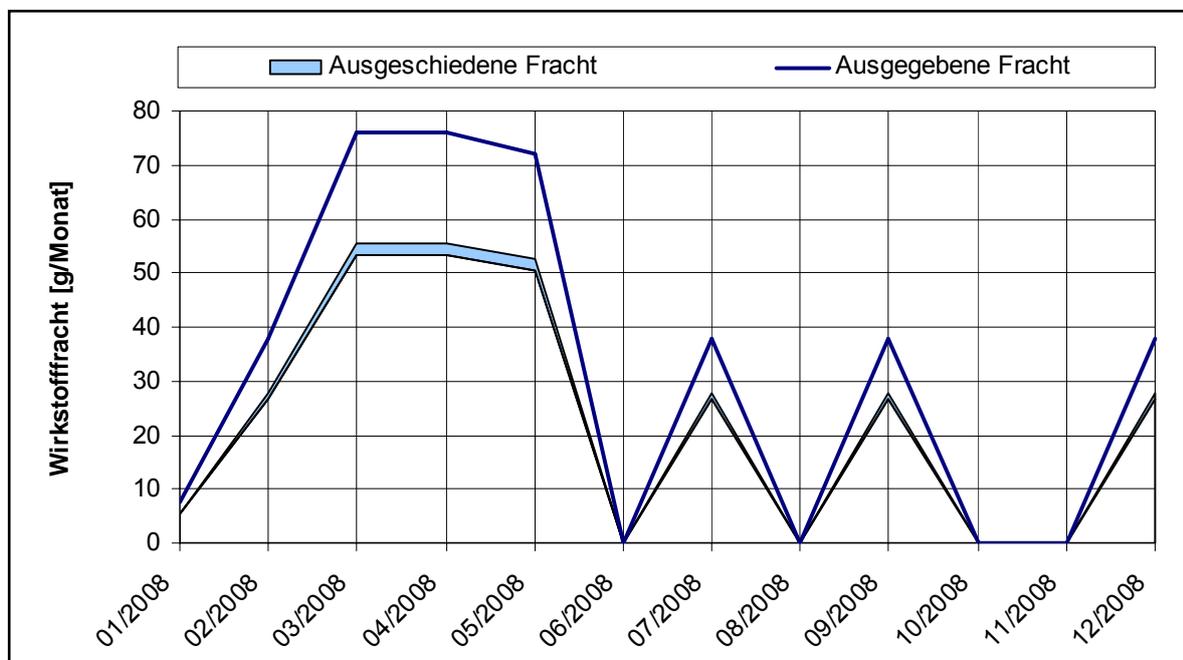
Über die Datenbankauszüge des KKH wurde zunächst für alle betrachteten Arzneimittelwirkstoffe der „Jahresgang“ des Arzneimittelverbrauchs und der im Abwasser zu erwartenden Frachten berechnet. Dies erlaubt eine Beurteilung, ob im Abwasser ein konstanter Frachtanteil wiederzufinden ist oder ob jahreszeitliche Schwankungen zu erkennen sind. Sofern die Ausgabemengen über die Monate kaum variieren, kann in Summe von einem konstanten Verbrauch ausgegangen werden. Es ist dann unerheblich, ob im jeweiligen Betrachtungsmonat von der Apotheke ausgegebene Arzneimittel tatsächlich in dem Monat appliziert wurden bzw. welcher Anteil in den nächsten Monat verschoben wurde, da sich der Effekt über die Monate ausgleicht. Hingegen kann sich ein zeitlicher Versatz zwischen Ausgabe und Applikation bei monatlich stark schwankenden Wirkstoffausgaben durchaus auf die Bilanz auswirken.

In Abbildung 6-4 und in Abbildung 6-5 sind zwei unterschiedliche Beispiele dargestellt. Für das Schmerzmittel Diclofenac findet man einen relativ konstanten Jahresgang. Das Verhältnis von minimalem zu maximalem Monatswert beträgt hier ca. 1:1,8.



**Abbildung 6-4: Jahrgang Diclofenac-Fracht**

Ein völlig anderes Bild ergibt sich für den Lipidsenker Bezafibrat (Abbildung 6-5). Der Wirkstoff wird in vier Monaten gar nicht ausgegeben. Darunter fallen auch die Monate Juni und November, in denen die Messkampagnen durchgeführt wurden. Für die anderen Monate ergibt sich ein Min-Max-Verhältnis von 1:10.



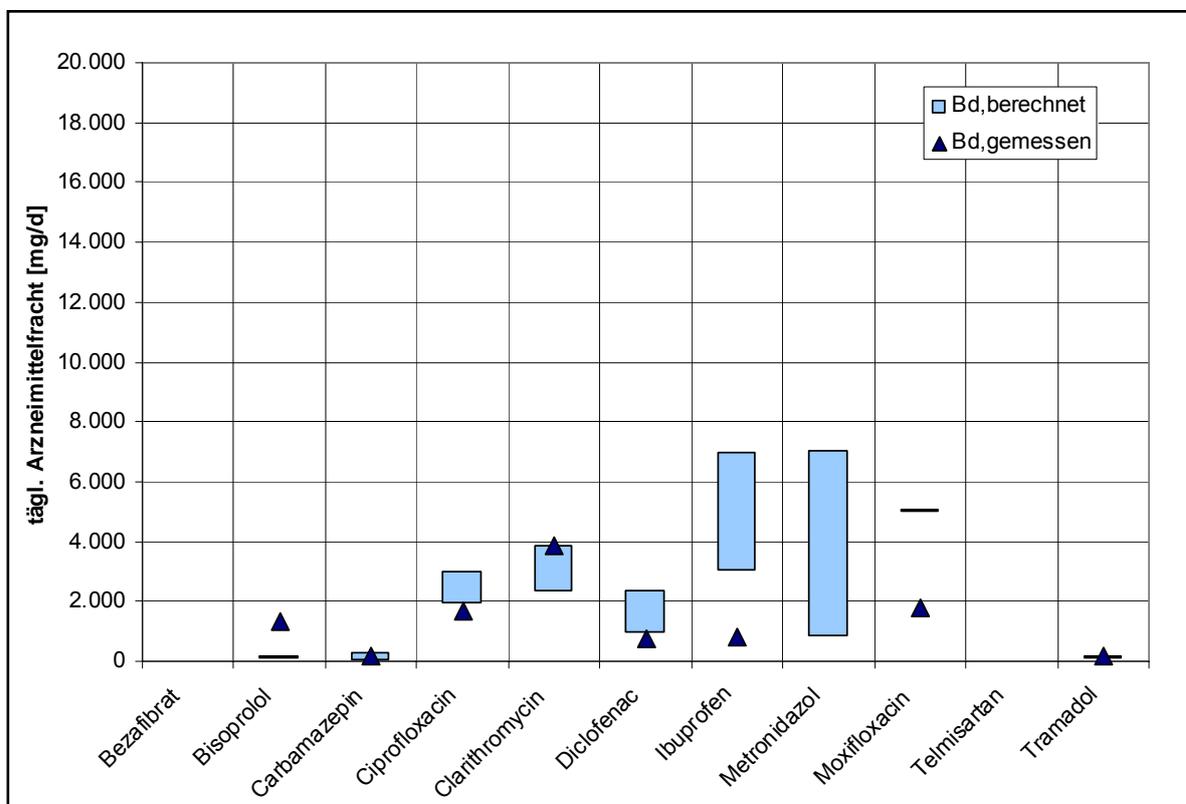
**Abbildung 6-5: Jahrgang Bezafibrat-Fracht**

Die vollständigen Jahrgangslinien für alle betrachteten Arzneimittelwirkstoffe finden sich im Anhang. Eine stark schwankende Wirkstoffausgabe findet sich auch bei der

Amidotrizoesäure, Carbamazepin und Tramadol. Bei Ciprofloxacin und Clarithromycin finden sich keine derart ausgeprägten Schwankungen, es ist aber ein Anstieg in den letzten drei Monaten des Jahres zu erkennen.

## 6.5 Vergleich der gemessenen und berechneten Frachten

Zur Überprüfung der Plausibilität der in Kapitel 6.3 dargestellten Ergebnisse erfolgt in den folgenden Diagrammen und Tabellen die Gegenüberstellung der während der Messkampagnen gemessenen mit den theoretisch gemäß den Datenbankauszügen zu erwartenden Wirkstofffrachten und die Ausweisung der Wiederfindungsraten.



**Abbildung 6-6: Gegenüberstellung berechneter und gemessener Arzneimittel-Frachten für die erste Beprobungsphase**

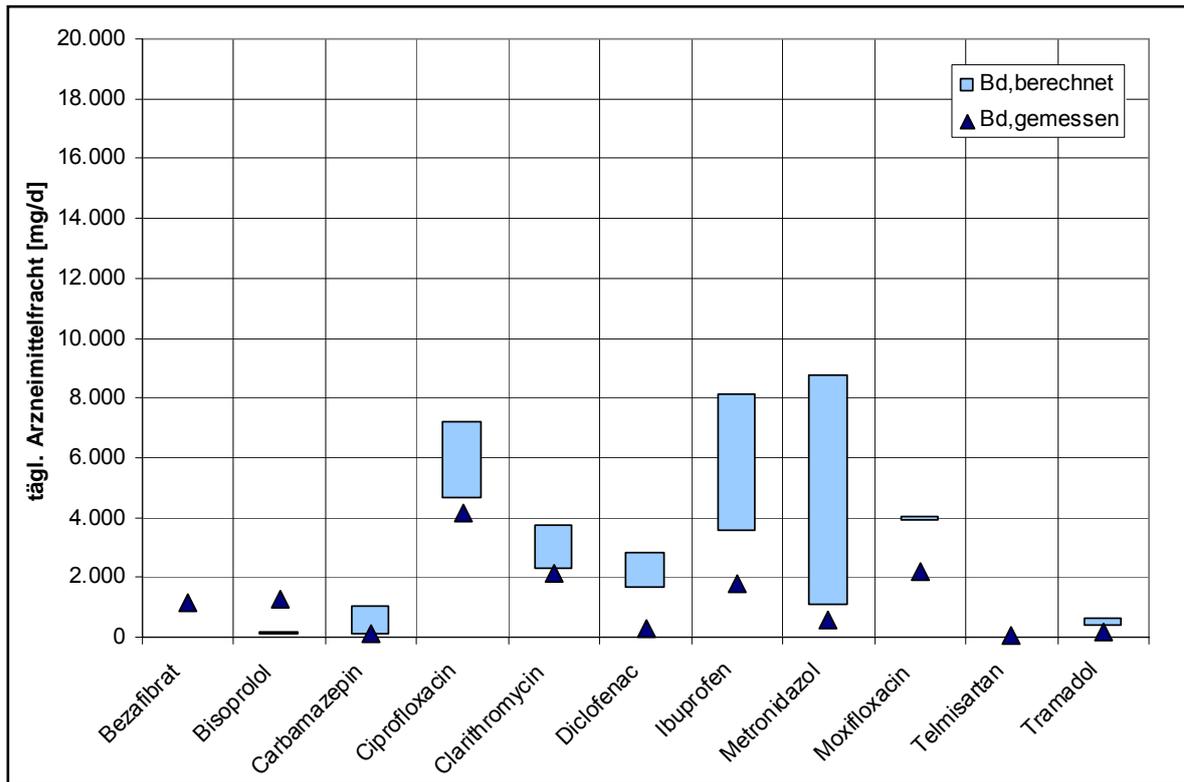
Die Abbildung 6-6 zeigt, dass die gemessenen Frachten dem Trend der theoretisch berechneten folgen, einzelne Werte teils aber deutlich von dem zu erwartenden Bereich abweichen. Deutlich wird dies auch durch die in Tabelle 6-4 aufgeführten Wiederfindungsraten der Arzneimittelwirkstoffe. Die Wiederfindungsraten (WF) bezeichnen das Verhältnis der gemessenen zur minimalen ( $WF_{\min}$ ) bzw. maximalen ( $WF_{\max}$ ) berechneten Fracht und werden in Prozent angegeben:

**Tabelle 6-4: Wiederfindungsraten während der ersten Beprobungsphase**

	<b>Amidotri- zoesäure</b>	<b>Bezafibrat</b>	<b>Bisoprolol</b>	<b>Carbamazepin</b>	<b>Ciprofloxacin</b>	<b>Clarithro- mycin</b>
<b>WF<sub>min</sub></b>	0,0	n.b.	1002,4%	55,6%	56,4%	100,1 %
<b>WF<sub>max</sub></b>	0,0	n.b.	1102,6%	488,0%	87,0%	164,0%
	<b>Diclofenac</b>	<b>Ibuprofen</b>	<b>Iopamidol</b>	<b>Metronidazol</b>	<b>Moxifloxacin</b>	<b>Tramadol</b>
<b>WF<sub>min</sub></b>	30,9%	11,1%	1,1%	n.b.	35,1%	86,4%
<b>WF<sub>max</sub></b>	73,6%	25,4%	1,5%	n.b.	35,2%	137,3%

Für den Großteil der Arzneimittelwirkstoffe liegen die Wiederfindungsraten unter Berücksichtigung der Unschärfen im Bereich zwischen Ausgabe und Applikation in einer plausiblen Größen von > 30%, der die Modellannahmen bestätigt. Der Wirkstoff Bisoprolol weist jedoch eine deutlich überhöhte WF auf. Bisoprolol wird über das Jahr relativ gleichmäßig ausgegeben, sodass die überhöhte WF nicht auf eine vermehrte Applikation von noch im Vormonat ausgegebenem Wirkstoff zurückzuführen ist. Für Ibuprofen findet sich eine nicht zufriedenstellende WF von < 30%, obwohl die Stoffe gleichmäßig über das Jahr ausgegeben werden und eine gute Datengrundlage zur Ausscheidungsrate vorliegt. Die Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure und Iopamidol weisen unplausibel niedrige WF < 1% auf.

In Abbildung 6-7 sind die während der zweiten Messkampagne im Abwasser zu erwartenden und tatsächlich gefundenen Frachten grafisch aufbereitet. Auffallend ist zunächst, dass die wiedergefundene Ciprofloxacin-Fracht nur unwesentlich höher als in der ersten Meßkampagne ist, obwohl über die Ausgabemengen theoretisch mehr als eine Verdopplung zu erwarten gewesen wäre. Beim Clarithromycin zeigt sich ein umgekehrtes Bild. Trotz nahezu identischer Ausgabemengen halbiert sich die tatsächlich wiedergefundene Fracht im Abwasser.



**Abbildung 6-7: Gegenüberstellung berechneter und gemessener Arzneimittelfrachten für die zweite Beprobungsphase**

Die sich aus Abbildung 6-7 ergebenden WF sind in Tabelle 6-5 dargestellt.

**Tabelle 6-5: Wiederfindungsraten während der zweiten Beprobungsphase**

	Amidotri-zoesäure	Bezafibrat	Bisoprolol	Carbamazepin	Ciprofloxacin	Clarithro-mycin
WF <sub>min</sub>	0,1	n.b.	901,6%	8,6%	57,7%	56,3%
WF <sub>max</sub>	0,1	n.b.	991,7%	75,5%	89,3%	92,2%
	Diclofenac	Ibuprofen	Iopamidol	Metronidazol	Moxifloxacin	Tramadol
WF <sub>min</sub>	10,9%	22,0%	0,5%	6,4%	56,5%	24,1%
WF <sub>max</sub>	18,5%	50,3%	0,7%	51,9%	56,8%	38,3%

Für die Mehrheit der Arzneimittelwirkstoffe finden sich erneut zufriedenstellende WF, die die Modellansätze bestätigen. Auch die WF von Ibuprofen liegt während der zweiten Messkampagne in einem akzeptablen Rahmen. Dennoch wäre hier aufgrund der konstanten Ausgabemengen und der guten Datengrundlage zur Ausscheidungsrate tendenziell ein besseres Ergebnis zu erwarten gewesen. Auffallend ist die im Vergleich zur ersten Beprobungsphase schlechtere WF des Diclofenac. Die Bilanz für diesen Wirkstoff ist jedoch aufgrund der Vielzahl der verschiedenen Darreichungsformen komplizierter als bei vielen anderen der genannten Wirkstoffe [FELDMANN 2005].

Besonders zu berücksichtigen ist dabei die dermale Anwendung, bei der mehr als 90 % des Wirkstoffs nicht resorbiert wird, wohingegen bei den übrigen Darreichungsformen Ausscheidungsraten < 17 % zu erwarten sind. Die auf der Haut verbleibenden Wirkstoffreste werden abgespült oder verbleiben an Wäschestücken (auch Bettzeug etc.) oder Mullbinden. Die an Wäschestücken verbleibenden Wirkstoffreste werden in der Wäscherei herausgelöst und gelangen ins Abwasser. Insofern kann die verringerte WF während der zweiten Messkampagne mit der Auslagerung der Wäscherei des KKH begründet werden, da die an Wäschestücken verbliebenen Wirkstoffreste nun nicht mehr in den Abwasserpfad gelangen.

Auch in der zweiten Beprobungsphase zeigten sich für Bisoprolol unplausibel hohe Wiederfindungsraten. Für die Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Diatrizoesäure waren die Wiederfindungsraten dagegen sehr niedrig.

Zur Abklärung der unplausiblen Wiederfindungsraten für Röntgenkontrastmittel wurde zunächst gemeinsam mit der Krankenhausapotheke überprüft, ob aufgrund von ambulanten Röntgenpatienten ein nennenswerter Anteil der Wirkstoffe außerhalb des Krankenhauses ausgeschieden wird. Die Radiologie hat zu über 50 % ambulante Patienten, die nach einer Röntgenuntersuchung etwa vier Stunden im Krankenhaus verbleiben. Iopamidol wird innerhalb von zwei Stunden zu 50 % unverändert über die Niere ausgeschieden. Nach vier Stunden sind theoretisch 75 % ausgeschieden [DWA 2009]. Wegen der großen Menge an verabreichter Flüssigkeit ist davon auszugehen, dass auch die ambulanten Patienten mit Sicherheit noch während des Aufenthalts im Krankenhaus die Toilette benutzen. Der im Krankenhaus nur unvollständig wieder ausgeschiedene Anteil der Röntgenkontrastmittel wurde bereits bei der Festlegung der minimalen Ausscheidungsrate mit 75 % berücksichtigt (vgl. Kap. 6.2.2). Zur Überprüfung der Ansätze der Ausscheidungsrate wurde zusätzlich der Parameter AOX betrachtet. Der AOX-Gehalt im Krankenhausabwasser stammt weitestgehend aus der Anwendung von Röntgenkontrastmitteln (> 90%) [DWA 2009]. Über den Iodgehalt der Röntgenkontrastmittel erfolgte daher eine Berechnung der im Abwasser zu erwartenden AOX-Fracht. Da während beider Messkampagnen auch AOX analysiert wurde, war es unter der vereinfachenden Annahme, dass der AOX-Gehalt im Abwasser zu 100% aus Röntgenkontrastmitteln stammt, möglich, entsprechende WF zu ermitteln. Es ergeben sich AOX-Wiederfindungsraten von 125 % bis 167 % und 61 % bis 81 % für die beiden Messkampagnen, was die generellen Modelansätze bestätigt. Auch eine noch niedrigere Annahme der minimalen Ausscheidungsrate auf 50 % lässt die Wiederfindungsraten nicht signifikant steigen. Die niedrigen Wiederfindungsraten sind daher vermutlich nicht auf eine Überschätzung des im Krankenhaus ausgeschiedenen Anteils an Röntgenkontrastmittel zurückzuführen.

Eine mögliche Erklärung für die unplausibel hohen bzw. niedrigen Wiederfindungsraten, sind die in Kapitel 4.4.3 dargelegten analytischen Probleme, welche im unbehandelten Krankenhausabwasser für die genannten Stoffe teilweise zu Minder- bzw. Mehrbefunden geführt haben könnten.

## 7 Verfahrenstechniken zur weitergehenden Behandlung des vorgereinigten Krankenhausabwassers

### 7.1 Weitergehende Membranverfahren

Die Untersuchungen zur weitergehenden Aufbereitung des vorgereinigten Krankenhausabwassers erfolgten an einem kleintechnischen Nanofiltrations (NF)/ Umkehrosmose (RO)-Teststand des ISA der RWTH Aachen (vgl. Abbildung 7-1). Dieser kann mit unterschiedlichen Membranmodulen bestückt werden. Innerhalb der Versuche wurden ein RO- (nomineller Molecular Weight Cut Off (MWCO): ca. 100-150 Dalton) sowie ein NF-Modul (nomineller MWCO: ca. 300-400 Dalton) eingesetzt und deren Leistungsfähigkeit bezogen auf den Fluss und Stoffrückhalt bestimmt.

Um möglichst umfangreiche, modulspezifische Aussagen zum Rückhalt und zur betrieblichen Leistung zu erzielen, können sämtliche Betriebsbedingungen wie z.B. Druck, Temperatur oder Feedvolumenstrom variiert werden.

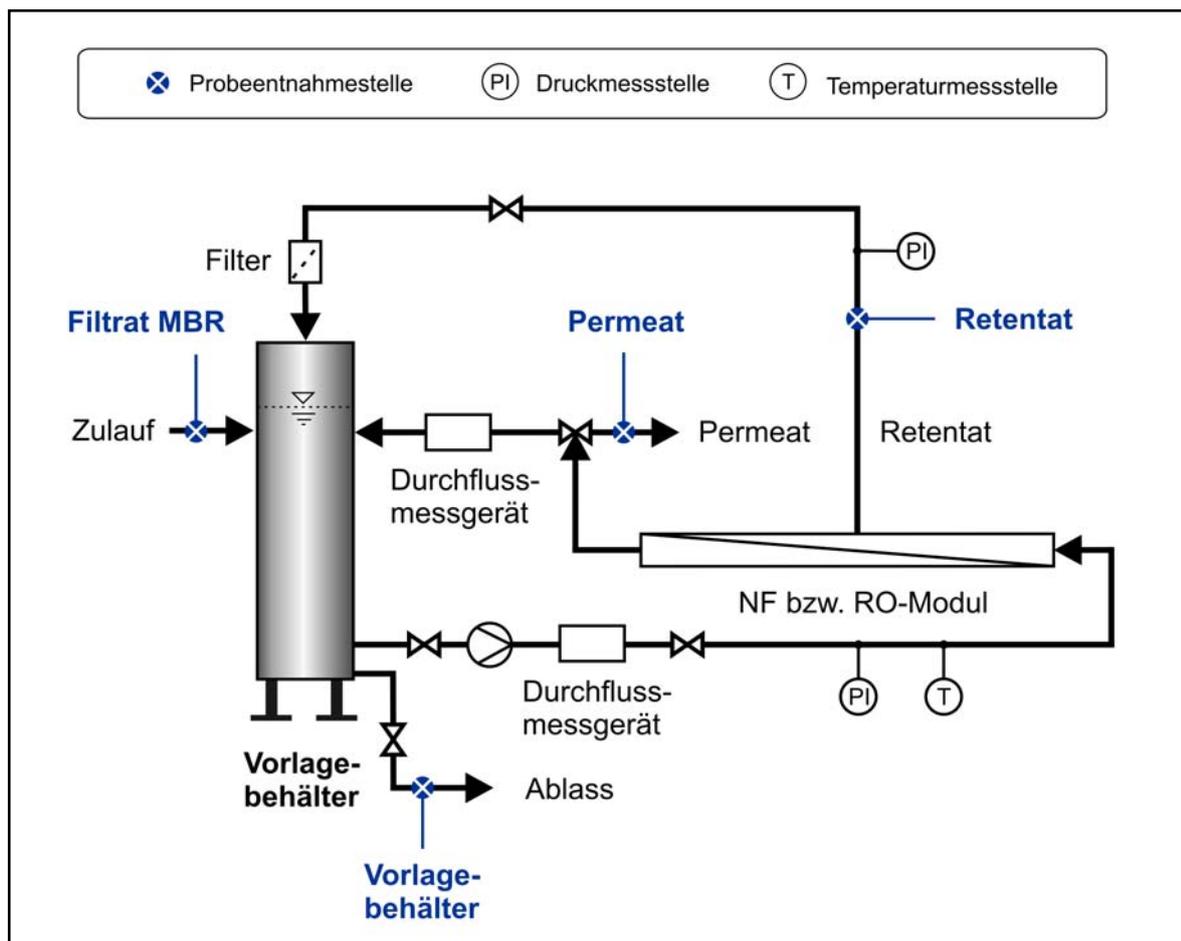


Abbildung 7-1: Membranteststand

Im Rahmen der Versuche wurde die Anlage im Batch betrieben. Dabei wurde der Vorlagebehälter ( $V = 250 \text{ l}$ ) mit dem Filtrat des MBR Waldbröl befüllt. Im Betrieb der Anlage beschickt eine Hochdruckpumpe ( $p_{\max}=60 \text{ bar}$ ) aus der Vorlage das zu testende Membranmodul, wobei das entstehende Retentat wieder zurück in die Vorlage geführt wird. Das produzierte Permeat kann wahlweise aus dem Prozess ausgeschleust werden, wodurch die Vorlage aufkonzentriert wird, oder in die Vorlage zurückgeführt werden (Kreislaufbetrieb). So können konstante Betriebsbedingungen eingestellt werden, um z. B. die Leistung des eingesetzten Membranmoduls bei einer großtechnisch relevanten Aufkonzentrierungsstufe zu untersuchen.

## 7.2 Aktivkohlefiltration

Einen Anhaltspunkt über die Eliminierung pharmazeutischer Spurenstoffe mit Aktivkohle liefern Adsorptionsisotherme. Diese wurden im Labor des ISA der RWTH Aachen mit unterschiedlichen Rohstoffen auf Basis von Holz-, Stein- und Kokosnusskohle bestimmt. Hierzu wurde die Aktivkohle gemahlen und in acht verschiedenen Ansätzen definierte Konzentrationen an Aktivkohle eingewogen und 250 ml mechanisch-biologisch behandeltes Krankenhausabwasser (Filtrat MBR Waldbröl) zudosiert. Als Reaktoren wurden verschließbare 500 ml Glasflaschen eingesetzt. Die Inkubation erfolgte über einen Zeitraum von 16 Stunden bei konstanter Raumtemperatur auf der Schüttelmaschine. Nach definierten Kontaktzeiten wurden Abwasserproben entnommen, filtriert und auf Standardparameter und pharmazeutische Spurenstoffe untersucht. Die Isothermen verschiedener Standardparameter und Spurenstoffe wurden in einer doppelt logarithmischen Darstellung der Gleichgewichtsbeladung über die Restkonzentration miteinander verglichen und dienten zur Auswahl einer geeigneten Aktivkohle für Untersuchungen an einem Aktivkohleadsorber im halbtechnischen Maßstab.

Als Aktivkohleadsorber wurden zwei Edelstahlzylinder in Reihe geschaltet (Abbildung 7-2). Der Durchmesser des Adsorbers beträgt  $d = 400 \text{ mm}$  und die Gesamtfilterhöhe  $H = 3 \text{ m}$ . Die Versuchsanlage wurde mit 14 Wasser-Probeentnahmestellen über das gesamte Höhenprofil ausgestattet. Zusätzlich verfügt die Anlage über sechs Aktivkohle-Probeentnahmestellen für Granulat. Diese dienen zur Bestimmung des tatsächlichen Beladungszustandes der Aktivkohle sowie zur Feststellung des realen Aktivkohlereaktivierungspotenzials.

Der Aktivkohleadsorber wurde in Abhängigkeit der Filtrationszyklen des MBR Waldbröl kontinuierlich mit Filtrat beschickt und von oben nach unten durchströmt. Die Filtergeschwindigkeit beträgt  $10 \text{ m/h}$ .

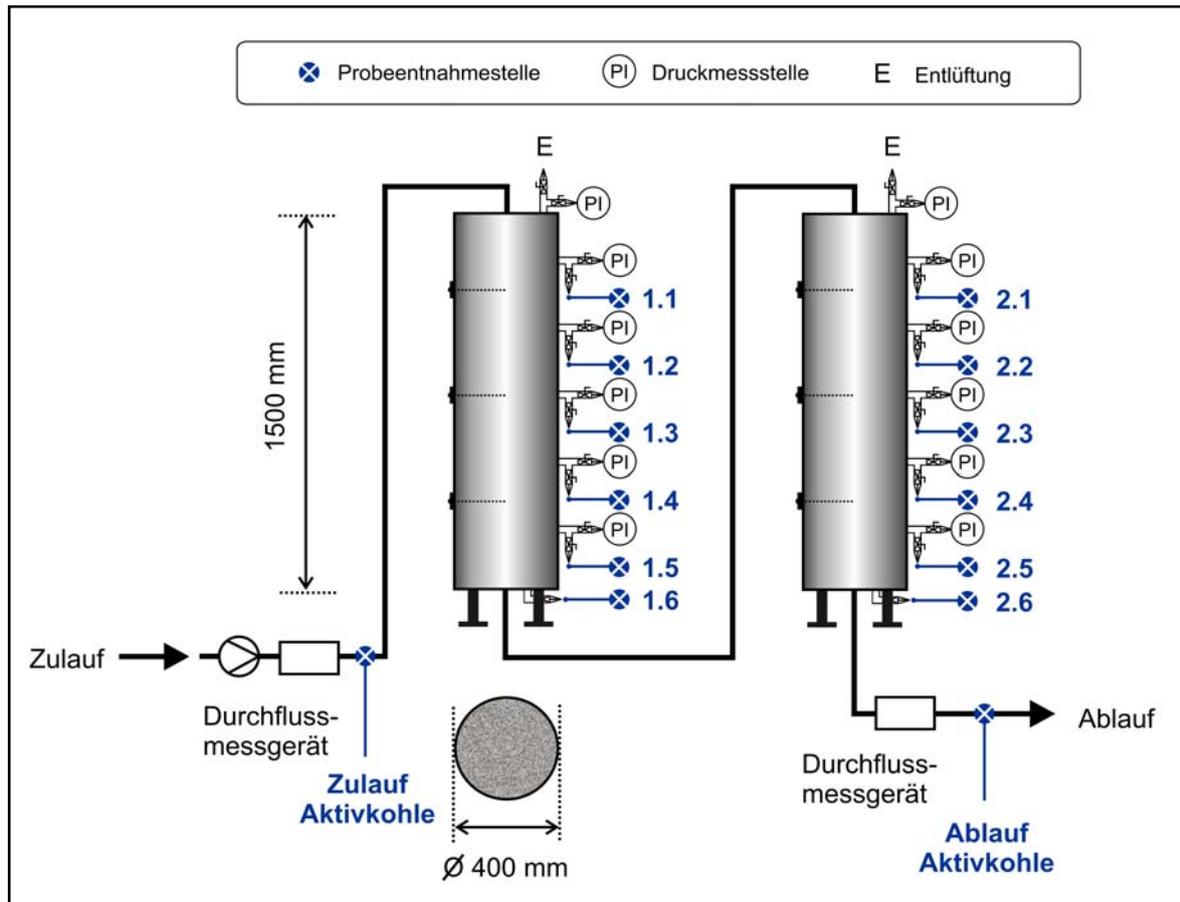


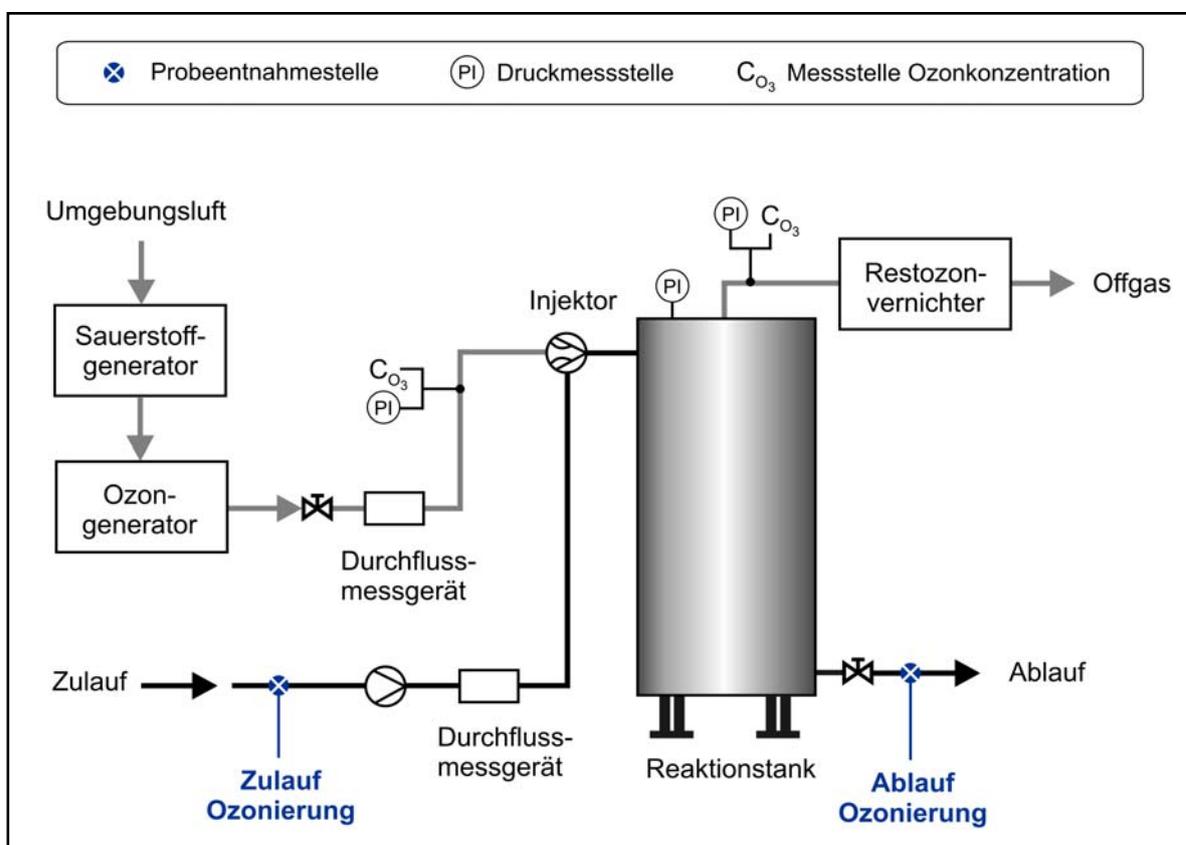
Abbildung 7-2: Aktivkohleadsorber

### 7.3 Ozonung

Die Untersuchungen zur Ozonung erfolgten in Form orientierender Laborversuche und intensivierten Pilotversuchen am MBR Waldbröl.

Für die Laborversuche wurde ein Laborozonisator der Fa. Sander vom Typ 301.7 eingesetzt. Die aus medizinischem Sauerstoff über stille elektrische Entladung maximal generierbare Ozonkonzentration lag bei  $100 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ . Der Eintrag des Ozons in die zu ozonisierende Abwasserprobe erfolgte mit einer Ozonlösung, die aus Reinstwasser mit einer gelösten Ozonkonzentration von  $500 \text{ mg O}_3/\text{l}$  hergestellt wurde. Die zu untersuchende Abwasserprobe wurde mit definierten Mengen der Ozonlösung versetzt, um verschiedene Ozonkonzentrationen einzustellen. Anschließend wurde der Ansatz über verschiedene Versuchszeiträume mit einem Magnetrührer im 2 l Reaktionsgefäß durchmischt. Nach einer Versuchszeit von 10, 20 und 40 Minuten wurde jeweils 250 ml behandeltes Probenmaterial entnommen, das Restozon mit Helium ausgestrippt und die Probe analysiert.

Am Standort des MBR Waldbröl wurde eine Pilotanlage der Firma WEDECO GmbH vom Typ OCS GSO 30 eingesetzt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus den Komponenten Ozongenerator (Typ GSO 30), Kühlaggregat (Typ Rittal), Sauerstoffgenerator (Typ AS 12), Druckerhöhungspumpe, Wasserstrahlverdichter (Injektor), Reaktionsstank, Restozonvernichter sowie Messgeräten und einer Steuereinheit. Über drei Sauerstoffgeneratoren wird aus Umgebungsluft Sauerstoff separiert. Dieser dient zur Beschickung des Ozongenerators und zur Herstellung von Ozon. Das gebildete Ozon-Sauerstoffgemisch wird von einem Injektor über eine Pumpe im Wasserkreislauf angesaugt und gelangt, vermischt mit dem zu ozonisierendem Filtrat des MBR, in den Reaktionsbehälter (Abbildung 7-3).



**Abbildung 7-3: Ozonungsanlage**

Das Volumen des Reaktionsbehälters kann zwischen 200 und 350 Liter variabel eingestellt werden und ermöglicht auf diese Weise eine Betrachtung bei verschiedenen Reaktionszeiten. Das im Offgas verbleibende Ozon wird in einem Restozonvernichter katalytisch wieder zu Sauerstoff umgewandelt. Der Anlagendurchsatz lag kontinuierlich bei 1.500 l/h.

Fotos der drei Versuchsanlagen zur weitergehenden Behandlung des Filtrates aus dem MBR Waldbröl sind als Foto in Abbildung 7-4 dargestellt.



Abbildung 7-4: Fotos der pilotierten Versuchsanlagen

## 8 Reinigungsleistung der verschiedenen Verfahrenstechniken

### 8.1 Betriebsdaten und abwassertechnische Standardparameter

#### 8.1.1 Membranbioreaktor

##### 8.1.1.1 Betriebsdaten

Der MBR behandelt nach Umsetzung der Abkopplungsmaßnahmen eine Wassermenge von ca. 40.000 m<sup>3</sup>/a (01.06.2008 bis 31.05.2009). Eine Darstellung der behandelten Abwassermengen findet sich bereits im Kapitel 5.1.1 und 5.4.1. Während der Versuchsreihen wurde die Biologie über eine Zeit-Pause-Steuerung intermittierend betrieben ( $t_{\text{Deni}} = 30 \text{ min}$ ,  $t_{\text{Nitri}} = 20 \text{ min}$ ). Der Permeatabzug erfolgte mit konstantem Fluss über eine Höhenstandsregelung im Membranbecken.

Im Rahmen der Eigenüberwachung des Anlagenbetreibers werden die Parameter CSB, TN<sub>b</sub>, und P<sub>ges</sub> in Zu- und Ablauf des MBR durch stichprobenartige Probeentnahme und Analyse mit Küvettentests bestimmt. Für den Ablauf werden darüber hinaus Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-Stickstoff bestimmt. Die Betriebsdaten für die Parameter CSB<sub>nom</sub> und TN<sub>b</sub> sind in Kapitel 8.1.1.2 dargestellt.

In Kombination mit den Mengemessungen des MBR waren die Berechnung von Zulaufmengen und eine Berechnung der angeschlossenen Einwohnerwerte möglich. Für das Betriebsjahr von 01.06.2009 bis zum 31.05.2009 sind die Ergebnisse in Tabelle 8-1 dargestellt.

**Tabelle 8-1: Zulaufbelastung des MBR im Zeitraum vom 01.06.2008 bis zum 31.05.2009.**

	<b>B<sub>d,CSB,z</sub></b> <b>[kg/d]</b>	<b>B<sub>d,TN,z</sub></b> <b>[kg/d]</b>	<b>B<sub>d,P,z</sub></b> <b>[kg/d]</b>
85%-Perzentil	130,93	7,89	2,02
Mittelwert	106,94	5,34	1,51
	<b>Einwohnerwerte</b> <b>[EW<sub>120</sub>]</b>	<b>Einwohnerwerte</b> <b>[EW<sub>11</sub>]</b>	<b>Einwohnerwerte</b> <b>[EW<sub>1,8</sub>]</b>
85%-Perzentil	1.091	717	1.125
Mittelwert	891	486	837

Bei der Berechnung über das 85%-Perzentils ergibt sich im Mittel über alle Parameter eine Belastung von 978 EW. Es ist zu beachten, dass durch die Stichprobenahme während der normalen Arbeitszeiten die belastungsschwachen Nachtstunden nicht ausreichend berücksichtigt werden, und die Zulaufwerte tendenziell etwas erhöht sind.

Weitere für die Bewertung der Ergebnisse wesentliche Verfahrensparameter stellen das Schlammalter und die Schlammbelastung dar. Unter Berücksichtigung eines mittleren CSB/BSB<sub>5</sub>-Verhältnisses von zwei (siehe Kapitel 5.4.2), einem mittleren TS-Gehalt von 16,1 kg/m<sup>3</sup> im Untersuchungszeitraum und einem Gesamt-Reaktorvolumen von 151 m<sup>3</sup> ergibt sich eine Schlammbelastung von 0,022 kg BSB<sub>5</sub>/(kg TS·d) bei Betrieb ohne Vorklärbecken. Bei Betrieb mit Vorklärbecken und einer Aufenthaltszeit bei Trockenwetter  $t_R > 1,5$  h ist davon auszugehen, dass sich die CSB- und BSB<sub>5</sub>-Belastung um ca. 33% vermindert [ATV-DVWK 2001]. Die Schlammbelastung liegt bei Betrieb mit Vorklärbecken bei ca. 0,015 kg BSB<sub>5</sub>/(kg TS·d). Messwerte für den Ablauf der Vorklärung liegen nicht vor. Eine Übersicht über verschiedene Betriebseinstellungen für verfahrensrelevante Parameter gibt Tabelle 8-2.

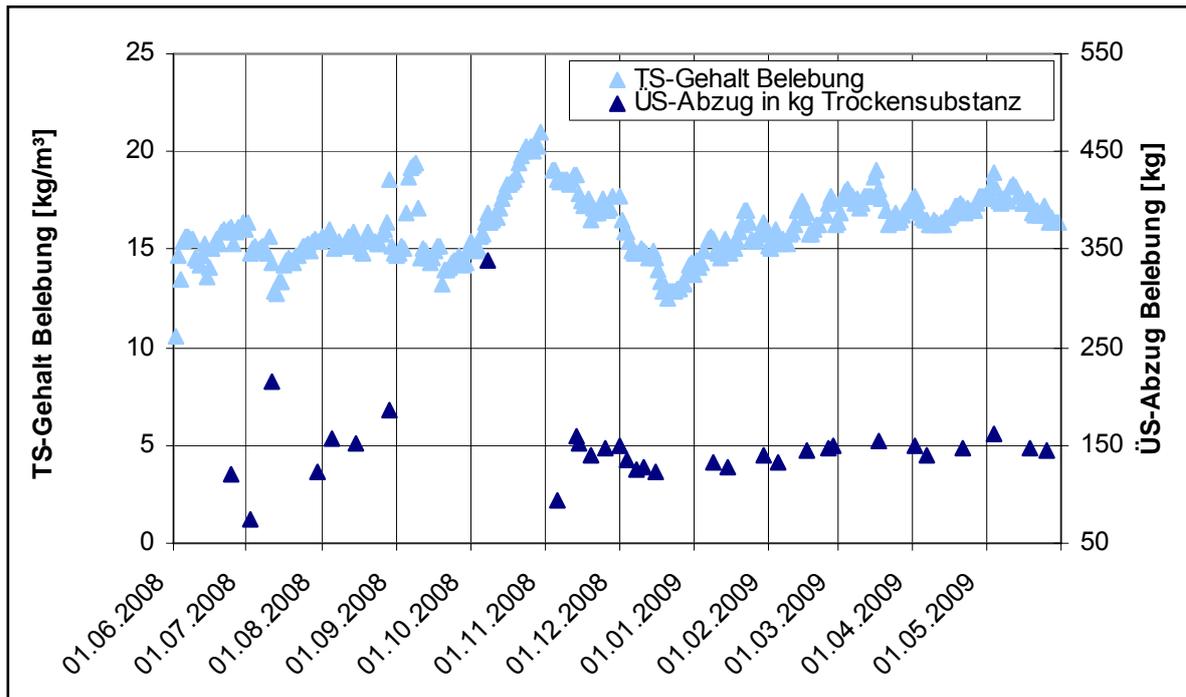
**Tabelle 8-2: Betriebseinstellungen des MBR**

Datum		VKB	Belebung	Filtration		Wäscherei	
von	bis	in Betrieb [ja/nein]	O <sub>2,max,soll</sub> [mg/l]	Frequenz [Hz]	Fluss [l/(m <sup>2</sup> ·h)]	in Betrieb [ja/nein]	
bis	25.05.2007	Inbetriebnahme- und Einfahrphase					
25.05.2007	07.11.2007	nein	9,5	50	10,0	ja	
07.11.2007	12.12.2007	nein	9,5	50	12,5	ja	
12.12.2007	13.02.2008	ja	9,5	50	12,5	ja	
13.02.2008	02.07.2008	nein	9,5	50	12,5	ja	
02.07.2008	01.08.2009	ja	9,5	50	12,5	ja	
01.08.2008	30.09.2008	ja	9,5	50	12,5	nein	
30.09.2008	03.11.2008	ja	9,5	50	20,0	nein	
03.11.2008	18.12.2008	ja	9,5	40	20,0	nein	
18.12.2008	29.01.2009	ja	3,0	40	20,0	nein	
29.01.2009	30.01.2009	ja	6,0	40	20,0	nein	
30.01.2009	heute	ja	9,0	40	20,0	nein	

Abbildung 8-1 zeigt TS-Gehalt und Überschussschlammabzug im Zeitraum vom 01.06.2008 bis zum 31.05.2009. Der Überschussschlammabzug erfolgt seit Ende 2008 in Intervallen von ein bis zwei Wochen. Im Mittel ergibt sich ein täglicher Überschuss-

schlammanfall von ca. 13,2 kg/d. Dies entspricht einem mittleren Schlammanfall von 0,25 kg TS/kg BSB<sub>5</sub> bzw. mittleren Schlammalter von 185 d.

Durch das hohe Schlammalter soll eine optimale Adaptionsfähigkeit der Mikroorganismen an die Zusammensetzung des Abwassers erreicht werden. Darüber hinaus kann durch das hohe Schlammalter der Schlammanfall und damit die Entsorgungskosten reduziert werden.



**Abbildung 8-1: TS-Gehalt und Überschussschlammabzug des MBR**

Die Abbildung 8-2 zeigt den Verlauf von Fluss und Transmembrandruck (TMP) vom 01.05.2008 bis zum 01.05.2009. Vorher war eine Archivierung der Messdaten des Transmembrandrucks aufgrund technischer Probleme nicht möglich. Die seit der Inbetriebnahme einzige Reinigung der Membran erfolgte am 09.07.2008 mit Wasserstoffperoxid und Natronlauge. Die Reinigung war aus verfahrenstechnischer Sicht zu diesem Zeitpunkt noch nicht erforderlich, wurde aber durchgeführt um die Funktionsfähigkeit der Reinigungsmimik zu überprüfen. In Abbildung 8-2 ist die Reinigung nur durch eine kurzfristige minimale Reduktion des TMP erkennbar. Ab dem 01.10.2008 erfolgte eine Anhebung der Flussleistung auf ca. 20 l/(m<sup>2</sup>·h), die auch zu einer Erhöhung des TMP auf etwa 0,3 bar führte. In den darauffolgenden acht Monaten ist bei unverändertem Fluss ein nur minimal ansteigender TMP zu erkennen.

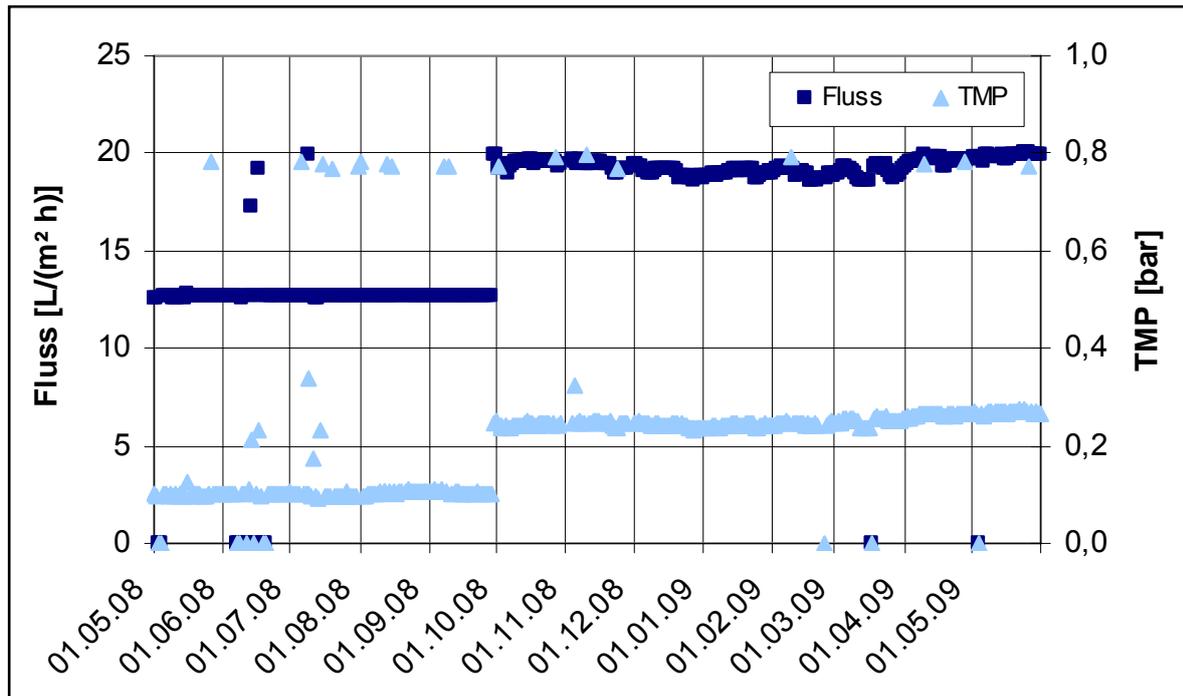


Abbildung 8-2: Betriebsdaten des MBR

### 8.1.1.2 Standardparameter

Die Abbildung 8-3 und Abbildung 8-4 zeigen die Reinigungsleistungen des MBR für die Parameter  $CSB_{nom}$  und  $TN_b$ . Die mittlere  $CSB$ -Elimination liegt bei ca. 96,8 %; die Elimination des  $TN_b$  bei 83,2 %. Die Auslegungsanforderung nach einem weitgehenden Abbau der organischen Kohlenstoffverbindungen und des Stickstoffs wird somit erreicht.

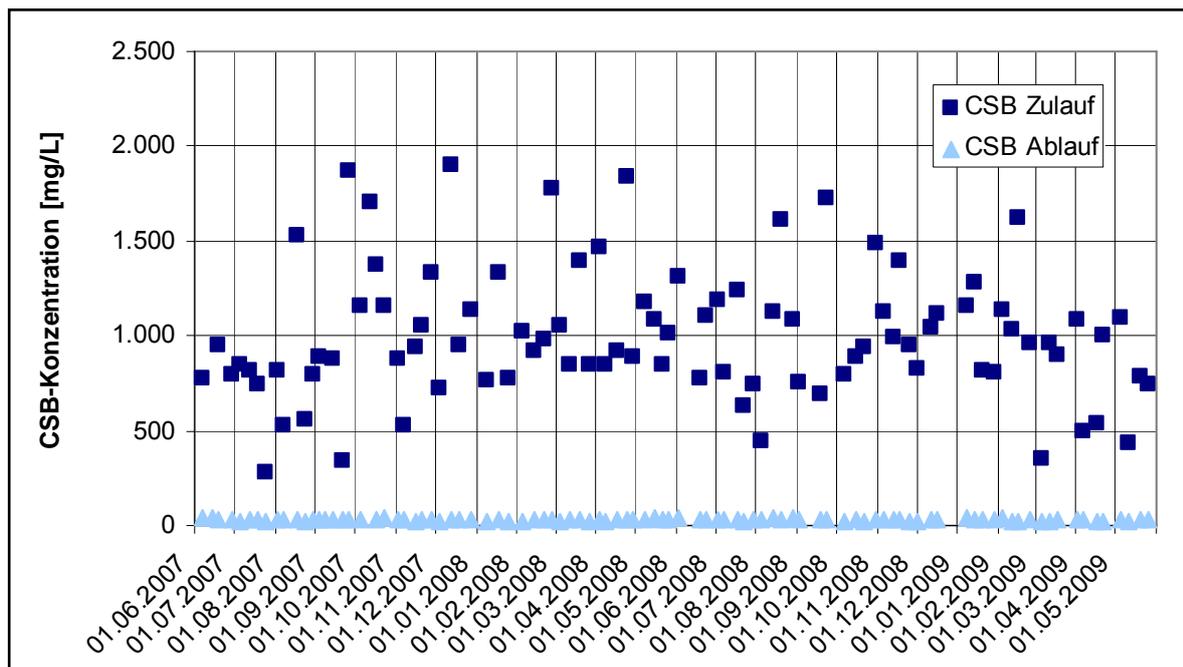
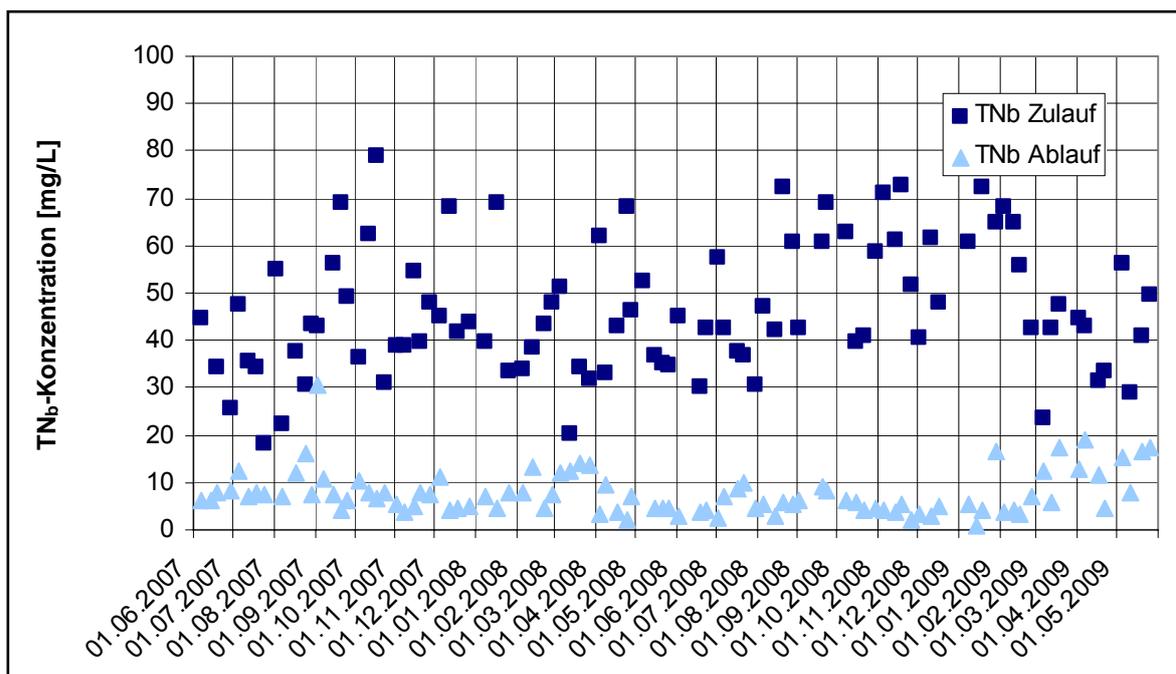


Abbildung 8-3: CSB Zu- und Ablaufkonzentrationen des MBR



**Abbildung 8-4: Gesamter gebundener Stickstoff (TN<sub>b</sub>); Zu- und Ablaufkonzentrationen des MBR**

Negative Auswirkungen des Krankenhausabwassers auf die Membranperformance konnten nicht beobachtet werden.

### 8.1.2 Nanofiltration und Umkehrosmose

Den Schwerpunkt der durchgeführten Untersuchungen bildete die Bestimmung des Rückhaltes hinsichtlich pharmazeutischer Spurenstoffe. Im Rahmen orientierender Versuche (vgl. Kapitel 7.1) wurde der erzielbare Fluss bei verschiedenen Ausbeuten (Ausbeute ist definiert als das Verhältnis: Volumenstrom Permeat/ Volumenstrom Zulauf) für eine Behandlung des MBR Filtrats mit NF und RO bestimmt, sowie eine großtechnische Machbarkeit wirtschaftlich beurteilt. Die Erhöhung der feedseitigen Aufkonzentrierung resultiert in einer Abnahme der Flussleistung bei sonst konstanten Betriebsbedingungen. In Tabelle 8-3 sind die ermittelten Flussleistungen in Abhängigkeit der Ausbeuten und des Membrantyps gegenübergestellt.

**Tabelle 8-3: Flussleistung von NF und RO bei verschiedenen Ausbeuten**

Ausbeute in %	Spezifischer Fluss in l/(m <sup>2</sup> ·h)	
	NF	RO
0	35,0	27,0
70	10,0	12,0
90	3,5	4,5

Der spezifische Fluss bei einer Ausbeute von 70 % beträgt bei der NF 10 l/(m<sup>2</sup>·h) und bei der RO 12 l/(m<sup>2</sup>·h). Eine weitere Erhöhung der Ausbeute von 70 auf 90 % geht mit Verlusten im spezifischen Fluss einher und führt zu einer Leistungsminderung von bis zu 65 % bei der NF bzw. 62,5 % bei der RO.

### 8.1.3 Aktivkohleadsorption

In orientierenden Laborversuchen wurde ein geeignetes Aktivkohleprodukt zur Eliminierung pharmazeutischer Spurenstoffe bestimmt. Hierfür wurde das Filtrat des MBR Waldbröl im Becherglasversuch mit gemahlener Aktivkohle versetzt. Die Kontaktzeit betrug 15 Minuten. Die Eliminationsleistung wurde anhand des Summenparameters DOC bestimmt. Zusätzlich wurden Adsorptionsisotherme für verschiedene Aktivkohletypen aufgenommen. Die eingesetzten Aktivkohleprodukte differierten hinsichtlich der Rohmaterialien und Jodzahlen. In Abbildung 8-5 sind die erzielten Reinigungsleistungen der verschiedenen Aktivkohlen gegenübergestellt. Die beste Eliminationsleistung konnte mit einem Steinkohleprodukt erzielt werden (AK II). Die Konzentration des DOC im Filtrat des MBR wurde dabei innerhalb von 15 Minuten um 80 % reduziert.

Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse erfolgte die Befüllung der halbtechnischen Aktivkohleadsorber über eine Höhe von drei Metern mit Aktivkohle.

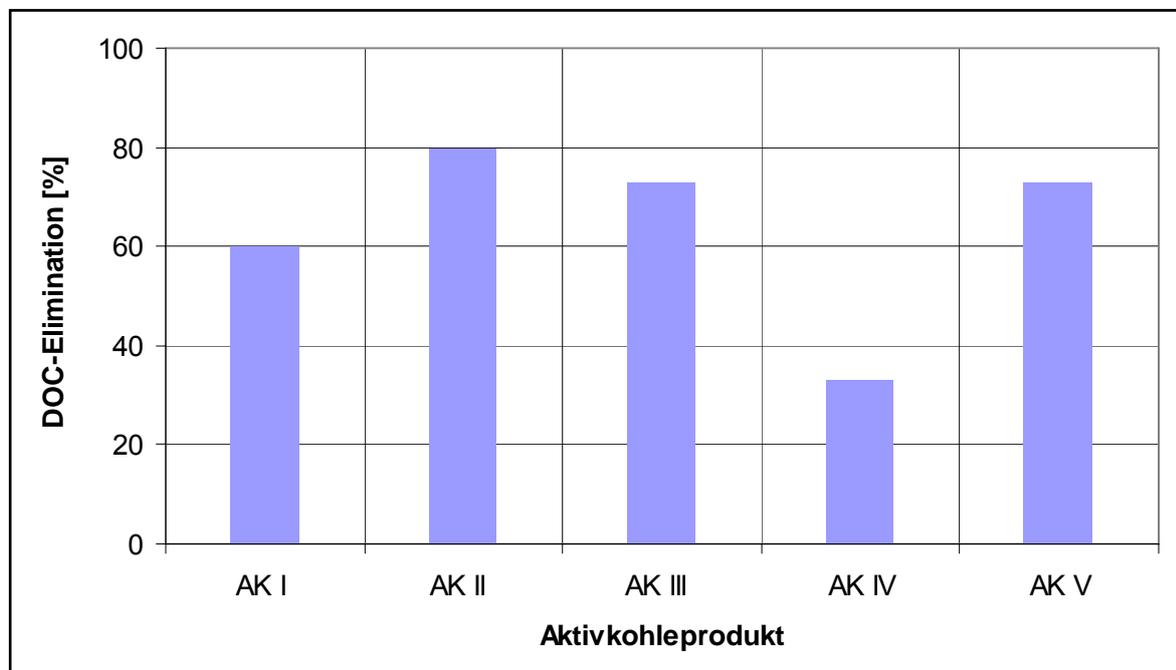
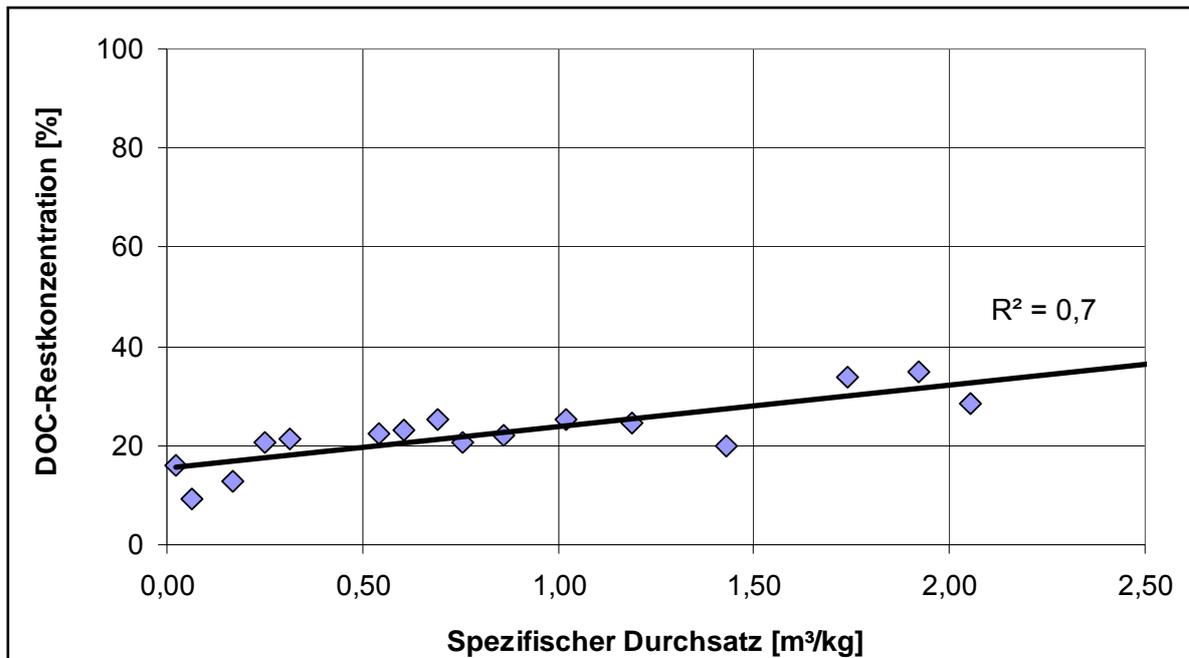


Abbildung 8-5: Becherglasversuche zur Auswahl eines Aktivkohleproduktes

Mit zunehmenden spezifischen Durchsatzes der Aktivkohlepilotanlage wurde eine Reduktion der Eliminationsleistung bezogen auf den DOC festgestellt (Abbildung 8-6). Der Anstieg der Regressionsgeraden verdeutlicht die ansteigende organische Belastung im Ablauf des Aktivkohleadsorbers aufgrund der zunehmenden Beladung der Aktivkohle mit organischen Spurenstoffen aus dem Filtrat des MBR Waldbröl.



**Abbildung 8-6: Entwicklung der DOC-Restkonzentration im AK-Filter in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes**

### 8.1.4 Ozonung

Zur Festlegung und Eingrenzung der einzusetzenden Ozonkonzentrationen und Kontaktzeiten wurden auf Basis von qualifizierten Stichproben und 4h- bzw. 8h-Mischproben aus dem Ablauf des MBR zunächst Vorversuche an einer Pilotanlage am Standort Waldbröl durchgeführt. Es wurden Ozondosen von 5 mg/l und 40 mg/l gewählt. Dies entsprach einer spezifischen Ozonzehrung von 0,49 mg O<sub>3</sub>/mg DOC bzw. 3,88 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Darüber hinaus wurden Kontaktzeiten von 5 bis 16 Minuten untersucht.

Basierend auf den Ergebnissen zur Elimination der pharmazeutischen Leitsubstanzen in den orientierenden Vorversuchen (vgl. Kap. 8.2.4.1) wurden für die Pilotanlage am Krankenhaus Waldbröl die in Tabelle 8-4 aufgeführten Versuchseinstellungen gewählt.

**Tabelle 8-4: Versuchseinstellungen für die Ozonungsversuche im Pilotmaßstab**

Lfd. Nr.	Ozonkonzentration [mg/l]	Spezifische Ozonzehrung [mg O <sub>3</sub> / mg DOC]	Kontaktzeit [min]
1	7,5	0,52	7,5
2	7,5	0,52	15
3	12,5	1,02	7,5
4	12,5	1,02	15
5	30	2,96	7,5
6	30	2,96	15

Für jede Versuchseinstellung wurden drei Messkampagnen an unterschiedlichen Wochentagen durchgeführt. Die Proben im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage wurden als 8h-Mischproben gezogen.

In Tabelle 8-5 sind für die Parameter DOC und AOX die mittleren Zulaufkonzentrationen zur Ozonungsanlage und die Elimination dargestellt. BAHR ET AL. [2007] führten Ozonungsversuche mit Klarwässern kommunaler Kläranlagen durch und konnten zeigen, dass der DOC bei einer Ausgangskonzentration von etwa 10 mg/l und einer maximalen spezifischen Ozonzehrung von 1,4 mg O<sub>3</sub>/mg DOC nur zu maximal 10 % eliminiert wird. BAHR ET AL. [2007] führen die geringe Abnahme des DOC auf unvollständige Oxidationsprozesse zurück, die zu keiner vollständigen Mineralisierung der Organik führen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch im vorliegenden Fall für Ozonkonzentrationen von 12,5 mg/l und 30 mg/l erzielt. Bei einer Ozondosis von 30 mg/l, welche einer spezifischen Ozonzehrung von 2,96 mg O<sub>3</sub>/mg DOC entsprach, lag die DOC-Elimination über 10 %. Die vergleichsweise hohe DOC-Elimination bei einer Ozondosis von 7,5 mg/l und einer Kontaktzeit von 7,5 Minuten ist wahrscheinlich auf die im Vergleich auffallend höhere Zulaufkonzentration zurückzuführen. Dies deutet darauf hin, dass in dieser Versuchsreihe der Anteil des mittels Ozonung zu mineralisierenden DOC höher war. Ursächlich hierfür könnten Rückstände von Biofilmen in der Ozonungsanlage zu Anfang der Versuchsreihen sein. Die Elimination des Summenparameters AOX lag zwischen 10 und 19 %. Ein wesentlicher Einfluss der Ozondosis auf die Eliminationseffizienz konnte nicht festgestellt werden.

**Tabelle 8-5: DOC und AOX**

Parameter Ozonkonzentration/ Kontaktzeit	DOC		AOX	
	Mittlere Zulauf- konzentration [mg/l]	Mittlere Elimination [%]	Mittlere Zulauf- konzentration [ng/l]	Mittlere Elimination [%]
7,5 mg O <sub>3</sub> /l 7,5 Minuten	14,6	<b>29,7</b>	1.254	<b>14,6</b>
7,5 mg O <sub>3</sub> /l 15 Minuten	n.b.*	<b>n.b.*</b>	1.138	<b>11,5</b>
12,5 mg O <sub>3</sub> /l 7,5 Minuten	7,63	<b>5,4</b>	801	<b>19,1</b>
12,5 mg O <sub>3</sub> /l 15 Minuten	6,53	<b>7,8</b>	472	<b>10,0</b>
30 mg O <sub>3</sub> /l 7,5 Minuten	7,16	<b>13,4</b>	310	<b>11,0</b>
30 mg O <sub>3</sub> /l 15 Minuten	9,31	<b>14,2</b>	566	<b>14,8</b>

\* nicht bestimmbar aufgrund stark fluktuierender Werte

## 8.2 Untersuchungen zu pharmazeutischen Spurenstoffen

### 8.2.1 Membranbioreaktor (MBR)

#### 8.2.1.1 Laborversuche zur biologischen Abbaubarkeit

Für die Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit des unbehandelten Krankenhausabwassers und der darin enthaltenen Pharmaka wurde der Zahn-Wellens-Test (ZWT; L 25, DEV) eingesetzt. Die biologische Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe wurde jeweils für den Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage, für den Belebtschlamm aus dem MBR und in einem abiotischen Ansatz (Ansatz ohne Belebtschlamm) untersucht. Standardmäßig erfolgt im ZWT zunächst die Messung des DOC zur Bestimmung der Gesamtelimination. Darüber hinaus wurden einzelne pharmazeutische Spurenstoffe, die im Zulauf nachgewiesen werden konnten, auf ihre Elimination und Abbaubarkeit innerhalb des über 28 Tage laufenden ZWT hin untersucht.

Die Ergebnisse des ZWT im Hinblick auf die DOC-Elimination sind in Abbildung 8-7 dargestellt. Da die maximale DOC-Elimination in allen Testansätzen schon nach spätestens vier Tagen erreicht war, sind die Ergebnisse zum DOC nur bis zum siebten Tag aufgetragen.

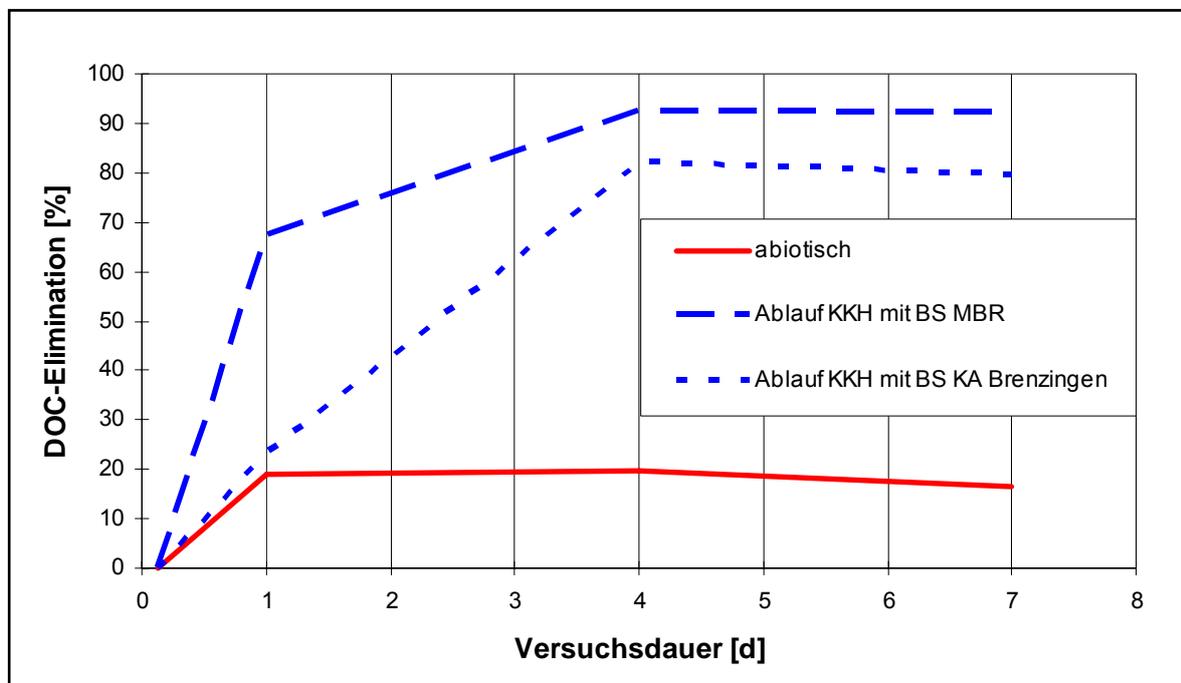


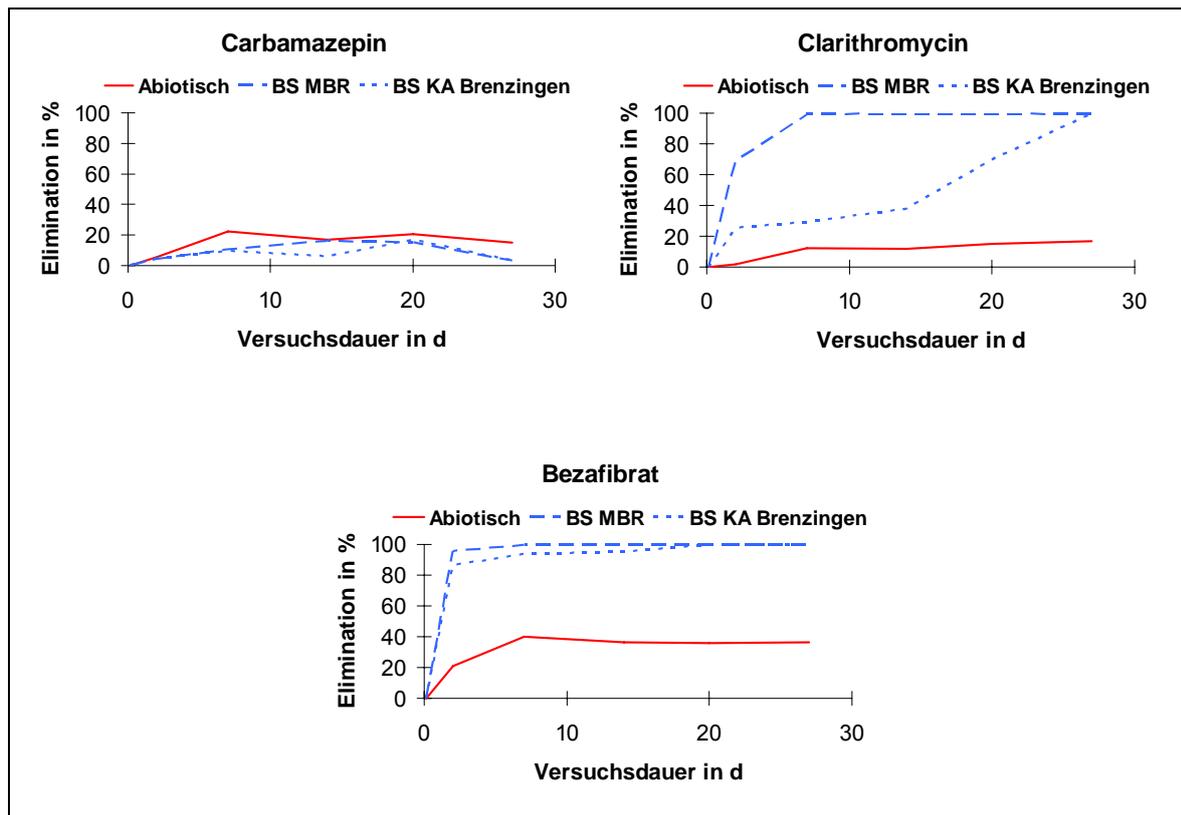
Abbildung 8-7: DOC-Elimination im Zahn-Wellens-Test

Der abiotische Abbau lag bei maximal 20 %. In den ersten vier Tagen wurden im Ansatz mit Belebtschlamm aus dem MBR über 90 % des DOC eliminiert. Die DOC-Elimination im Ansatz mit Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage war mit 80 % etwas niedriger. Dies entspricht in beiden Fällen auch der maximalen Abbaurate. In Untersuchungen von GARTISER ET AL. [1996] wurden für Textilabwässer und kommunale Abwässer nach sieben Tagen Gesamt-CSB-Eliminationen von 71 % bzw. 95 % ermittelt. Die Elimination der im Krankenhausabwasser vorhandenen Kohlenstoffverbindungen liegt somit in einer vergleichbaren Größenordnung. Mit dem kommunalen Klärschlamm wurde eine etwas schlechtere Elimination erzielt, allerdings wurde schon am ersten Tag, unabhängig vom eingesetzten Schlamm, eine deutliche Abnahme des DOC – durch Adsorption am Belebtschlamm oder durch biochemischen Abbau - festgestellt. Unter Betrachtung des weiteren Abbauverhaltens ist dies ein Hinweis dafür, dass auch der Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage gut an die Zusammensetzung des Krankenhausabwassers adaptiert war und bestätigt nochmals, dass das hier untersuchte Krankenhausabwasser weitestgehend mit kommunalem Abwasser vergleichbar war.

In Abbildung 8-8 sind die im ZWT bestimmten Eliminationen für Carbamazepin, Bezafibrat und Clarithromycin mit dem unbehandelten Krankenhausabwasser dargestellt. Die Ergebnisse sind jeweils für die Ansätze mit den beiden Belebtschlammarten und für den abiotischen Ansatz vergleichend aufgetragen. Carbamazepin ist biologisch nahezu nicht abbaubar. Die maximalen Abbauraten erreichten innerhalb der 28 Tage sowohl in dem Ansatz mit Belebtschlamm aus dem MBR als auch im Ansatz mit Belebtschlamm aus der Kläranlage Brenzingen knapp 20 % und bewegten sich damit erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung wie die Elimination im abiotischen Ansatz.

Bezafibrat wurde im ZWT gut eliminiert. Schon nach zwei Tagen wurde die Substanz zu beinahe 100 % eliminiert. Die Eliminationsleistungen sind für die beiden Belebtschlammarten vergleichbar; abiotisch wurde Bezafibrat im Testmedium „Krankenhausabwasser“ zu 30 bis 40 % eliminiert. Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen von JOSS ET AL. [2006], bei denen Bezafibrat nur eine mittelmäßige biologische Abbaubarkeit zeigte und hinsichtlich der Abbauleistung keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Belebtschlamm aus einer MBR-Anlage und einer konventionellen Anlage beobachtet werden konnten. Clarithromycin gehört nach JOSS ET AL. [2006] ebenfalls in die Gruppe der mittelmäßig abbaubaren Pharmaka, wobei Belebtschlamm aus einer kommunalen MBR-Anlage in diesen Untersuchungen eine geringfügig bessere Abbauleistung zeigte als belebter Schlamm aus konventionellen Anlagen. Ähnliches wurde auch in dem hier durchgeführten ZWT festgestellt (vgl. Abbildung 8-8): Die Eliminationsleistung beider Schlämme lag nach 28 Tagen bei über 90 %, allerdings wird das Antibiotikum im Ansatz mit Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage deutlich langsamer eliminiert als durch den Belebtschlamm aus dem MBR. Die

abiotische Elimination lag bei etwa 15 %. Untersuchungen von ALEXY ET AL. [2004] zeigten im Closed Bottle Test keine biologische Abbaubarkeit von Clarithromycin innerhalb von 28 Tagen; allerdings lagen die eingesetzten Antibiotikakonzentrationen im mg/l-Bereich, während die Ausgangskonzentration im vorliegend Fall des Abwassers vom KKH Waldbröl nur im zweistelligen µg/l-Bereich lag. Nach JOSS ET AL. [2006] gehört Clarithromycin zur Gruppe der Pharmazeutika, die teilweise biologisch abgebaut werden.



**Abbildung 8-8: Elimination ausgewählter Pharmaka im Zahn-Wellens-Test**

Der biologische Abbau hängt von folgenden Einflussfaktoren ab:

- Qualitative Zusammensetzung der aktiven Belebtschlamm biomasse,
- Anteil der aktiven Biomasse an der Trockensubstanz und
- Flockenmorphologie.

Nach GARTISER ET AL. [1994] werden die Versuchsergebnisse im ZWT maßgeblich durch die Adaption des eingesetzten Belebtschlammes an die Abwasserprobe beeinflusst. Wie in Kapitel 6.3 bereits dargestellt, ist die Konzentration an Clarithromycin im Krankenhausabwasser um den Faktor 150 höher als im Zulauf der Kläranlage Brenzingen und 94 % der gesamten Fracht an Clarithromycin im kommunalen Abwasser stammen aus dem Krankenhaus. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse lassen die Ergebnisse des Abbauversuchs darauf schließen, dass die Bakterien aus dem Belebtschlamm der kommunalen Anlage schlechter an die sehr hohen Clarithromycin-Konzentrationen im Krankenhausabwasser angepasst sind als die Belebtschlamm Bakterien aus dem MBR. Darüber hinaus könnte eine höhere Diversität der Bakterienpopulation im Belebtschlamm des MBR aufgrund des höheren Schlammalters oder die geringere Flockengröße eine Rolle spielen.

Hinsichtlich der Elimination des DOC ist das Krankenhausabwasser weitestgehend mit kommunalem Abwasser vergleichbar. Eine DOC-Elimination von 80 bis über 90 % spricht grundsätzlich für eine gute biologische Abbaubarkeit. Bei der Betrachtung des Eliminationsverhaltens der pharmazeutischen Einzelsubstanzen zeigt sich jedoch ein weniger einheitliches Bild. Die Abbaubarkeit der Einzelstoffe ist zum einen von stoffspezifischen Eigenschaften abhängig, zum anderen aber auch von Art und Zusammensetzung der eingesetzten Belebtschlämme.

### 8.2.1.2 Untersuchungen am großtechnischen MBR

In Tabelle 8-6 sind die mittleren Konzentrationen angegeben als Median im Zu- und Ablauf des MBR einander gegenübergestellt. Darüber hinaus ist der Anteil der Proben angegeben, bei dem die Konzentration von 100 ng/l für pharmazeutische Spurenstoffe und 1000 ng/l für Röntgenkontrastmittel überschritten wurde. Bei den genannten Werten handelt es sich um Zielwerte aus dem Memorandum 2008 der Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR). Obwohl berücksichtigt werden muss, dass sich die genannten Zielwerte auf Gewässer beziehen, die der Trinkwasserversorgung dienen, und nicht auf gereinigte Abwässer, fanden die genannten Leitwerte als eines von mehreren Kriterien im Rahmen des Projektes Anwendung und wurden im Sinne erster Richtwerte für die Bewertung und Auslegung der verschiedenen Verfahrensstufen herangezogen.

**Tabelle 8-6: Qualität Ablauf Krankenhaus/Zulauf MBR und Ablauf MBR**

Arzneimittel	Zulauf MBR			Ablauf MBR		
	N	Median [ng/l]	Anteil Proben [%] mit Konzentration > 100 ng/l	N	Median [ng/l]	Anteil Proben [%] mit Konzentration > 100 ng/l
Bisoprolol	34	11.070	100	27	216	74
Bezafibrat	34	1.139	68	27	10 <sup>2</sup>	15
Carbamazepin	34	828	100	27	1.488	100
Clarithromycin	34	13.660	100	27	108	56
Diclofenac	34	3.845	100	27	3.246	100
Ibuprofen	34	8.976	100	27	75	41
Telmisartan	34	160	68	27	202	67
Tramadol	34	996	97	27	230	81
Metronidazol	34	852	74	27	10 <sup>2</sup>	31
Moxifloxacin	29	12.440	100	24	2.590	100
Ciprofloxacin	29	17.696	100	24	3.215	100
RKM	N	Median [ng/l]	Anteil Proben [%] mit Konzentration > 1.000 ng/l	N	Median [ng/l]	Anteil Proben [%] mit Konzentration > 1.000 ng/l
Amidotrizoesäure <sup>1</sup>	32	209	19	23	392	17
Iopamidol	32	77.385	100	23	65.621	100

<sup>1</sup>Leitwert wurde vielfach schon im unbehandelten Krankenhausabwasser unterschritten; <sup>2</sup> LOQ: Limit of Quantification

Der Anteil der Proben, die eine Konzentration von 100 ng/l pro Einzelstoff überschreiten, ist im Ablauf des MBR deutlich geringer als im Zulauf. Vergleichsweise hohe Konzentrationen finden sich noch für Carbamazepin, Diclofenac und die Antibiotikagruppe der Fluorchinolone (Moxifloxacin und Ciprofloxacin).

Um die Leistungsfähigkeit des MBR unabhängig von den Ausgangskonzentrationen der Einzelstoffe im Krankenhausabwasser bewerten zu können, wurden die jeweiligen Eliminationen bestimmt (vgl. Tabelle 8-7). Die Elimination von Arzneimitteln erfolgt im MBR vor allem durch biologischen Abbau und Adsorption an den Belebtschlamm. Zur Ermittlung der Elimination wurden deshalb im Versuchszeitraum zwei Wochengangsbeprobungen durchgeführt. Am Zulauf und Ablauf des MBR wurden durchflussproportionale, 24h-Mischproben entnommen. Um der hydraulischen Aufenthaltszeit im Reaktor Rechnung zu tragen; d. h. zeitkorrespondierendes Probenmaterial untersuchen zu können, wurden die Proben mit einem zeitlichen Versatz von 24 Stunden gezogen.

**Tabelle 8-7: Mittlere Elimination der Leitsubstanzen im MBR (zwei Wochen-gangsbeprobungen)**

Arzneimittel	N	Elimination [%]	Arzneimittel	N	Elimination [%]
Amidotrizoe-säure	15	Keine Elimination	Ibuprofen	15	99
Bisoprolol	15	96	Iopamidol	15	Keine Elimination
Bezafibrat	7	99	Metronidazol	7	78
Carbamazepin	15	Rückbildung	Moxicfloxacin	15	80
Clarithromycin	15	99	Telmisartan	12	61
Ciprofloxacin	15	81	Tramadol	15	79
Diclofenac	15	17			

Ibuprofen, Bezafibrat, Bisoprolol und Clarithromycin wurden im Mittel zu über 90 % im MBR eliminiert. Die Eliminationen von Telmisartan, Tramadol, Metronidazol, Moxifloxacin und Ciprofloxacin liegen zwischen 60 und 80 %. Diclofenac wurde dagegen im MBR kaum eliminiert, und für Carbamazepin wurden im Ablauf des MBR teilweise höhere Konzentrationen festgestellt als im Zulauf, so dass sich rein rechnerisch eine negative Elimination ergibt. Auf eine mögliche Rückbildung des Carbamazepins aus den im zulaufenden Abwasser vorliegenden, durch Metabolisierung bei der Therapie am Menschen entstandenen Konjugaten wurde bereits in Kapitel 5.4.2.6 eingegangen. Für die im Krankenhaus überwiegend verabreichten Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure ließen sich keine Eliminationen im MBR feststellen.

Die im Rahmen des Projektes ermittelten Eliminationen entsprechen überwiegend den in der Literatur genannten Werten für Membranbioreaktoren [JOSS ET AL. 2006; TERNES 1998]. Für Diclofenac werden teilweise höhere Eliminationen genannt [TERNES 1998]. Die im vorliegenden Vorhaben ermittelten Werte sind mit den von JOSS ET AL. [2006] ermittelten Werten vergleichbar. Die Elimination von Bezafibrat lag in den vorliegenden Untersuchungen im Mittel bei nahezu 100 %; nach JOSS ET AL. [2006] ist Bezafibrat nur mäßig biologisch abbaubar; TERNES [1998] ermittelte für Bezafibrat eine Elimination von über 80 %. Die bereits im ZWT ermittelten hohen Eliminationsraten für das Antibiotikum Clarithromycin konnten auch bei den Untersuchungen am großtechnischen MBR bestätigt werden.

Für die im MBR schlecht eliminierbaren Substanzen Carbamazepin und Diclofenac wurde die Wirksamkeit einer simultanen Aktivkohlezugabe in orientierenden Laborversuchen bestimmt. Hierbei wurde unbehandeltes Krankenhausabwasser mit Belebtschlamm aus

dem MBR, welcher zuvor mit Trinkwasser gewaschen wurde, versetzt und unter Rühren mit sowohl 50 als auch 200 mg/l Aktivkohle versetzt. Zum Zeitpunkt 0 und nach einer Kontaktzeit von 24 Stunden wurden die entsprechenden Leitsubstanzen in den Versuchsansätzen quantitativ bestimmt. Bei Carbamazepin zeigte sich im Ansatz mit Belebtschlamm ohne Aktivkohle eine Elimination von 30 %, nach Zugabe von 50 mg/l Aktivkohle wurden etwa 60 % eliminiert und bei einer Aktivkohlezugabe von 200 mg/l wurden knapp 90 % eliminiert. Für Diclofenac zeigte sich im Laborversuch bei Zugabe von Belebtschlamm ohne Aktivkohle eine Elimination von 45 %, bei gleichzeitiger Zugabe von 50 mg/l Aktivkohle war eine Elimination von 85 % feststellbar und bei 200 mg/l Aktivkohle lag die Elimination bei 99 %. Die Laborversuche weisen darauf hin, dass für die im MBR schlecht eliminierbaren Stoffe Diclofenac und Carbamazepin durch eine simultane Zugabe von 200 mg/l Aktivkohle die Elimination im MBR deutlich erhöht werden konnte. Mit einer nachgeschalteten Aktivkohlefiltration, wie in Kapitel 7.2 beschrieben, konnten jedoch noch deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Eine simultane Aktivkohledosierung in den Membranbioreaktor scheidet im vorliegenden Fall zudem aus Kostengründen aus, da die Aktivkohle unter diesen Versuchsbedingungen nicht regenerierbar ist und zusammen mit dem Überschussschlamm zu entsorgen ist. Dagegen ist bei einer nachgeschalteten Aktivkohlefiltration unter Verwendung von granulierter Aktivkohle eine Regenerierung und somit Mehrfachverwendung möglich.

### 8.2.1.3 Detailuntersuchungen im Klärschlamm

Obwohl kommunale Kläranlagen derzeit nicht für eine möglichst vollständige Elimination der Pharmaka und Diagnostika ausgelegt sind, findet dennoch teilweise eine Elimination statt, die sich auf zwei unterschiedliche Eliminationsmechanismen zurückführen lässt. Zum einen werden die Stoffe biologisch vollständig ab- oder aber nur umgebaut (metabolisiert), zum anderen findet aufgrund der großen Oberfläche und der Adsorptionseigenschaften des Belebtschlammes trotz der hohen Polarität der Moleküle der Leitsubstanzen und der damit verknüpften guten Wasserlöslichkeit eine Adsorption an die Belebtschlammflocke statt. Dieser Adsorptionsvorgang ist zwar von seiner Effizienz her nicht mit der Elimination lipophiler Schadstoffe zu vergleichen, der den Belebtschlamm zu einer Schadstoffsенke z.B. für PAKs, PCBs oder die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDDs/DFs) werden lässt, trotzdem werden aufgrund der dargebotenen großen Oberfläche Pharmaka und Diagnostika angelagert und mit dem Überschussschlamm aus dem Abwasserreinigungsprozess ausgeschleust. Unter Berücksichtigung dieses Effektes bestand ein besonderes Interesse daran, diese Eliminationseffizienz quantitativ zu erfassen. Die Konzentrationen der als Leitverbindungen ausgewählten Stoffe in den Schlämmen des MBR des Krankenhauses als auch der kommunalen Kläranlage Brenzingen wurden ermittelt, um Aussagen zum Eliminationsverhalten dieser Stoffe während des MBR-Prozesses zu erhalten und diese mit konventionellen Verfahren vergleichen zu können. Nur mit dieser Vorgehensweise lassen sich Bilanzierungen ausgewählter Mikroschadstoffe (Leitsubstanzen) in beiden Verfahren – MBR und konventionelle Behandlung - durchführen. Da nur für einige der im Schlamm zu erfassenden Leitverbindungen in der Literatur auch Verfahren zur Extraktion, zum clean-up und zum Nachweis beschrieben sind SCHRÖDER ET AL. [2009], waren diese Verfahren überwiegend neu zu entwickeln und zu validieren. Trotz der dabei auftretenden nicht unerheblichen Probleme – möglichst vollständige Extraktion, angepasstes clean-up und Bestimmung mittels LC/MS trotz verbliebener Schlammmatrix in biologischen Klärschlämmen Mikroschadstoffe möglichst vollständig und reproduzierbar zu bestimmen - liegen nunmehr erstmal belastbare Daten zu Gehalten dieser Stoffe in Klärschlämmen aus der MBR-Behandlung von Krankenhausabwässern und konventioneller Behandlung vor.

Die Daten in Tabelle 8-8 belegen, dass die ausgewählten Leitsubstanzen überwiegend nur in sehr geringen Mengen am Schlamm adsorbiert werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Belebtschlämme vor ihrer Gefriertrocknung nicht gewaschen, sondern nur durch Zentrifugation entwässert wurden. Es ist daher davon auszugehen, dass noch ein Teil der Leitsubstanzen im Zwischenraumwasser gelöst war, jedoch nicht am Schlamm adsorbiert war, und bei der Bestimmung nach Gefriertrocknung miterfasst wurde. Auffallend sind die im Vergleich zum Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage

Brenzingen hohen Konzentrationen an Ciprofloxacin und Moxifloxacin im Belebtschlamm des MBR. Beide Antibiotika gehören zur Gruppe der Fluorchinolone. GOLET ET AL. [2003] untersuchten das Verhalten von Fluorchinolonen in der mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung und konnten zeigen, dass die Elimination dieser Stoffgruppe in erster Linie auf einer Sorption an den Belebtschlamm beruht.

**Tabelle 8-8: Konzentrationsbereiche von den als Leitsubstanzen ausgewählten Pharmaka und Diagnostika in Klärschlämmen aus konventioneller und weitergehender biologischer Abwasserbehandlung**

Pharmaka/ Diagnostika	Konz.-bereiche <sub>[gemessen]</sub> [mg/kg TS]		Konz.-bereiche <sub>[Literatur]</sub> [mg/kg TS]		Literatur
	Schlamm aus konv. Behandlung	Schlamm aus MBR- Behandlung	Schlamm aus konv. Behandlung	Schlamm aus MBR- Behandlung	
Bezafibrat	0,02-0,04	< LOD	./.	./.	./.
Bisoprolol	0,03-0,08	0,05-0,11	./.	./.	./.
Carbamazepin	0,01-0,06	0,02-0,14	0,05-0,3	./.	WU ET AL., CARBALLA ET AL., KINNEY ET AL.
Ciprofloxacin	0,04-0,10	0,78-4,05	0,1-0,8	./.	WU ET AL., LINDBERG ET AL., LINDBERG ET AL., GOLET ET AL., JONES-LEPP ET AL., JONES ET AL.
Clarithromycin	0,01-0,04	0,03-0,16	0,003-0,063	./.	WU ET AL., JONES ET AL., GÖBEL ET AL. LÖFFLER ET AL.
Diclofenac	0,02-0,18	0,04-0,29	0,2-0,4	0,13-0,4	CARBALLA ET AL., KIMURA ET AL., TERNES ET AL.
Ibuprofen	0,01-0,06	0,01-0,04	0,2-0,5	0,3	CARBALLA ET AL., KIMURA ET AL.
Metronidazol	< BG <sup>1</sup>	< BG <sup>1</sup>	./.	./.	./.
Moxifloxacin	0,04-0,11	1,44-3,19	./.	./.	./.
Telmisartan	0,14-0,24	0,14-0,27	./.	./.	./.
Tramadol	0,01-0,06	0,02-0,08	./.	./.	./.

<sup>1</sup> BG: Bestimmungsgrenze

### 8.2.2 Nanofiltration/ Umkehrosmose

Im Folgenden werden wesentliche Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Eliminationsleistung der Verfahren Nanofiltration und Umkehrosmose zusammengefasst. Eine detaillierte Darstellung findet sich in BEIER ET AL. [2009].

In Tabelle 8-9 ist der Rückhalt von pharmazeutischen Spurenstoffen bei der Anwendung von NF und RO bei den Permeatausbeuten von 70 bzw. 90 % dargestellt. Bei der Bewertung der beobachteten Stoffrückhalte ist zu berücksichtigen, dass die Beschickung der weitergehenden Membranverfahren (NF/RO) mit einer Stichprobe des MBR-Filtrats erfolgte. Im Zulauf zur NF/RO lagen daher die Konzentrationen einiger Substanzen unterhalb der analytischen Nachweisgrenze. Der Stoffrückhalt ist im Wesentlichen von der Trenngrenze (Molecular Weight Cut Off; MWCO) der eingesetzten Membranen abhängig. Die nominalen Trenngrenzen der NF liegen zwischen 300 bis 400 g/mol und die der RO zwischen 100 und 150 g/mol. Die ausgewählten pharmazeutischen Leitsubstanzen weisen mit Ausnahme von Metronidazol (MW 171,15 g/mol) ein Molekulargewicht von größer 200 g/mol auf und werden damit sowohl mittels NF als auch mittels RO gut eliminiert. Allerdings ließen sich nur mittels RO für alle im Zulauf detektierten Leitsubstanzen Eliminationsraten von über 90 % sicher einhalten.

**Tabelle 8-9: Eliminationsleistung von NF und RO unter Berücksichtigung der Molaren Masse der untersuchten Pharmaka**

Arzneimittel	Nanofiltration Permeatausbeute		Umkehrosmose Permeatausbeute		Molare Masse [g/mol]
	70%	90%	70%	90%	
	Elimination in %				
Bezafibrat	*)	*)	100	100	361,818
Bisoprolol	91	91	99	99	325,440
Carbamazepin	89	81	100	100	236,269
Clarithromycin	*)	*)	*)	*)	747,953
Ciprofloxacin	97	98	98	100	331,346
Diclofenac	100	100	100	100	296,148
Ibuprofen	86	86	91	96	206,280
Metronidazol	*)	*)	*)	*)	171,150
Moxifloxacin	98	98	97	100	401,431
Telmisartan	96	96	99	99	514.617
Tramadol	100	99	99	99	263,400

\*) Zulaufkonzentration < Bestimmungsgrenze

### 8.2.3 Aktivkohleadsorption

Zur Eliminierung von pharmazeutischen Spurenstoffen im MBR-Filtrat wurden Aktivkohleadsorber mit granulierter Steinkohle eingesetzt. Im wöchentlichen Abstand wurden Proben im Zulauf und im Ablauf der Aktivkohlefilter genommen. Die Analyse des Probenmaterials basierte dabei auf 24h-Mischproben, die mengenproportional gezogen wurden. Die Restkonzentration an pharmazeutischen Spurenstoffen im Ablauf der Aktivkohlefilter ist nachfolgend in Abhängigkeit des spezifischen Durchsatzes dargestellt.

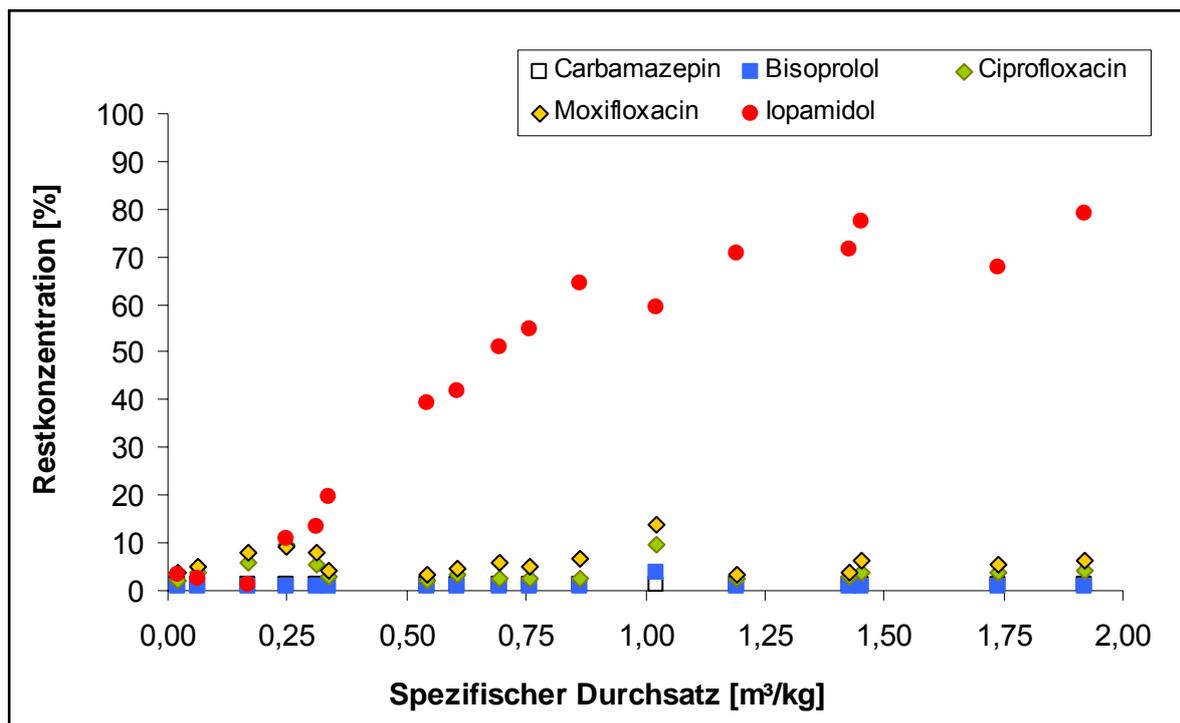


Abbildung 8-9: Reinigungsleistung des Aktivkohleadasorbers

Für einen Großteil der Leitsubstanzen lag die Restkonzentration bis zum Ende des Betrachtungszeitraums im Mittel bei unter 10 %, was einer Elimination von über 90 % entspricht. Für die Antibiotikagruppe der Floxacine zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Elimination von der jeweiligen Zulaufkonzentration. Bei hohen Zulaufkonzentrationen wurden Moxifloxacin und Ciprofloxacin zu weniger als 90 % eliminiert. Dies ist wahrscheinlich in der Ausschöpfung der Beladungskapazität der Aktivkohle vor dem Hintergrund der gewählten Kontaktzeit von 18 Minuten bei einer Filterhöhe von drei Metern begründet. Die Stoffgruppe der Röntgenkontrastmittel wurde zwar zu Beginn der Untersuchungen um über 90 % an der Aktivkohle adsorbiert (Restkonzentration < 10 %), jedoch zeigte sich nach einem spezifischen Durchsatz von 0,4 m³/kg (entspricht im vorliegenden Fall eine Laufzeit von etwa drei Wochen) ein deutlicher Stoffdurchbruch.

Die Ergebnisse zur Elimination der Leitsubstanzen mittels Aktivkohleadsorption bestätigen die bereits zuvor beobachtete schlechte Adsorptionseffizienz der verschiedenen Röntgenkontrastmittel durch Belebtschlamm, denn beide Verfahren ähneln sich in Bezug auf den Adsorptionsmechanismus, der auf hydrophoben Wechselwirkungen basiert. Die außerordentlich polaren Röntgenkontrastmittel - von den Herstellern auf eine schnelle renale Elimination konzipierte Verbindungen, nachdem eine Applikation am Menschen stattgefunden hat - sind auch mittels Aktivkohle relativ schlecht und nur unter hohen Materialkosten eliminierbar. Dabei konkurrieren im Abwasser gelöste, natürliche organische Kohlenstoffverbindungen mit den RKM um Adsorptionsplätze auf der Aktivkohle. Eine Verdrängungschromatographie in den zur Elimination eingesetzten Aktivkohlefiltern durch besser adsorbierbare, d.h. lipophilere Abwasserinhaltsstoffe, ist vorprogrammiert. Das bedeutet, dass die Aktivkohlefilter unter RKM-Belastung nur kurze Durchbruchzeiten aufweisen.

Während die Eliminierung von RKM schon nach einer Laufzeit von drei Wochen maßgeblich erlöscht, ist für alle anderen Leitsubstanzen auch nach einer Laufzeit von vier Monaten noch kein Durchbruch zu verzeichnen, jedoch liegen insbesondere die Floxacine im Ablauf des Aktivkohleadsorbers teilweise über dem Leitwert von 100 ng/l. Dies ist auf die hohen Konzentrationen dieser Substanzen im Zulauf zu den Aktivkohlefiltern zurückzuführen (maximale Zulaufkonzentration an Ciprofloxacin 6.209 ng/l und Moxifloxacin 1.383 ng/l).

## 8.2.4 Ozonung

### 8.2.4.1 Orientierende Vorversuche

Zur Festlegung und Eingrenzung der einzusetzenden Ozonkonzentrationen und Kontaktzeiten wurden orientierende Vorversuche durchgeführt (vgl. Kapitel 8.1.4). Im Rahmen der Versuche zeigte sich, dass bereits ab einer Ozondosis von 5 mg/l viele der untersuchte pharmazeutischen Leitsubstanzen zu deutlich über 80 % eliminiert wurden. Als schwer bis gar nicht eliminierbar erwiesen sich die Röntgenkontrastmittel. Im Rahmen der orientierenden Voruntersuchungen zeigte sich kein wesentlicher Einfluss der Kontaktzeit auf die Höhe der Elimination. In Tabelle 8-10 sind die Ergebnisse für eine Ozonkonzentration von 5 mg/l und 7,5 mg/l bei einer Kontaktzeit von 8 Minuten vergleichend gegenüber gestellt. Insbesondere der  $\beta$ -Blocker Bisoprolol und das Röntgenkontrastmittel Iopamidol wurden bei einer Ozonkonzentration von 7,5 mg/l deutlich besser eliminiert als bei einer Ozonkonzentration von 5 mg/l. Die etwas schlechtere Elimination der Antibiotika Ciprofloxacin und Moxifloxacin ist wahrscheinlich auf ihren etwa doppelt so hohen Zulaufkonzentrationen im Vorversuch mit 7,5 mg/l Ozon verglichen mit dem Vorversuch mit 5 mg/l Ozon zurückzuführen.

Tabelle 8-10: Ergebnisse aus den orientierenden Vorversuchen zur Ozonung

Arzneimittel/ RKM	5 mg O <sub>3</sub> /l, 8 Minuten Spez. Ozonzehrung: 0,49 mg O <sub>3</sub> /mg DOC			7,5 mg O <sub>3</sub> /l, 8 Minuten Spez. Ozonzehrung: 0,52 mg O <sub>3</sub> /mg DOC		
	N	Zulauf Median [ng/l]	Mittlere Elimination* [%]	N	Zulauf Median [ng/l]	Mittlere Elimination* [%]
Bisoprolol	4	256	70,3	3	656	83,9
Bezafibrat	4	< LOQ <sup>2</sup>	-	3	< LOQ <sup>2</sup>	-
Carbamazepin	4	2361	96,3	3	1557	97,5
Clarithromycin	4	< LOQ <sup>2</sup>	-	3	141	78,7 <sup>1</sup>
Diclofenac	4	3063	99,3	3	3863	96,8
Ibuprofen	4	125	84,0 <sup>1</sup>	3	95	64,2 <sup>1</sup>
Telmisartan	4	< LOQ <sup>2</sup>	-	3	97	68,0 <sup>1</sup>
Tramadol	4	487	89,6	3	745	90,2
Metronidazol	4	< LOQ <sup>2</sup>	-	3	472	60,7
Moxifloxacin	4	2342	99,1	3	4772	89,4
Ciprofloxacin	4	2336	98,4	3	5085	86,4
Amidotrizoe- säure <sup>2</sup>	4	420	- 9,4	3	731	-12,1
Iopamidol	4	7815	0,7	3	170.981	39,8

<sup>1</sup> Zulaufkonzentration in Relation zur Bestimmungsgrenze zu gering, um höhere Elimination zu erzielen

<sup>2</sup> Lowest Quantification Limit

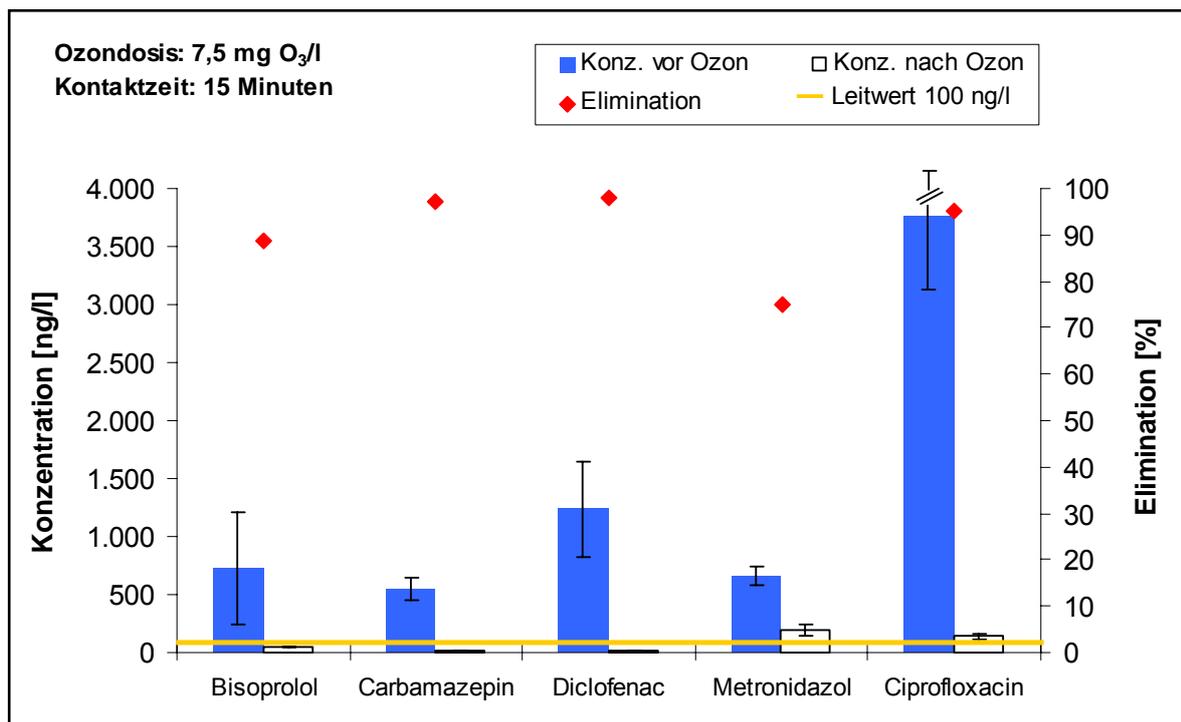
\* Elimination bei Werten < LOQ unter Verwendung des LOQ berechnet

Das Ozonmolekül ist ein sehr reaktionsfähiges Molekül, welches anorganische und organische Verbindungen zu oxidieren vermag. Diese Eigenschaft hat dazu geführt, dass Ozon u.a. auch in der Behandlung von Abwässern zur Erzielung besserer Reinigungsergebnisse zum Einsatz kommt. Damit lassen sich mehr oder minder gezielt, je nach Vorreinigungsgrad des Abwassers, die Inhaltsstoffe teiloxidiert oder sogar mineralisiert, d.h. überführt in oxidierte Verbindungen bzw. anorganische Produkte wie Kohlendioxid, Wasser und Mineralsäuren aus dem Abwasser eliminieren. Bevorzugt greift dabei das Ozonmolekül in den zu oxidierenden Molekülen an Orten mit hoher Elektronendichte an. Dies sind i.d.R. die Doppel- und Dreifachbindungen in ungesättigten chemischen Verbindungen. Dabei kommt es zu einer Ozonolyse, d.h., die Bindung wird unter Bildung von Hydroxy-, Carbonyl- oder Carboxylverbindungen gespalten. Der bevorzugte Angriff an elektronenreicher Stelle im Molekül macht das Oxidationsmittel Ozon zu einem im Vergleich mit Hydroxylradikalen sehr viel selektiveren Agens, was sich in der gesteigerten Selektivität der ablaufenden Reaktion und in der verminderten Menge der umgesetzten Stoffe niederschlägt. Entsprechend geringer ist das Potential von Ozon zur Oxidation von

organischen Verbindungen im Vergleich mit den Hydroxylradikalen, so dass aliphatische und alicyclische Stoffe (gesättigte langkettige und cyclische Verbindungen, die keine Doppelbindungen enthalten) primär nicht durch das Ozonmolekül, sondern nur von den aus Ozon durch Nebenreaktionen entstehenden Hydroxylradikalen angegriffen werden. Darüber hinaus ist das Ozonmolekül sterisch anspruchsvoller als ein Hydroxylradikal, was sich eindrucksvoll am Beispiel der RKM widerspiegelt. RKM besitzen zwar einen aromatischen Ring als zentrales Strukturelement, der vergleichsweise elektronenreich ist. Parallel dazu ist dieser Ring aber in 1,3,5-Stellung trijodiert, während die anderen Positionen des Rings weitere Substituenten tragen. Dieser aufgrund der großvolumigen Jodsubstituenten sterisch außerordentlich effizient abgeschirmte aromatische Ring kann nicht oder nur schwer vom Ozonmolekül angegriffen werden und ist somit auch unter Ozonbehandlung recht stabil. Weniger gut sterisch abgeschirmte Stoffe mit biologischer Persistenz, wie z.B. das Carbamazepin, werden dagegen vom Ozon chemisch leichter teilabgebaut und verlieren so ihre pharmakologisches Potential, so dass sie als „eliminiert“ bezeichnet werden können.

### 8.2.4.2 Ozonung im Pilotmaßstab

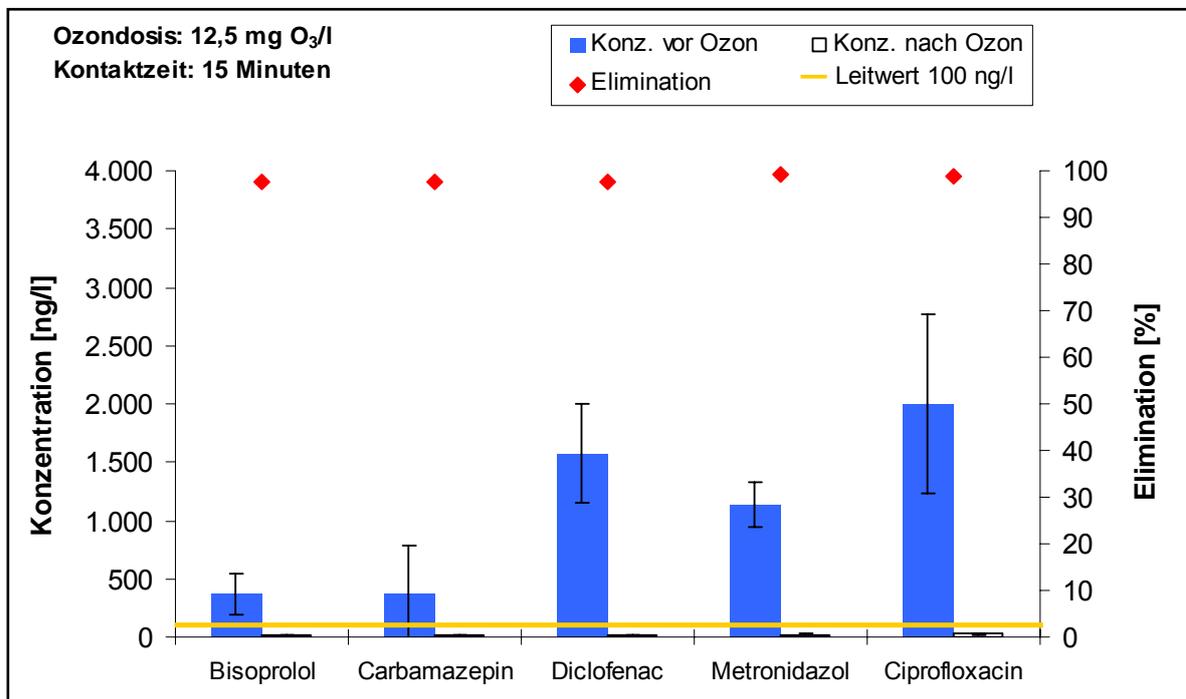
Die Ergebnisse der Ozonungsversuche im Pilotmaßstab sind im Anhang A.3 detailliert dargestellt. Es zeigte sich, dass bei einer Ozondosis von 7,5 mg/l bzw. einer spezifischen Ozonzehrung von 0,52 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC die Elimination für einige pharmazeutische Spurenstoffe noch unter 90 % lag. In Abbildung 8-10 sind für ausgewählte Leitsubstanzen die Konzentrationen vor nach Behandlung mit 7,5 mg/l Ozon für 15 Minuten dargestellt. Darüber hinaus ist auf der Sekundärachse die Elimination aufgetragen.



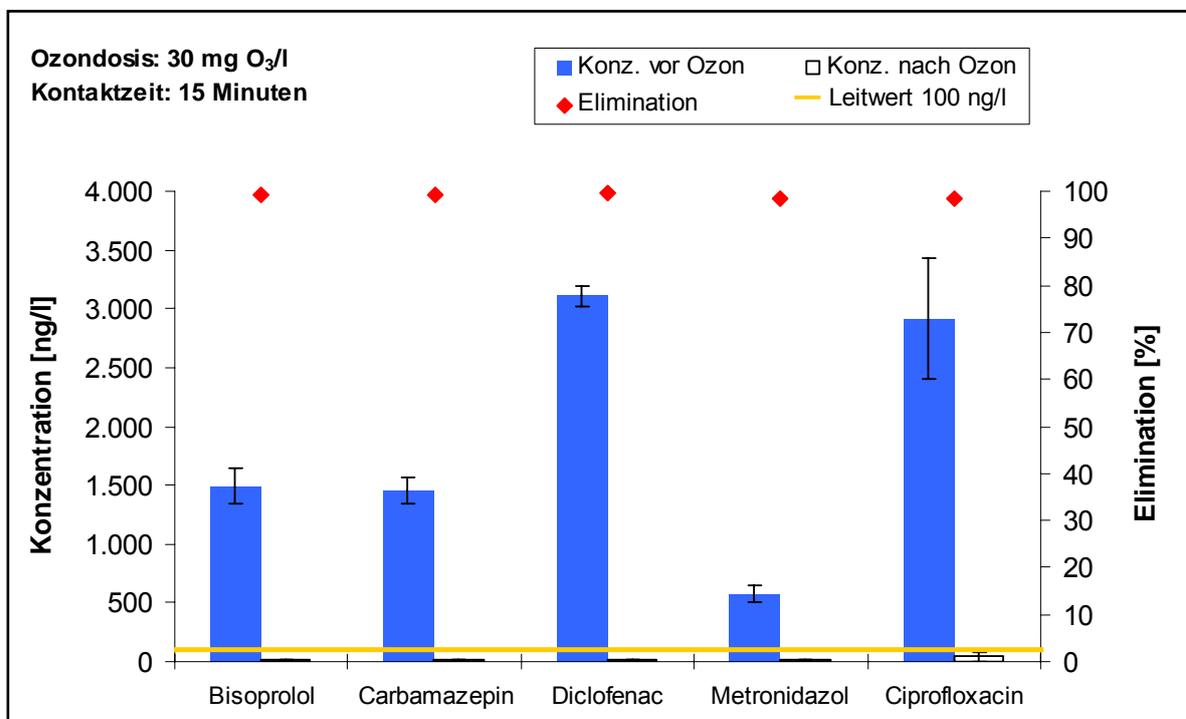
**Abbildung 8-10: Gemittelte Konzentrationen (N=3) im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage bei 7,5 mg/l Ozon und 15 Minuten Kontaktzeit sowie berechnete Eliminationen**

Das Antibiotikum Metronidazol zeigt mit 75 % eine vergleichsweise geringe Elimination. Aus der Abbildung ist auch erkennbar, dass der für Oberflächengewässer vorgeschlagenen Zielwert für Arzneimittel von 100 ng/l nach Ozonung für die meisten Stoffe eingehalten wird. Lediglich das Antibiotikum Ciprofloxacin findet sich aufgrund hoher Zulaufkonzentrationen (max. 4500 ng/l) nach Ozonung noch in Konzentrationen von knapp über 100 ng/l. Bei einer Erhöhung der applizierten Ozondosis auf 12,5 mg/l (spezifischer Ozoneintrag von 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) konnte für alle untersuchten pharmazeutischen Leitsubstanzen eine Elimination von über 90 % erzielt werden (vgl. Abbildung 8-11). Die Ergebnisse waren zudem bei einer Kontaktzeit von 15 Minuten tendentiell besser als bei 7,5 Minuten. Bei einer weiteren Erhöhung der Ozondosis auf

30 mg/l zeigte sich kein weiterer wesentlicher Einfluss auf die Eliminationseffizienz für die pharmazeutischen Spurenstoffe (vgl. Abbildung 8-12).

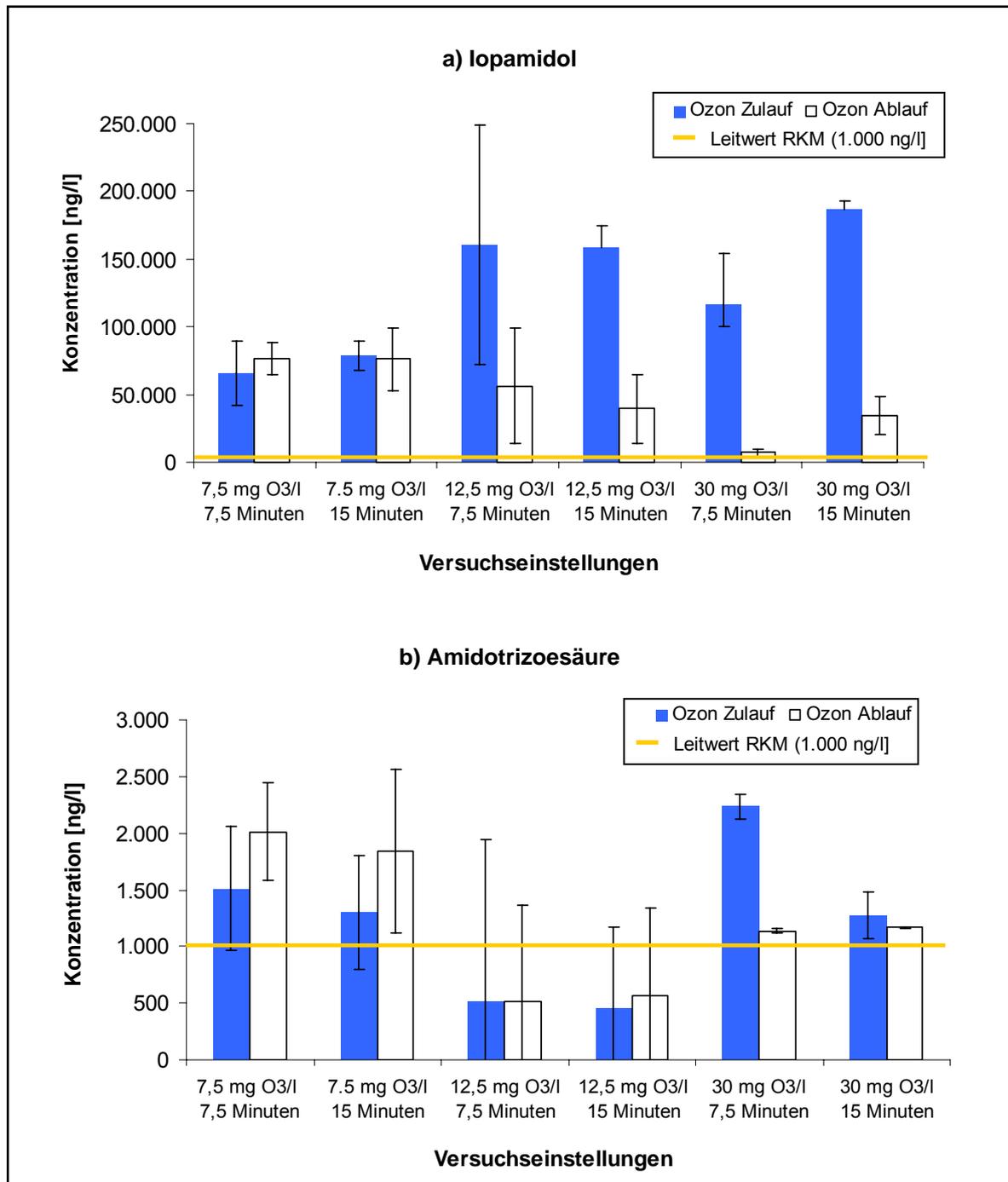


**Abbildung 8-11: Gemittelte Konzentrationen (N=3) im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage bei 12,5 mg/l Ozon und 15 Minuten Kontaktzeit sowie berechnete Eliminationen**



**Abbildung 8-12: Gemittelte Konzentrationen (N=3) im Zu- und Ablauf der Ozonungsanlage bei 30 mg/l Ozon und 15 Minuten Kontaktzeit sowie berechnete Eliminationen**

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Elimination der Röntgenkontrastmitteln Iopamidol und Amidotrizoesäure mittels Ozon sind in den Abbildung 8-13 a und b dargestellt.



**Abbildung 8-13: Mittlere Konzentrationen der Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Amidotrizoesäure im Zu- und Ablauf zur Ozonung bei unterschiedlichen Versuchseinstellungen**

Das Röntgenkontrastmittel Iopamidol ist grundsätzlich mittels Ozonung eliminierbar (vgl. Abbildung 8-13 a), allerdings bedarf es höherer Ozondosen. Mit 7,5 mg O<sub>3</sub>/l konnte keine merkliche Reduktion erzielt werden. Eine Ozondosis von 12,5 mg/l führte zu einer Elimination von im Mittel 60 %. Bei 30 mg O<sub>3</sub>/l lag die Elimination bei 81 %. Der für Röntgenkontrastmittel vorgeschlagene Zielwert von 1.000 µg/l in Oberflächengewässern konnte jedoch mit den eingesetzten Ozondosen in keinem Fall erreicht werden.

Die für Amidotrizoesäure gemessenen Konzentrationen fluktuierten stark, wie die in Abbildung 8-13 b dargestellten Standardabweichungen zeigen. Ab einer Ozondosis von 30 mg O<sub>3</sub>/l zeigt sich jedoch tendenziell eine Elimination dieses Röntgenkontrastmittels.

Die Ergebnisse der Versuche zur Ozonung im Pilotmaßstab haben gezeigt, dass für die Behandlung von mechanisch-biologisch vorbehandeltem Krankenhausabwasser eine Ozondosis von 12,5 mg/l bzw. ein spezifischer Ozoneintrag von 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC am besten geeignet zu sein scheint. Bei dieser Ozondosis werden auch die nach Vorbehandlung noch in vergleichsweise hohen Konzentrationen zu findenden Antibiotika zu über 90 % eliminiert. Auch TERNES ET AL. [2003] konnten zeigen, dass bei Ozondosen von 10 bis 15 mg/l pharmazeutische Spurenstoffe im Ablauf kommunaler Kläranlagen effektiv eliminiert werden.

Im vorliegenden Fall konnten mittels Ozonung mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel die Konzentrationen aller untersuchten Leitsubstanzen auf Konzentrationen von unter 100 ng/l reduziert werden. Röntgenkontrastmittel werden je nach Verbindung/Molekülstruktur in unterschiedlichem Maße eliminiert. Wahrscheinlich kommen hier andere Eliminationsmechanismen als die Ozonolyse zum Tragen. Eine vollständige Elimination konnte mittels der oben genannten Ozonkonzentration nicht erreicht werden, hierfür wären weit höhere Ozonkonzentrationen erforderlich gewesen. Da Röntgenkontrastmittel als ökotoxikologisch nicht bedenklich eingestuft werden, erscheint eine Auslegung der Nachbehandlungsstufe auf die vollständige Elimination dieser Verbindungen als unverhältnismäßig.

## 8.3 Biologische und ökotoxikologische Untersuchungen

Zur Beurteilung der Reinigungsleistung der verschiedenen Verfahren wurden neben den unter Kapitel 8.1 und 8.2 dargestellten chemisch-physikalischen Analysen auch biologische und ökotoxikologische Untersuchungsmethoden eingesetzt. Es ist bekannt, dass pharmazeutische Wirkstoffe in der Regel in der aquatischen Umwelt in Konzentrationen von wenigen Nanogramm bis Mikrogramm pro Liter zu finden sind. In diesen Größenordnungen sind keine akuten toxischen Wirkungen auf die bekannten Standardprüforganismen zu erwarten. Da es sich im vorliegenden Fall jedoch um eine Anlage zur separaten Reinigung von Krankenhausabwasser handelt, wurde eine breite Palette ökotoxikologischer Standardtestsysteme eingesetzt.

Neben Untersuchungen zur ökotoxikologischen Wirkung des behandelten und unbehandelten Krankenhausabwassers wurden auch mikroskopische Analysen des belebten Schlammes durchgeführt, um mögliche Auswirkungen des Krankenhausabwassers auf die Biozönose der Abwasserreinigung zu erfassen.

### 8.3.1 Biologische Untersuchungen zur Behandlung im Membranbio-reaktor

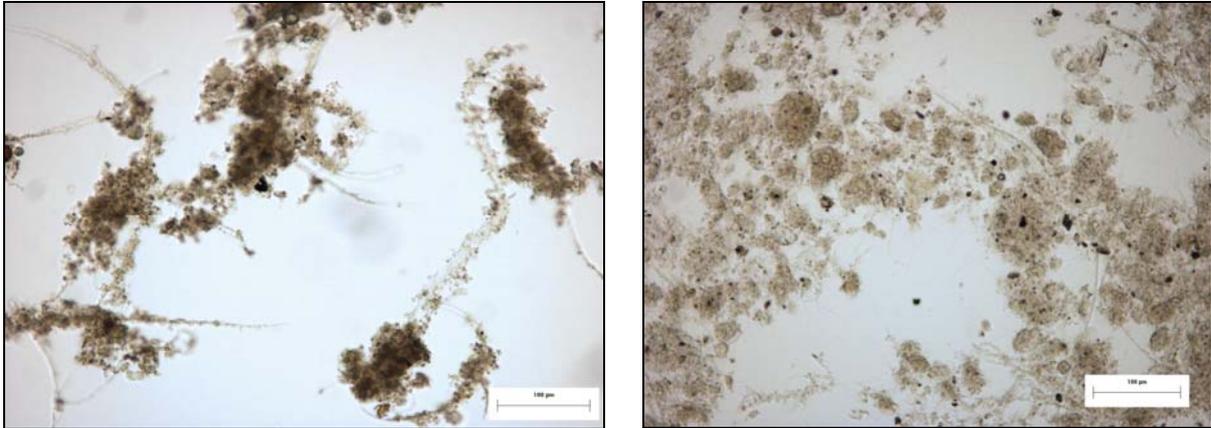
#### 8.3.1.1 Mikroskopische Untersuchungen des Belebtschlammes

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden zwischen Februar 2007 und April 2009 insgesamt 25 Belebtschlammproben aus dem MBR am KKH Waldbröl und aus der kommunalen Kläranlage Brenzingen mikroskopisch untersucht. Neben einer Charakterisierung hinsichtlich der Flockenmorphologie sowie der quantitativen und qualitativen Bestimmung von Indikatororganismen erfolgte eine Bestimmung der Fädigkeit und die Identifizierung fadenbildender Mikroorganismen.

##### 8.3.1.1.1 *Flockenmorphologie und Fädigkeit*

Die Belebtschlammflocken der kommunalen Kläranlage Brenzingen weisen eine mittlere Länge von 130 bis 230  $\mu\text{m}$  und einer mittlere Breite von 50 bis 200  $\mu\text{m}$  auf und sind deutlich größer als die eher rund geformten Flocken aus dem MBR (mittlerer Durchmesser 40 bis 70  $\mu\text{m}$ ). Die Flocken aus der kommunalen Kläranlage sind fest und kompakt; teilweise wachsen fadenbildende Bakterien aus den Flocken heraus (vgl. Abbildung 8-14). Die Flocken im MBR sind eher diffus und weniger fest. Häufig kommt es zur Brückenbildung (Bridging) zwischen den Flocken. Die zwischen konventioneller Anlage und MBR beobachteten Unterschiede in der Flockengröße entsprechen den Beobachtungen von MANSER ET AL. [2004] und sind in den unterschiedlichen Betriebsweisen zwischen MBR und konventionellen Verfahren mit Nachklärung begründet. Die

Schlammstruktur im MBR am Krankenhaus Waldbröl entspricht somit der Schlammstruktur, wie sie üblicherweise in Membranbioreaktoren gefunden wird.



**Abbildung 8-14: Belebtschlammproben, links kommunale KA Brenzingen, rechts MBR, Lebendpräparat, Hellfeld-mikroskopische Aufnahme (100fache Vergrößerung)**

Tabelle 8-11 gibt einen Überblick über die Anzahl der Belebtschlammproben aus dem MBR und der kommunalen Kläranlage Brenzingen in den nach JENKINS ET AL. [2004] vorgeschlagenen insgesamt sechs Fädigkeitskategorien.

**Tabelle 8-11: Anzahl der Proben und Einteilung in Fädigkeitskategorien**

Herkunft Belebtschlamm	N	Fädigkeitskategorien*					
		1	2	3	4	5	6
MBR	25				4	10	11
KA Brenzingen	25		13	10	2		

\*1: kaum Fäden; 2: einige Fäden; 3: häufig Fäden, 4: sehr häufig Fäden, 5: zahlreiche Fäden, 6: übermäßig viele Fäden

Während die Gesamtfädigkeit des Belebtschlammes aus dem MBR in der Regel in die Kategorien 2 und 3 eingeordnet werden konnte, lag sie beim MBR überwiegend in Kategorie 5 bis 6 und war somit deutlich höher als im Schlamm der kommunalen Anlage. Eine höhere Gesamtfädigkeit im Vergleich zu kommunalen Anlagen ist nicht unüblich für Membranbioreaktoren und wurde auch in Untersuchungen von Belebtschlamm aus Membranbioreaktoren zur Reinigung kommunaler Abwässer beobachtet [PINNEKAMP, 2008]. Da die Absetzeigenschaften des Schlammes bei Membranbioreaktoren keinen limitierenden Faktor darstellen, lässt eine höhere Gesamtfädigkeit nicht auf eine Beeinträchtigung der Reinigungsleistung des MBR schließen.

### 8.3.1.1.2 Vorkommen von Indikatororganismen

In Tabelle 8-12 bis Tabelle 8-14 sind die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen zur Biozönose der Belebtschlammproben zusammenfassend dargestellt. Bei den Untersuchungen wird zwischen festsitzenden Einzellern, freischwimmenden Einzellern und Mehrzellern unterschieden. Die Daten zu Organismen mit besonderer Indikatorfunktion sind blau hervorgehoben. Grundsätzlich war festzustellen, dass die Anzahl der Ein- und Mehrzeller im Belebtschlamm der konventionellen Anlage deutlich höher war als im MBR. Darüber hinaus war die Biozönose des Belebtschlammes aus der kommunalen Anlage weitaus artenreicher. Im Verlauf des Untersuchungsvorhabens konnte jedoch festgestellt werden, dass im Belebtschlamm des MBR zunehmend häufiger Ein- und Mehrzeller zu finden waren.

Aus Tabelle 8-12 ist ersichtlich, dass in der kommunalen Kläranlage das festsitzende Wimpertierchen *Vorticella convallaria* am häufigsten zu finden war. *Vorticella convallaria* ist relativ anspruchsvoll und daher oft nur in Flocken und Biofilmen bei guter Sauerstoffversorgung zu finden. *Vorticella microstomata*, *Epistyles ssp.* und *Zoothamnium spp.* waren ebenfalls häufig zu finden. Diese Organismen weisen nur eine geringe Sauerstoffempfindlichkeit auf. Da *Vorticella convallaria* in der Häufigkeit überwog, kann von einer guten Sauerstoffversorgung im Belebtschlamm der kommunalen Anlage ausgegangen werden. Im Belebtschlamm des MBR war *Vorticella microstomata* als häufigster Vertreter zu finden. Dieser einzellige Organismus ist toleranter gegenüber Sauerstoffmangel und wird meist häufiger beobachtet, wenn *Vorticella microstomata* keine oder nur geringe Entwicklungsmöglichkeiten hat. Dies spricht für eine schlechtere Sauerstoffversorgung im Belebtschlamm des MBR.

**Tabelle 8-12: Festsitzende Einzeller im Belebtschlamm des MBR und der kommunalen KA Brenzingen und ihre Häufigkeitsverteilung (Anteil der Untersuchungen in [%] pro Häufigkeitskategorie)**

Festsitzende Einzeller	Positive Befunde > 1 Organismus		Kategorie 1 1-5 Organismen		Kategorie 2 1-10 Organismen		Kategorie 3 10-15 Organismen	
	MBR	KA	MBR	KA	MBR	KA	MBR	KA
	Anteil Untersuchungen in [%], MBR und KA jeweils N= 25							
<b>V. convallaria</b>	16	88	12	20	4	28	0	40
<b>V. campanula</b>	0	12	0	12	0	0	0	0
<b>Carchesium spp.</b>	0	16	0	8	0	8	0	0
<b>Tokophrya spp.</b>	16	8	16	8	0	0	0	0
<b>Sauginfusorien</b>	0	28	0	28	0	0	0	0
<b>Epistylis spp.</b>	12	52	4	20	8	16	0	16
<b>Opercularia ssp.</b>	4	4	4	4	0	0	0	0
<b>Zoothamnium spp.</b>	4	52	4	20	0	16	0	16
<b>V. microstomata</b>	40	84	16	52	8	20	16	12

Für die freischwimmenden Einzeller ergibt sich folgendes Bild (vgl. Tabelle 8-13): Neben Schalenamöben überwiegen im Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage *Aspidisca lymceis*, *Aspidisca cicada* und *Euglypha spp.* *Aspidisca lynceus* ist ein Indikator für gute bis ausreichende Sauerstoffversorgung. *Aspidisca cicada* ist in Schlämmen aus konventionellen Anlagen mit höherem Schlammalter häufig zu finden, hat jedoch keine ausgewiesene Indikatorfunktion. Allerdings wurde *Aspidisca cicada* im MBR des Krankenhauses, welcher ein durchschnittliches Schlammalter von > 80 Tagen aufweist, nicht gefunden. Dies deutet darauf hin, dass für das Wachstum von *Aspidisca cicada* neben dem Schlammalter noch andere Kriterien ausschlaggebend sind. Schalenamöben, zu denen auch *Euglypha spp.* zählt, haben ebenfalls keine ausgewiesene Indikatorfunktion, kommen jedoch in mittel bis niedrig belasteten Anlagen häufig vor. Im Belebtschlamm des MBR wurde neben Schalenamöben insbesondere *Uronema spp.* gefunden. *Uronema spp.* ist kein ausgewiesener Indikator; dieser Organismus wird jedoch häufiger bei Anfahrphasen und Störungen des Anlagenbetriebs nachgewiesen. Die Befunde zu den freischwimmenden Einzellern sprechen ebenso wie die zu den festsitzenden Einzellern für eine im Vergleich zur kommunalen Anlage schlechtere Sauerstoffversorgung im MBR.

**Tabelle 8-13: Freischwimmende Einzeller im Belebtschlamm des MBR und der kommunalen KA Brenzingen und ihre Häufigkeitsverteilung (Anteil der Untersuchungen in [%] pro Häufigkeitskategorie)**

Freischwimmende Einzeller	Positive Befunde > 1 Organismus		Kategorie 1 1-5 Organismen		Kategorie 2 5-10 Organismen		Kategorie 3 10-15 Organismen	
	MBR	KA	MBR	KA	MBR	KA	MBR	KA
	<b>Anteil Untersuchungen in [%], MBR und KA jeweils N= 25</b>							
Weitere Zooflagellaten	32	32	32	32	0	0	0	0
Schalenamöben	72	92	52	44	16	16	4	32
Dauerzellen	32	52	16	20	0	16	16	12
<i>Aspidisca lynceus</i>	8	52	4	16	0	12	4	24
<i>Aspidisca cicada</i>	0	52	0	16	0	16	0	12
Amphileptiden	46	84	20	68	0	12	16	0
abgerissene Köpfe/leere Stiele	24	76	24	68	0	8	0	0
Holophyriden	12	48	12	48	0	0	0	0
<i>Euplotes spp.</i>	0	4	0	4	0	0	0	0
Nacktamöben	0	58	0	40	0	4	0	4
<i>Uronema spp.</i>	68	20	44	20	8	0	16	4
<i>Trochilia minuta</i>	0	4	0	4	0	0	0	0
Kleine Zooflagellaten	0	8	0	8	0	0	0	0
Schwärmerzellen	20	24	20	24	0	0	0	0
<i>Euglypha spp.</i>	80	76	32	68	0	4	48	4
Chilodonella-Typ	0	44	0	16	0	16	0	12
<i>Peranema spp.</i>	16	32	16	32	0	0	0	0
<i>Drepanomonas revoluta</i>	0	4	0	4	0	0	0	0
<i>Colpidium spp.</i> <i>/Dextiostoma spp.</i>	12	40	8	36	4	0	0	4
<i>Frontonia spp.</i>	4	0	4	0	0	0	0	0
weitere Hypotriche	8	58	8	48	0	0	0	0
<i>Coleps spp.</i>	0	8	0	8	0	0	0	0
<i>Paramecium spp.</i>	24	12	16	12	8	0	0	0

Mehrzeller gelten in allen Kläranlagen als Indikatoren für ein hohes Schlammalter, da sie im Verhältnis zu den Einzellern eine längere Generationszeit besitzen. Tabelle 8-14 gibt einen Überblick über das Auftreten von Mehrzellern im Belebtschlamm der kommunalen Anlage und im MBR.

**Tabelle 8-14: Mehrzeller im Belebtschlamm des MBR und der kommunalen KA Brenzingen und ihre Häufigkeitsverteilung (Anteil der Untersuchungen in [%] pro Häufigkeitskategorie) im Untersuchungszeitraum**

Mehrzeller	Kategorie 0 > 1 Organismus		Kategorie 1 1-5 Organismen		Kategorie 2 5-10 Organismen		Kategorie 3 1-15 Organismen	
	MBR	KA	MBR	KA	MBR	KA	MBR	KA
	Anteil Untersuchungen in [%], MBR und KA jeweils N= 25							
<i>Rotaria spp.</i>	4	48	4	48	0	0	0	0
<i>Philodina ssp.</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Cephalodella ssp.</i>	0	16	0	16	0	0	0	0
Bärtierchen	20	20	20	20	0	0	0	0
Pilzfäden	0	0	0	0	0	0	0	0
Nematoden	16	12	16	12	0	0	0	0
<i>Colurella ssp.</i>	0	16	0	16	0	0	0	0
Weitere Rädertiere	4	36	4	36	0	0	0	0

Im Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage Brenzingen überwiegen die Rädertiere, zu denen auch *Rotaria spp.* zählt. Rädertiere sind aufgrund ihrer relativ langen Generationszeit nur in Schlämmen zu beobachten, die aus Anlagen mit hohem Schlammalter und/oder stabilen Betriebsbedingungen stammen. Da sie im Belebtschlamm des MBR trotz hohem Schlammalter in deutlich geringerer Häufigkeit nachgewiesen wurden als im Belebtschlamm der Kläranlage Brenzingen ist dies ein Hinweis auf wechselnde Betriebseinstellungen des MBR welche im Rahmen des Forschungsprojektes zur Energieoptimierung des MBR vorgenommen wurden (vgl. Kapitel 10.1).

### 8.3.1.1.3 Identifizierung fadenförmiger Mikroorganismen

Mittels mikroskopischer Untersuchungen (vgl. Abbildung 8-15 und Abbildung 8-16) konnte als primär auftretendes Fadenbakterium im Belebtschlamm der kommunalen Kläranlage Typ 1701 gefunden werden; in geringerer Häufigkeit war auch *Microthrix parvicella* und vereinzelt Nostocoidia vorhanden.

Typ 1701 zählt zur Gruppe der gram-negativen Hochlastbakterien [KUNST ET AL. 2000]; in Kläranlagen mit vorwiegend kommunal geprägtem Abwasserzulauf wird dieses Bakterium nur selten gefunden. In Anlagen mit höherem Industriewasseranteil, in denen größere Mengen leicht abbaubaren Substrats zur Verfügung stehen, kann Typ 1701 jedoch massenhaft auftreten. Dies trifft allerdings für die KA Brenzingen mit einem zu vernachlässigenden Industriewasseranteil nicht zu, so dass Typ 1701 dort nur in geringer bis mäßiger Häufigkeit anzutreffen ist.



**Abbildung 8-15: Belebtschlammprobe KA Brenzingen: Typ 1701 im Nativpräparat mit deutlichem Aufwuchs und erkennbarer Scheide, Hellfeldmikroskopische Aufnahme (1.000fache Vergrößerung)**

Für die hohe Gesamtfädigkeit im Belebtschlamm des MBR waren überwiegend Fadenbildner vom Typ 0092 verantwortlich. In geringerer Häufigkeit wurden auch *Nocardia* und Typ 0041 gefunden. Alle genannten Bakterien zählen zur Gruppe der gram-positiven Bakterien aus Niedriglastanlagen. Diese Bakteriengruppe tritt hauptsächlich in Anlagen mit Nitrifikation/Denitrifikation auf. Nach KUNST ET AL. [2000] fördern erhöhte Fettkonzentrationen im Abwasser, länger währende Sauerstoff-Gehalte unter 2 mg/l, sowie zeitweise

hohe Ammoniumbelastungen in sehr niedrig belasteten Anlagen das Wachstum dieser Bakterien.

Mit  $0,02 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg} \cdot \text{TS})$  ist die  $\text{BSB}_5$ -Schlammbelastung im MBR sehr gering. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass die Fettkonzentration im Ablauf des Krankenhauses zeitweise erhöht war, da es Funktionsstörungen beim Fettabscheider der Krankenhausküche gab. Im Rahmen der Maßnahmen zur Optimierung des Energieverbrauchs durch den MBR (vgl. Kapitel 10.1) wurden Veränderungen an der Einstellung der Cross-Flow-Belüftung vorgenommen; zeitweise wurde auch der Sauerstoffsollwert für das Belebungsbecken reduziert. Diese Änderungen der Betriebseinstellungen können zu einer nicht optimalen Sauerstoffversorgung im MBR geführt haben und das Wachstum vom Typ 0092 begünstigt haben.



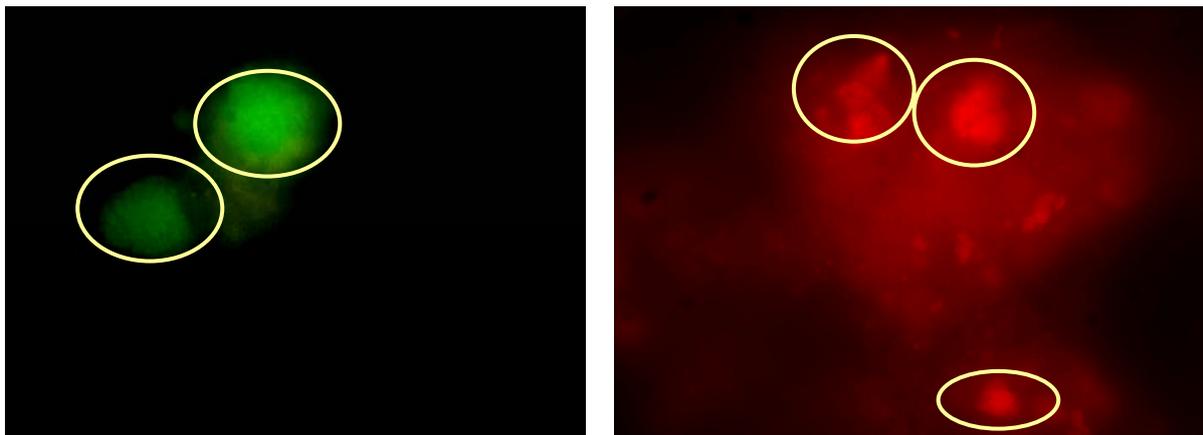
**Abbildung 8-16: Belebtschlammprobe MBR: Typ 0092 nach Neisser-Färbung mit deutlich Neisser- positiver Reaktion, Hellfeld-mikroskopische Aufnahme (1.000fache Vergrößerung)**

Zusammenfassend kann für die mikroskopischen Untersuchungen des Belebtschlammes aus dem MBR und der KA Brenzingen festgestellt werden, dass sich beide Anlagen hinsichtlich Flockenmorphologie, Gesamtfädigkeit und Belebtschlammbiozönose deutlich voneinander unterscheiden. Dies ist überwiegend auf die grundsätzlich unterschiedlichen Betriebsweisen von konventionellen Anlagen mit Nachklärbecken versus Membrananlagen zurückzuführen. Da das mikroskopische Bild ursprünglich als ergänzende Methode für die Überwachung der Reinigungsleistung konventioneller Anlagen entwickelt wurde, ist

bei der Bewertung von Ergebnissen für Belebtschlämme aus Membranbioreaktoren diesen unterschiedlichen Betriebsbedingungen Rechnung zu tragen. Darüber hinaus zeigen die oben dargestellten Untersuchungen, dass die Änderungen der Betriebseinstellung des MBR, welche im Rahmen des Forschungsvorhabens zur Energieoptimierung vorgenommen wurden, Einfluss auf das mikroskopische Bild des belebten Schlamms hatten.

### 8.3.1.2 Nachweis nitrifizierender Bakterien

Zwischen Februar 2007 und April 2009 wurden bei insgesamt 25 Belebtschlammproben aus dem MBR und 23 Belebtschlammproben aus der kommunalen Kläranlage Brenzingen der Anteil von nitrit- und ammoniumoxidierenden Bakterien mittels Gensonden-analytik/Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierungstechnik (FISH-Technik) der FA Vermicon bestimmt (VIT: Vermicon Identification Technology). In Abbildung 8-17 sind exemplarisch zwei Aufnahmen vom Belebtschlamm des MBR dargestellt; Nitritoxidierer leuchten grün und Ammoniumoxidierer leuchten rot.



**Abbildung 8-17: Nachweis von nitrifizierenden Bakterien in einer MBR-Belebtschlammprobe mittels FISH-Technik; links Nitritoxidierer, rechts Ammoniumoxidierer**

Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden sowohl semiquantitativ als quantitativ ausgewertet. Eine semiquantitative Auswertung erfolgte entsprechend den Angaben der Herstellerfirma Vermicon mit Hilfe des sogenannten VIT-Schlüssels; hierbei werden die Ergebnisse als „VIT-Werte“ in einem Bereich von 0,0 bis 5,0 angegeben: Proben mit einem VIT-Wert von 0,0 beinhalten keine nitrifizierenden Bakterien, während ein VIT-Wert von 5,0 für sehr viele nitrifizierende Bakterien steht. Die Auswertung der Proben erfolgte unter dem Fluoreszenzmikroskop. Hierbei werden 20 willkürlich gewählte Gesichtsfelder

jeweils einer der fünf Kategorien des VIT-Schlüssels zugeordnet. Der numerische Durchschnitt aller Eingruppierungen entspricht dem VIT-Wert.

In Tabelle 8-15 sind Mittelwert sowie Minimal- und Maximalwerte der ermittelten VIT-Werte für den Belebtschlamm aus dem MBR und den Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage dargestellt.

**Tabelle 8-15: Häufigkeit nitrifizierender Bakterien im Belebtschlamm (Angabe als VIT-Werte)**

	VIT-Werte (0,0 bis 5,0)			
	Belebtschlamm MBR		Belebtschlamm KA Brenzingen	
	Nitritoxidierer	Ammonium-oxidierer	Nitritoxidierer	Ammonium-oxidierer
N	25	25	23	23
Mittelwert	1,9	2,3	1,8	2,0
Minimum	0,5	1,7	0,7	1,2
Maximum	3,4	3,7	2,9	2,9

Die VIT-Werte sind bei beiden Anlagen nahezu vergleichbar. Dies bestätigte sich auch bei der softwaregestützten, quantitativen Auswertung der mikroskopischen Aufnahmen: Für jeweils acht Proben aus dem MBR und acht Proben aus der kommunalen Kläranlage Brenzingen wurde mit Hilfe des Bildauswertungsprogramm Image-Pro Plus, Version 4.5 der Anteil der fluoreszierenden Bereiche (Nitrifikanten) in den Belebtschlammflocken bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8-16 dargestellt:

**Tabelle 8-16: Anteil der Nitrifikanten an der Belebtschlammflocke**

Probeentnahme	Anteil an Belebtschlammflocken [%]					
	NOB <sup>1</sup>	AOB <sup>2</sup>	Gesamt	NOB <sup>1</sup>	AOB <sup>2</sup>	Gesamt
17.01.2008	2,07	2,36	4,43	4,91	1,75	6,66
05.03.2008	4,42	5,94	10,36	11,07	3,42	14,49
01.04.2008	5,39	7,23	12,67	11,96	4,56	16,52
29.10.2008	5,59	7,15	12,74	2,92	3,59	6,51
19.11.2008	1,14	5,40	6,54	4,18	6,66	10,84
14.01.2009	2,04	6,97	9,01	6,03	1,92	7,95
28.01.2009	6,04	4,56	10,60	9,64	3,95	13,59
04.03.2009	4,00	4,35	8,35	4,08	2,55	6,63

<sup>1</sup> NOB: Nitrit-oxidierende Bakterien; <sup>2</sup> AOB: Ammonium-oxidierende Bakterien

PÖPEL [1987] berechnete den Anteil an Nitrifikanten im Belebtschlamm und kam auf einen maximalen Anteil von 6,7 %. CARVALHO ET AL. [2006] führten ebenfalls Untersuchungen mittels FISH-Technik durch und beziffern den Anteil an Nitrifikanten an der Biomasse mit 16 %. Die in Tabelle 8-16 aufgeführten Werte liegen in einer vergleichbaren Größe. Insgesamt lag der Anteil an Nitrifikaten in beiden Anlagen in einer etwa vergleichbaren Größenordnung: im Schlamm des MBR waren es zwischen 4,4 und 12,7 % und im Schlamm der KA Brenzingen waren es zwischen 6,5 und 16,5 %. MANSER ET AL. [2004] konnten ebenfalls keine Unterschiede zwischen konventionellen Anlagen und MBR-Anlagen im Hinblick auf die Population an Nitrifikanten feststellen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Anteil der Nitrifikanten im Belebtschlamm des MBR in einer mit anderen Anlagen vergleichbaren Größenordnung liegt, so dass davon auszugehen ist, dass das unbehandelte Abwasser des Krankenhauses die Population der Nitrifikanten im vorliegenden Fall nicht negativ beeinflusst hat und der Schlamm im MBR gut an die Zusammensetzung des Krankenhausabwassers adaptiert war.

### 8.3.1.3 Ökotoxikologische Wirkungen im Ablauf des MBR

#### 8.3.1.3.1 Untersuchungen mit aquatischen Organismen

In Abbildung 8-18 ist die Toxizität des Krankenhausabwassers in verschiedenen Biotestsystemen mit aquatischen Organismen vor und nach Behandlung im MBR dargestellt. In Form von Box-Plots sind die jeweiligen statistischen Kenngrößen der gemessenen LID (Lowest Ineffectiv Dilution)-Werte angegeben; also die jeweils niedrigste Verdünnungsstufe, bei der kein toxischer Effekt im jeweiligen Testsystem mehr festgestellt wurde. In allen eingesetzten Biotestsystemen sind die LID-Werte und damit die Toxizität nach Behandlung im MBR niedriger als vor der Behandlung. Der Ablauf des MBR zeigt in den meisten Biotestsystemen keine Toxizität mehr; der Median liegt mit Ausnahme des Wachstumshemmtest mit *Vibrio fischeri* in allen Fällen bei 1; d. h. für den unverdünnten Ablauf des MBR zeigt sich keine toxische Wirkung. Eine Ausnahme bildet der Wachstumshemmtest mit *Vibrio fischeri*, in 50 % der Fälle (N= 39) lag der LID-Wert bei  $\geq 6$ .

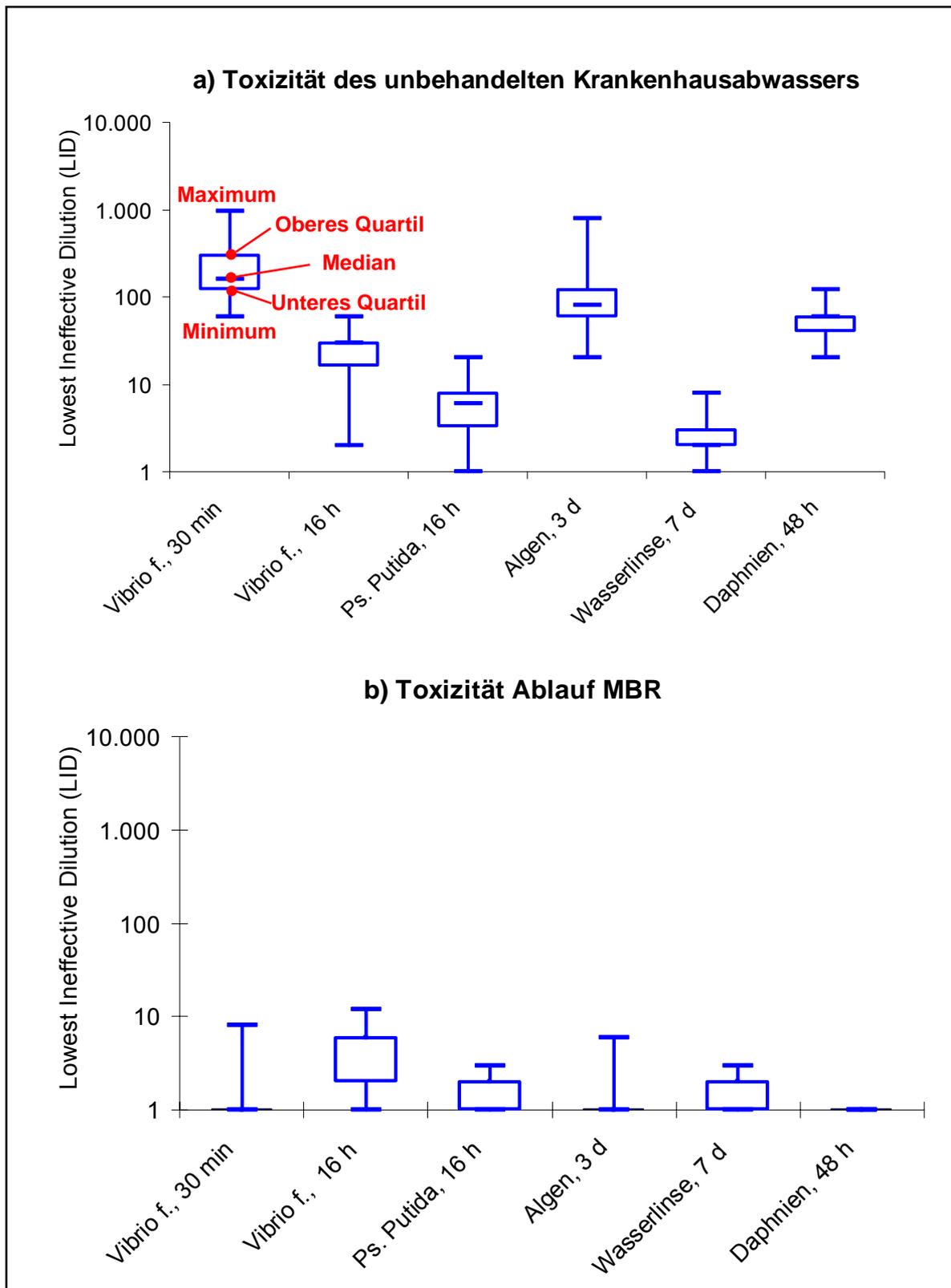


Abbildung 8-18: Box-Plot-Darstellung – Vergleich der Toxizität des unbehandelten Krankenhausabwassers (a) und des MBR-Filtrats (b)

Die Daten zeigen, dass eine mechanisch-biologische Behandlung des Krankenhausabwassers im MBR in den eingesetzten Standardtestsyste-men zu einer deutlichen Reduktion der Toxizität auf Wasserorganismen führt. Mit Ausnahme der bakteriellen Testsysteme zeigen sich für den Ablauf des MBR keine toxischen Wirkungen auf die eingesetzten Standardorganismen mehr. Aufgrund der im Vergleich zu den anderen eingesetzten Biotestsyste-men höheren LID-Werte wurden für den Wachstumshemmtest mit *Vibrio fischeri* EC<sub>20</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte für den Ablauf des MBR bestimmt.

In Tabelle 8-17 sind die EC-Werte des unbehandelten Krankenhausabwassers, den Werten im Filtrat des MBR gegenübergestellt. Die EC-Werte im Filtrat des MBR sind deutlich höher als im unbehandelten Krankenhausabwasser. Im Mittel lag der EC<sub>50</sub>-Wert bei etwa 45 % Volumenanteil Ablauf MBR; d. h. in einem Testansatz mit 45 % Volumenanteil vom Ablauf des MBR wird das Wachstum der Leuchtbakterien um 50 % gehemmt, wohin gegen schon 5 % Volumenanteil unbehandeltes Krankenhausabwasser die gleiche Wirkung erzielen. Obschon durch die Behandlung im MBR die Toxizität im Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien deutlich reduziert wurde, kann der Ablauf des MBR mit einem EC<sub>50</sub>-Wert < 50 % entsprechend den Vorschlägen der CIPEL (Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman) [SANTIAGO ET AL. 2002] für dieses Testsystem als toxisch eingestuft werden.

**Tabelle 8-17: EC<sub>20</sub>- und EC<sub>50</sub>-Werte für behandeltes und unbehandeltes Krankenhausabwasser (angegeben ans Volumenanteil Probe) im Wachstumshemmtest mit *Vibrio fischeri***

	Unbehandeltes Krankenhausabwasser			Ablauf MBR		
	N	EC <sub>20</sub> [%]	EC <sub>50</sub> [%]	N	EC <sub>20</sub> [%]	EC <sub>50</sub> [%]
Median	20	3,1	5,4	18	20,3	44,6
Minimalwert	20	2,4	3,6	19	11,1	19,3
Maximalwert	20	7,0	10,2	18	69,4	90,3

### 8.3.1.3.2 Reproduktionstest mit *Daphnia magna*

Ergänzend zu den o. g. im Abwasserbereich häufig eingesetzten Biotestsyste-men wurden mit an zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommenen Proben am Ablauf des MBR chronische Daphnientests/Reproduktionstests mit *Daphnia magna* durchgeführt. In den Testansätzen mit dem Filtrat des MBR zeigten sich in beiden Fällen im Vergleich zum Kontrollansatz signifikante Unterschiede: Die Testansätze mit Filtrat des MBR wiesen eine

höhere Reproduktion sowie einen höheren Anteil an deformierten Nachkommen auf. Darüber hinaus waren die in den Abwasserproben gehälterten Muttertiere größer als in den Kontrollen. In einer der beiden untersuchten Proben war auch die Anzahl toter Nachkommen signifikant höher als im Vergleich zur Kontrolle.

Die Ergebnisse des chronischen Daphnientests deuten darauf hin, dass der Ablauf des MBR sowohl fördernde (erhöhte Reproduktion) als auch inhibierende Effekte (höher Anzahl von toten Nachkommen und Nachkommen mit Deformationen) bei Daphnien auslösen kann.

### 8.3.1.3.3 Gentoxische Untersuchungen

In Tabelle 8-18 sind die Ergebnisse der am LANUV durchgeführten gentoxischen Untersuchungen für das unbehandelte und für das im MBR behandelte Krankenhausabwasser gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind als G-Werte angegeben: Bei einem G-Wert von 1,5 im umu-Test und 1,25 im Ames-Test gilt eine Probe als untoxisch in diesen Testsystemen. Je höher der G-Wert ist, desto größer ist der toxische Effekt.

**Tabelle 8-18: Gentoxizität unbehandelter Abwässer im Vergleich - Darstellung der  $G_{EA}$ - und  $G_{EU}$ -Werte**

Testsystem		Unbehandeltes Krankenhausabwasser	Ablauf MBR
Ames-Fluktuationstes	N	30	24
	$N_{pos}$	30	20
	$G_{EA}$ Median	20	5
	$G_{EA}$ Max	40	20
umu-Test	N	30	24
	$N_{pos}$	29	19
	$G_{EU}$ Median	96	6
	$G_{EU}$ Max	192	6

Durch die Behandlung mittels MBR nimmt die Toxizität des Abwassers ab. Dies spiegelt sich in Höhe und Anzahl der positiven Befunde wider: Im umu-Test zeigten 97 % (29 von 30) der Proben vom unbehandelten Krankenhausabwasser einen positiven Befund; nach Behandlung im MBR waren es nur noch 79 % (19 von 24 Proben).

Im Ames-Test waren alle unbehandelten Proben positiv, nach Behandlung im MBR waren es nur 83 % (20 von 24). Die Mediane der G-Werte liegen im unbehandelten Krankenhausabwasser bei  $G_{EA}=20$  bzw.  $G_{EU}=96$  und nach Behandlung im MBR bei  $G_{EA}=5$  und  $G_{EU}=6$ . Festzuhalten bleibt, dass die Behandlung des Krankenhausabwassers mittels MBR eine Reduzierung des gentoxischen Potentials im Abwasser bewirkt. Der Ablauf des MBR weist jedoch noch eine Resttoxizität auf.

#### 8.3.1.3.4 Untersuchungen auf endokrines Potential

Zusätzlich zu den aquatischen Toxizitätstests mit Wasserorganismen und den Untersuchungen auf Gentoxizität wurden das unbehandelte Krankenhausabwasser und der Ablauf des MBR auf estrogenes Potential hin untersucht. Neben dem bereits etablierten LYES-Assay wurden hierbei auch Untersuchungen mit einem von BIELING [2009] in Anlehnung an SEIFERT ET AL. [1999b] und OOSTERKAMP ET AL. [1996b] weiterentwickelten Verfahren zur substanzspezifischen Bestimmung von EDCs durchgeführt. Mit beiden Verfahren wurde die estrogenere Gesamtaktivität ermittelt, die auf den Referenzstandard 17- $\beta$ -Estradiol bezogen und als Estradiol-Äquivalentkonzentration (EEQ in ng/l) angegeben wird. Das unbehandelte Krankenhausabwasser zeigte im LYES-Assay eine endokrine Aktivität von 33 ng EEQ/l auf; mit der von BIELING [2009] weiterentwickelten Methode wurden 36 ng EEQ/l detektiert. Bei den Ergebnissen aus dem LYES-Assay ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Krankenhausabwasser schon bei Konzentrationen von nur 33 % cytotoxische Effekte hervorruft. Es ist davon auszugehen, dass die ermittelten 33 ng EEQ/l die tatsächliche endokrine Aktivität unterbewerten. KLAUS UND METZGER [2008] ermittelten im Zulauf kommunaler Kläranlagen estrogenere Gesamtaktivitäten von 12,6 bis 72,7 EEQ ng/l.

Die im Ablauf des MBR detektierten endokrinen Effekte lagen für beide Verfahren mit unter 5 ng/l im Bereich der Hintergrundbelastung. Eine Belastung von ca. 1 bis 2 ng/l EEQ/l entspricht in etwa dem, was durchschnittlich in Oberflächengewässern zu finden ist [PAWLOWSKI ET AL. 2003].

In Abbildung 8-19 sind die Ergebnisse aus dem LYES-Assay für das unbehandelte Krankenhausabwasser und das im MBR behandelte Krankenhausabwasser im Vergleich zur Negativkontrolle dargestellt. Dargestellt ist die 17 $\beta$ -Estradiol-Äquivalenzkonzentration (EEQ ng/l). Es wird deutlich, dass die Behandlung im MBR zu einer deutlichen Verminderung des endokrinen Potentials führt; der Ablauf des MBR weist ein mit der Negativkontrolle/Hintergrundkontrolle vergleichbares endokrines Potential auf.

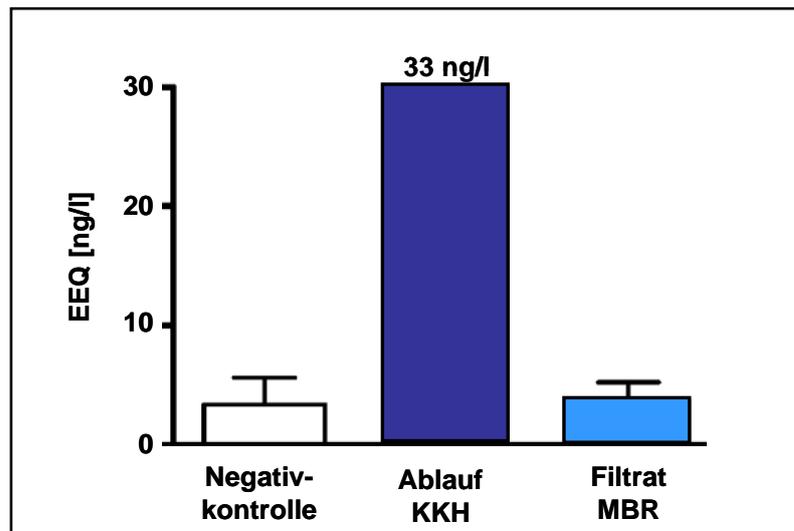


Abbildung 8-19: Estrogenes Potential im unbehandelten Krankenhausabwasser und nach Behandlung im MBR im Vergleich zur Negativkontrolle [HOLLERT ET AL. 2009]

## 8.3.2 Ökotoxikologische Untersuchungen zu Aktivkohlebehandlung

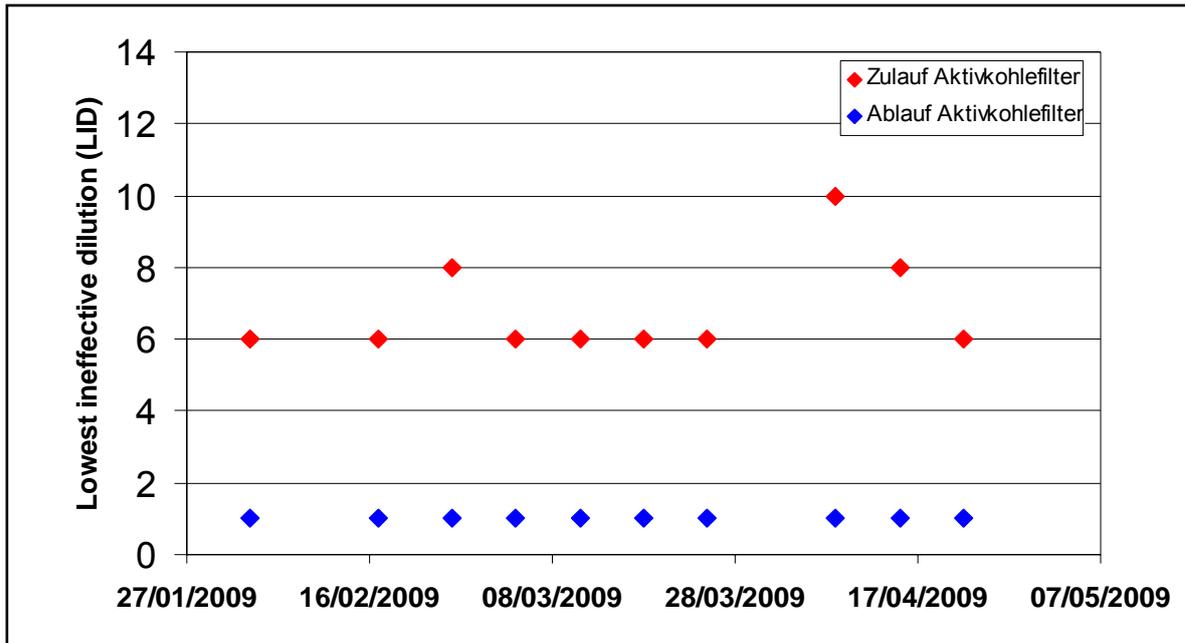
### 8.3.2.1 Untersuchungen mit aquatischen Organismen

Der Ablauf des MBR wurde im Rahmen des Projektes über zwei in Reihe geschaltete Aktivkohleadsorber im Pilotmaßstab nachbehandelt. Über eine Laufzeit von mehr als drei Monaten wurden Zu- und Ablauf der Filter beprobt und analysiert. In Tabelle 8-19 sind die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen mit Wasserorganismen für den Zu- und Ablauf der Aktivkohlefilter dargestellt; aufgeführt sind die Mediane und die 90 %-Perzentile (90-P) der ermittelten LID-Werte.

**Tabelle 8-19: Vergleich der Toxizität im Ablauf MBR vor und nach Behandlung mittels Aktivkohlefiltration - Darstellung der LID-Werte**

Testsystem	Zulauf AK			Ablauf AK		
	N	Median	90-P	N	Median	90-P
Leuchtbakterientest Lichtemissionshemmung	11	1	1	11	1	1
Leuchtbakterientest Wachstumshemmung	10	6	8	10	1	1
<i>Pseudomonas putida</i> Wachstumshemmung	9	1	3	9	1	1
Algentest Wachstumshemmung	4	1	1	4	1	1
Daphnientest 24 h	11	1	1	11	1	1
Daphnientest 48 h	11	1	1	11	1	1
Wasserlinsenstest Wachstumshemmung Fronfläche	4	1	1	4	1	2

Das im MBR behandelte Krankenhausabwasser diente als Zulauf zu den Aktivkohlefiltern und zeigte, wie in Kapitel 8.3.1.3.1 dargelegt, in den meisten Biotestsystemen keine toxische Wirkung mehr. Erwartungsgemäß war auch der Ablauf der Aktivkohlefilter nicht toxisch. Eine Ausnahme bildet der Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien. Hier zeigte sich für den Zulauf zu den Aktivkohlefiltern in der Regel erst ab einer Verdünnung von 1:6 keine toxische Wirkung mehr. Der Ablauf der Aktivkohlefilter war stets untoxisch; auch nach einer Laufzeit von dreieinhalb Monaten (vgl. Abbildung 8-20).



**Abbildung 8-20: Toxizität des MBR-Filtrats vor und nach Aktivkohlefiltration im Wachstumshemmtest mit *Vibrio fischeri***

### 8.3.2.2 Gentoxische Untersuchungen

In Tabelle 8-20 sind die Ergebnisse der am LANUV durchgeführten gentoxischen Untersuchungen vom Zu- und Ablauf der Aktivkohlefiltration dargestellt. Die Proben wurden unmittelbar nach Beendigung der Einfahrphase der Aktivkohlefilter gezogen, so dass zu diesen Zeitpunkten von einer maximalen Adsorptionskapazität der Kohle ausgegangen werden kann.

**Tabelle 8-20: Gentoxizität im Zu- und Ablauf der Aktivkohlefiltration**

Datum	Zulauf AK		Ablauf AK	
	$G_{EU}$	$G_{EA}$	$G_{EU}$	$G_{EA}$
23.01.09	24	5	12	5
27.01.09	24	2,5	1,5	2,5
13.02.09	48	5	2,5	1,25
17.02.09	48	5	6	2,5

Im Zulauf zu den Aktivkohlefiltern wurden regelmäßig gentoxische Effekte detektiert; dies bestätigt, wie unter Kapitel 8.3.1.3 bereits beschrieben, dass eine Behandlung im MBR nicht zu einer vollständigen Reduktion gentoxisch wirkender Substanzen führt. Durch die Aktivkohlebehandlung werden die gentoxischen Effekte weiter verringert; dennoch zeigten sich sowohl im umu-Test (bei 50 % der Proben) als auch im Ames-Test (bei 75 % der Proben) noch positive Befunde.

Prinzipiell lassen die Daten vermuten, dass eine Nachbehandlung mit Aktivkohle im Falle der untersuchten Anlage am KKH Waldbröl zu einer weiteren, aber keiner vollständigen Reduktion mutagener Inhaltsstoffe führt.

### 8.3.2.3 Untersuchungen auf endokrines Potential

Da bei einer Nachbehandlung mittels Aktivkohle aufgrund des rein physikalischen Reinigungsmechanismus Adsorption nicht mit der Entstehung von toxischen Nebenprodukten wie bei der Ozonung zu rechnen ist und im vorliegenden Fall auch schon der Zulauf zu den Aktivkohlefiltern, der Ablauf des MBR kaum endokrines Potential aufwies (vgl. Kapitel 8.3.1.3) wurde an den Aktivkohlefiltern nur eine orientierende Untersuchung (zwei Wiederholungen je Probe) mittels LYES-Assay durchgeführt. In dieser Untersuchung zeigten weder Zulauf noch Ablauf der Aktivkohlefilter einen signifikanten Unterschied zur Negativkontrolle. Auch nach 100facher Aufkonzentrierung lag das endokrine Potential in beiden Proben noch im Bereich der Hintergrundbelastung.

Der Einsatz der Aktivkohle scheint (auf Grundlage des kleinen Probenkollektivs) tendenziell auch dazu geeignet zu sein, das endokrine Störungspotential weiter abzusenken.

## 8.3.3 Ökotoxikologische Untersuchungen zur Behandlung mit Ozon

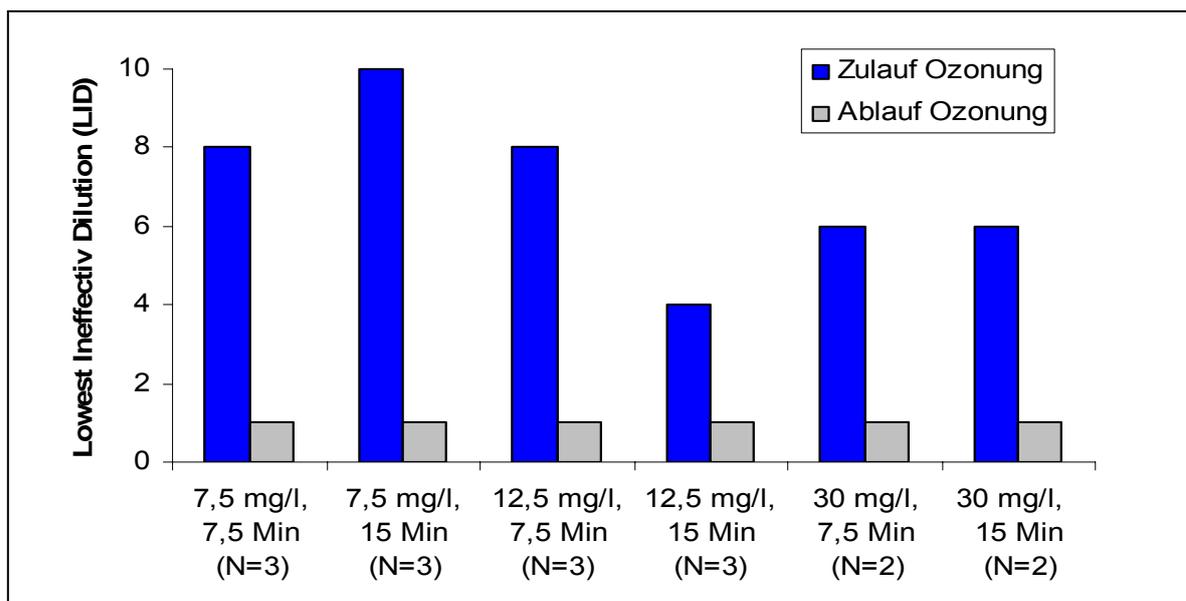
### 8.3.3.1 Untersuchungen mit aquatischen Organismen

Neben der Fragestellung, ob eine Ozonbehandlung zu einer Reduktion noch vorhandener ökotoxikologischer Effekte im Ablauf des MBR führt, galt auch zu klären, ob durch eine Ozonung von vorgereinigtem Krankenhausabwasser toxische Nebenprodukte gebildet werden, die mittels chemischer Analytik ohne Kenntnis der genauen stofflichen Eigenschaften nicht nachweisbar sind. Um zu untersuchen, ob es durch die Ozonung zu einer Erhöhung des ökotoxikologischen Potentials kommt, wurde die gesamte Palette der aquatischen Biotests eingesetzt, auch wenn diese Testsysteme vielfach schon im Ablauf des MBR keine toxischen Effekte mehr angezeigt haben. Für die meisten eingesetzten Biotestsysteme zeigten sich weder vor noch nach Behandlung mit Ozon toxische Effekte. Eine Ausnahme bildeten der Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien und der Algentest.

Die Ergebnisse dieser beiden Testsysteme werden daher im Folgenden detaillierter dargestellt.

Wie bereits unter 8.3.1.3 ausgeführt, war der Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien der einzige klassische Test mit aquatischen Organismen, mit dem toxische Effekte im Ablauf des MBR detektiert wurden. In Vorversuchen im Labormaßstab zur Ozonierung des MBR-Ablaufs konnte eine Reduktion der toxischen Effekte auf das Wachstum der Leuchtbakterien festgestellt werden.

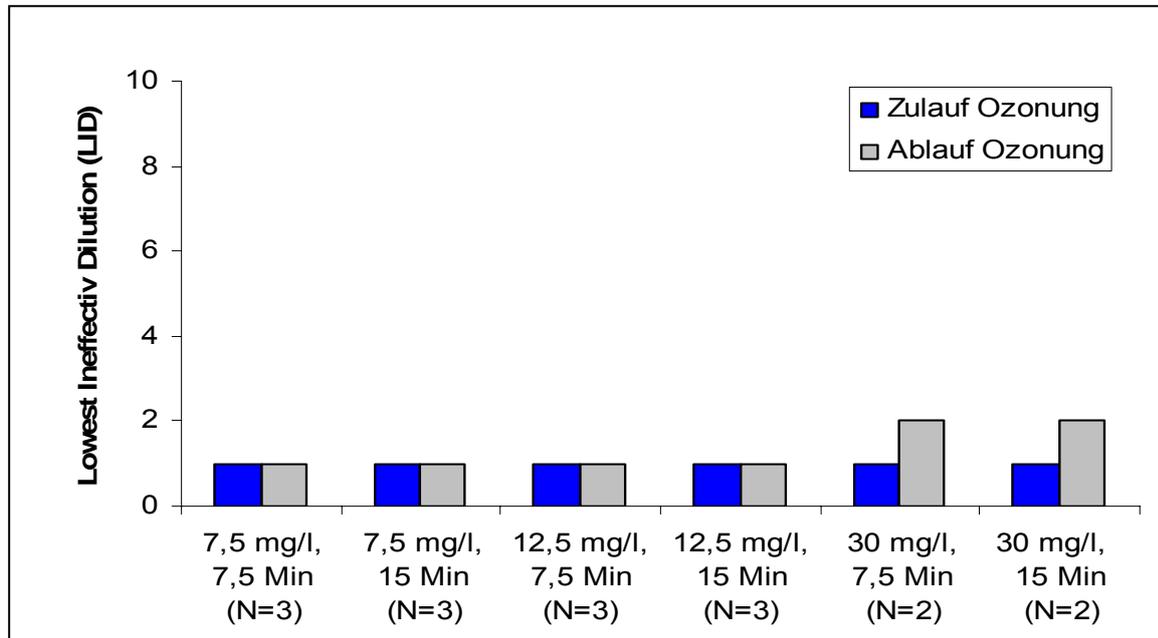
Bei den Untersuchungen an der Pilotanlage in Waldbröl konnten die Ergebnisse aus den Laborversuchen bestätigt werden. An der Pilotanlage wurden Ozondosen von 7,5 mg/l, 12,5 mg/l und 30 mg/l bei Kontaktzeiten von 7,5 Minuten und 15 Minuten untersucht. Die Ergebnisse für den Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien sind in Abbildung 8-21 dargestellt: Während der Zulauf zur Ozonanlage in allen untersuchten Proben LID-Werte von über vier hatte, waren im Ablauf der Ozonanlage alle Proben untoxisch (LID=1). Dies war unabhängig von Kontaktzeit und Ozondosis.



**Abbildung 8-21: Toxizität des MBR-Filtrats vor und nach Ozonung im Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien**

Schon der Ablauf des MBR erwies sich im Algentest als nicht mehr toxisch. Wie in Abbildung 8-22 dargestellt waren die Proben auch nach Behandlung mit 7,5 mg/l und 12,5 mg/l Ozon untoxisch (LID=1). Allerdings wurde im Algentest bei einer Ozondosis von 30 mg/l im Ablauf der Ozonanlage eine im Vergleich zum Zulauf leicht erhöhte Toxizität nachgewiesen; die mit 30 mg/l Ozon behandelten Proben wiesen unverdünnt eine Wachstumshemmung von 14 % bzw. 16 % auf, während vor Ozonung keine hemmenden Effekte (Hemmung unter <5 %) festgestellt werden konnten.

Für die leicht erhöhte Toxizität der mit einer Dosis von 30 mg/l Ozon behandelten Proben könnte noch vorhandenes Restozon in den Proben ursächlich sein. Dies konnte im Rahmen des Projektes nicht abschließend geklärt werden.



**Abbildung 8-22: Toxizität des MBR-Filtrats vor und nach Ozonung im Wachstumshemmtest mit Algen**

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit Ozondosen von 7,5 mg/l und 12,5 mg/l (entspricht einer spezifischen Ozonzehrung von 0,52 bzw. 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) die im Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien detektierte Resttoxizität im Ablauf des MBR vollständig beseitigt werden konnte. Da auch in allen anderen eingesetzten Biotestsystemen mit diesen Ozondosen keine toxischen Effekte detektiert wurden, weist nichts auf die Entstehung toxischer Nebenprodukte hin. Wie sich der Einsatz höherer Ozondosen, auf die Toxizität des behandelten Wassers auswirkt, ist klärungsbedürftig.

### 8.3.3.2 Reproduktionstest mit *Daphnia magna*

In orientierenden Vorversuchen wurde das Filtrat des MBR am Standort Waldbröl einer Ozonungsanlage zugeführt und in einem ersten Durchgang mit einer Ozondosis von 7,5 mg O<sub>3</sub>/l versetzt, was einer spezifischen Ozonzehrung von 0,52 g<sub>O<sub>3</sub></sub>/g<sub>DOC</sub> entsprach. Die Kontaktzeit lag bei 7,5 Minuten. Der Ablauf der Ozonanlage wurde in dem Pilotversuch rezirkuliert und nochmals mit einer Ozondosis von 7,5 mg O<sub>3</sub>/l für 7,5 Minuten behandelt. Sowohl aus dem Zulauf zur Ozonanlage als auch aus dem Ablauf des einfach behandelten und zweifach mit Ozon behandelten Abwassers wurden Proben für einen chronischen Daphnientest/Reproduktionstest mit *Daphnia magna* entnommen. Wie

bereits unter Kapitel 8.3.1.3 aufgeführt, wies der Testansatz mit dem Ablauf des MBR eine höhere Reproduktion sowie einen höheren Anteil an deformierten Nachkommen auf. Darüber hinaus waren die in den Abwasserproben gehälterten Muttertiere größer als in den Kontrollen. Für die Probe, welche mittels 7,5 mg O<sub>3</sub>/l Ozon für 7,5 Minuten behandelt wurde, konnte eine Reduktion des Anteils an deformierten Nachkommen festgestellt werden. Nach zweimaliger Behandlung mit Ozon war der Anteil an deformierten Nachkommen ebenfalls geringer als im Ablauf des MBR, allerdings wurde in dieser Probe eine erhöhte Mortalität bei den Muttertieren festgestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde von einer mehrfachen Ozonung bereits mit Ozon behandelter Abwässer abgesehen. Hier besteht weiterer Untersuchungsbedarf.

### 8.3.3.3 Gentoxische Untersuchungen

In allen untersuchten Fällen konnte unabhängig von der Höhe oder Einwirkzeit der Ozon-dosierung eine vollständige Reduktion der gentoxischen Befunde dokumentiert werden. Die Untersuchungsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 8-21: Gentoxizität im Zu- und Ablauf der Ozonanlage**

Versuchseinstellung Ozondosis/ Kontaktzeit	Zulauf Ozonung		Ablauf Ozonung	
	G <sub>EU</sub>	G <sub>EA</sub>	G <sub>EU</sub>	G <sub>EA</sub>
7,5 mg O <sub>3</sub> /l 7,5 min	48	10	1,5	1,25
	24	5	1,5	1,25
	24	5	1,5	1,25
7,5 mg O <sub>3</sub> /l 15 min	96	10	1,5	1,25
	12	5	1,5	1,25
12,5 mg O <sub>3</sub> /l 7,5 min	48	1,25	1,5	1,25
	24	5	1,5	1,25
	24	5	1,5	1,25
12,5 mg O <sub>3</sub> /l 15 min	24	2,5	1,5	1,25
	24	2,5	1,5	1,25
	24	2,5	1,5	1,25

#### 8.3.3.4 Untersuchungen auf endokrines Potential

Wie bereits in Kapitel 8.3.1.3 aufgeführt, wies der unverdünnte Ablauf des MBR ein nur geringfügig höheres endokrines Potential als die Negativkontrolle auf. Um die Wirksamkeit einer weitergehenden Behandlung mittels Ozon zu untersuchen, wurde daher mit aufkonzentrierten Proben gearbeitet. Während der unbehandelte Ablauf des MBR schon bei einer 3,3-fachen Aufkonzentrierung ein signifikant höheres endokrines Potential als die Negativkontrolle aufwies, war dies nach Ozonung mit 7,5 mg/l Ozon erst nach einer 10-fachen Aufkonzentrierung der Fall. Bei weiterer Erhöhung der Ozondosis auf 12,5 mg O<sub>3</sub>/l konnten nach Ozonung auch bei der höchsten Konzentrationsstufe (100fache Aufkonzentrierung) keine signifikant höheren Effekte als in der Negativkontrolle festgestellt werden.

## 9 Kombination von substanzspezifischer und wirkungsbezogener Analytik

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde neben den in Kapitel 8 beschriebenen chemischen und wirkungsbezogenen Untersuchungsmethoden auch ein von BIELING ET AL. [2008] und BIELING [2009] weiterentwickeltes Verfahren zur Kopplung von wirkungsbezogener Analytik mit chromatographisch-spektrometrischen Methoden eingesetzt. Die Methode basiert auf bereits von SEIFERT ET AL. [1999b] bzw. OOSTERKAMP ET AL. [1996] beschriebenen Verfahren.

Das Prinzip des weiterentwickelten Verfahrens wird im Folgenden erläutert: Ein Protein, das Substanzen mit estrogenem Potential selektiv zu binden vermag, wird auf einem inerten Festphasenmaterial, welches in eine Perkolationsäule eingebracht werden soll, immobilisiert. Dieses immobilisierte, estrogenbindende Protein soll bei der Säulenpassage von Abwasserproben alle Substanzen, welche eine mehr oder minder stark ausgeprägte Bindungsaffinität zum Estrogenrezeptor besitzen, aus der wässrigen Phase heraus selektiv extrahieren und binden. D.h. die Stoffe mit Bindungsaffinität zum Estrogenrezeptor werden der originären Probe entzogen und an dem Protein angereichert, während die übrigen Matrixkomponenten der Probe in Lösung verbleiben und aus der Säule eluieren. Vorteilhaft dabei ist, dass eine Elution der unerwünschten Matrixstoffe teilweise bereits bei der Säulenpassage der zu extrahierenden Probe erfolgt. Weitere, noch verbliebene unspezifisch gebundene, nicht-estrogene Substanzen in der Säule werden mit einem nachfolgenden Waschschrift entfernt. Die am estrogenbindenden Protein durch komplexe Rezeptor-Ligand-Wechselwirkung (Ionenbindungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Bindungen) festgehaltenen estrogenen Verbindungen lassen sich danach gezielt durch Spaltung der Protein-Ligand-Bindung mittels einer wässrigen, essigsäuren Lösung eluieren. Die EDCs enthaltenden Eluate der Rezeptorsäule können nach einem Entsalzungsschritt durch Anreicherung der EDCs auf einer SPE-Kartusche und dabei stattfindender Elution der Salze substanzspezifisch nach Desorption bestimmt werden. Dazu werden sie an einer RP-C18-Umkehrphase chromatographisch getrennt und die Inhaltsstoffe massenspektrometrisch (LC/MS) detektiert. Unter Zuhilfenahme von Standardsubstanzen lassen sich die nachgewiesenen, aufgrund ihrer Retentionszeit identifizierten EDCs auch quantifizieren. Die Identifizierung kann aber auch anhand der durch LC/MS/MS erzeugten Produktionspektren der einzelnen Substanzen erfolgen. Zur Quantifizierung im LC/MS- oder LC/MS/MS-Modus ist jedoch in jedem Fall ein Standard erforderlich. Alternativ kann z.B. bei einer Probeentnahme, der sich keine unmittelbare Messung der EDCs anschließen kann oder soll, wie folgt vorgegangen werden: Die noch Salze enthaltende Lösung wird zur Reinigung und/oder Konservierung mittels Festphasenextraktion (SPE)

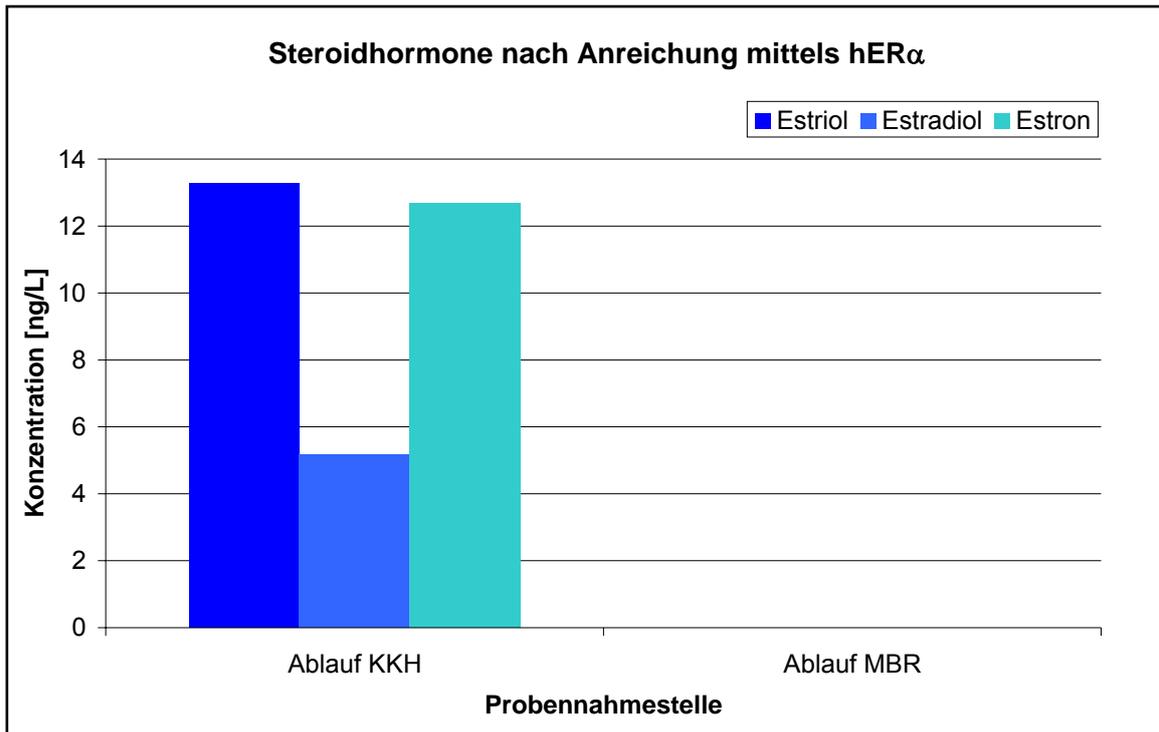
auf einer C18-RP-Säule aufgezogen, wobei die Salze im letzten Reinstwasser-Spülvorgang eliminiert werden. Die angereicherten Stoffe sind so durch SPE angereichert, im Stickstoffstrom ( $N_2$ ) getrocknet, im Dunkeln und unter  $N_2$  gelagert, bei Temperaturen um  $-18^\circ C$  über mehrere Wochen haltbar. Während dieser Zeit oder bereits unmittelbar nach Anreicherung können sie jedoch nach Elution mittels Methanol jederzeit einer substanzspezifischen Bestimmung mittels LC/MS und LC/MS/MS zugeführt werden.

Das oben beschriebene Verfahren wurde eingesetzt, um Einzelsubstanzen im behandelten und unbehandelten Krankenhausabwasser zu bestimmen und daraus das endokrine Gesamtpotential mit Hilfe der Äquivalenzwerte [GAIDO ET AL. 1997 UND MATTHEWS ET AL. 2000] zu ermitteln. Zur Bestimmung von EDCs mit estrogenem Potential wurden das unbehandelte und das im MBR behandelte Krankenhausabwasser untersucht. Dabei wurde deutlich, dass der Ablauf des KKH ca.  $30 \pm 4,3$  ng/l der natürlichen Steroidhormone enthielt (vgl. Abbildung 9-1). Diese gliederten sich wie folgt auf: Estradiol ( $5,2 \pm 0,3$  ng/l), Estriol ( $13,3 \pm 1,1$  ng/l) und Estron ( $12,7 \pm 1,5$  ng/l). Darüber hinaus konnten die Xenoestrogene Bisphenol A (BPA) und tertiäres-Nonylphenol (t-NP) gezielt erfasst und quantifiziert werden.

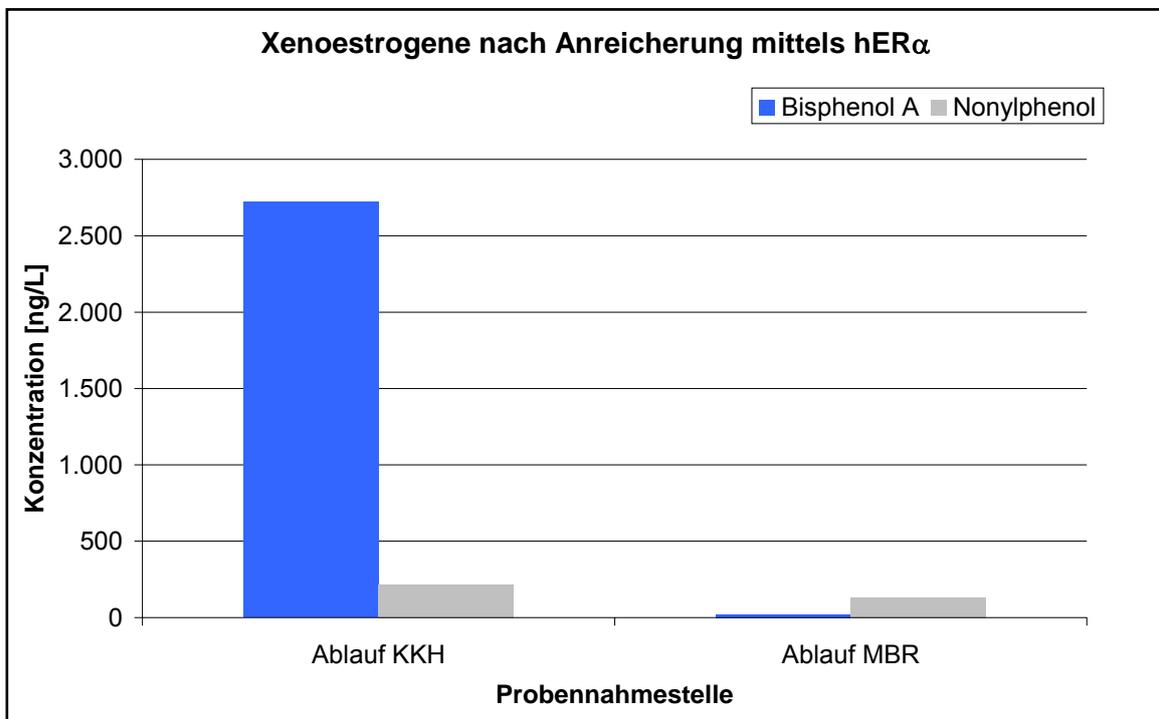
Die Ergebnisse der Bestimmungen der natürlichen Estrogene sowie der Xenoestrogene BPA und t-NP in Zu- und Ablauf des MBR des KKH Waldbröl sind in den Abbildung 9-1 und 9-2, sowie in Form von Estrogenäquivalenten in Abbildung 9-3 dargestellt

Während im Ablauf des KKH natürliche Steroidhormone nachweisbar sind, werden diese im MBR-Behandlungsprozess bereits vollständig eliminiert. Die Verminderung des Gehaltes an BPA auf durchschnittlich 22 ng/l fällt dabei sehr viel stärker aus als die des t-NP, welches nach MBR-Behandlung noch 130 ng/l beträgt.

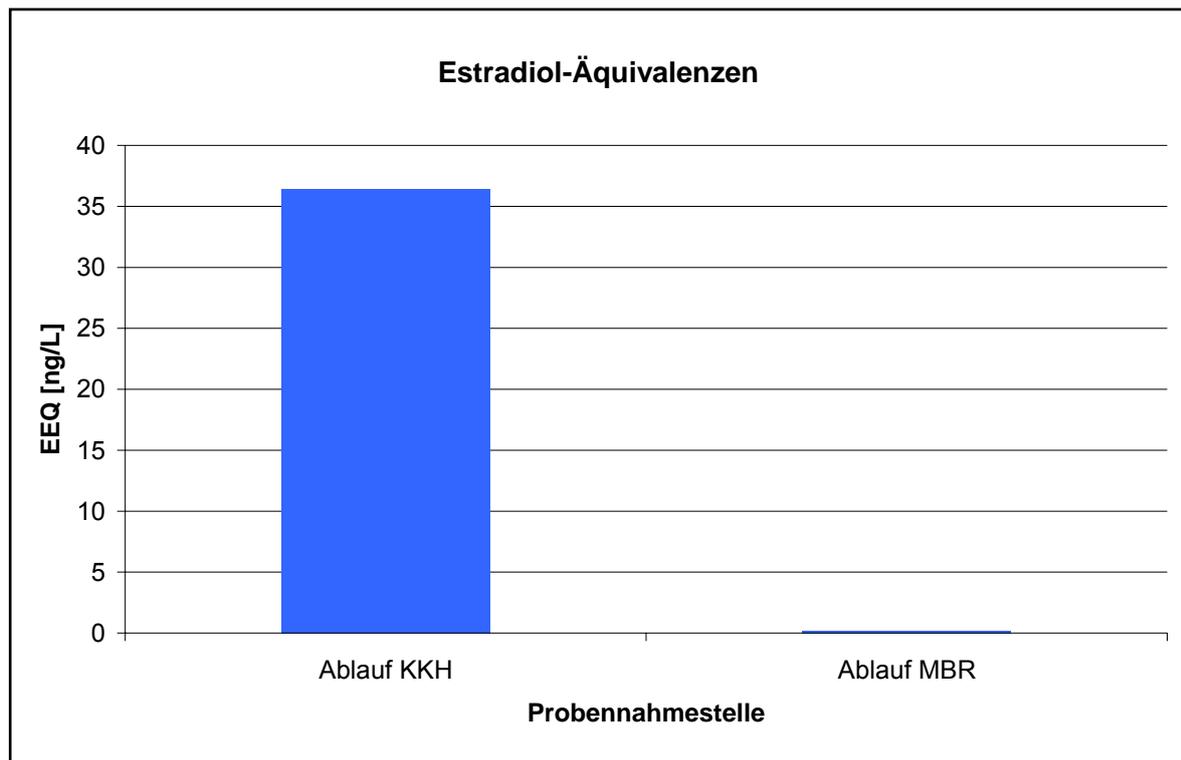
Die Konzentrationen der ausgewählten Substanzen der einzelnen Probeentnahmestellen wurden in Estradiol-Equivalenzkonzentrationen (EEQ) umgerechnet, wobei man sich der Äquivalenzfaktoren von MATTHEWS ET AL. [2000] und GAIDO ET AL. [1997] bediente. So zeigt der Krankenhausablauf einen EEQ von 36 ng/l, während der Ablauf des MBR nur noch einen EEQ von 0,2 ng/l aufweist. Dies entspricht einer Eliminationsrate von mehr als 99 %.



**Abbildung 9-1: Gehalte an unterschiedlichen Steroidhormonen im unbehandelten und im gereinigten Krankenhausabwasser**



**Abbildung 9-2: Gehalte unterschiedlicher Xenoestrogene (BPA und t-NP) im unbehandelten und im gereinigten Krankenhausabwasser**



**Abbildung 9-3: Estradiol-Äquivalenzkonzentrationen im unbehandelten und gereinigten Krankenhausabwasser**

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass im Rahmen des Forschungsprojektes die Grundlagen für die Etablierung eines Verfahrens zur Kopplung von substanzspezifischer und wirkungsbezogener Analytik von estrogen wirksamen Substanzen im Abwasser geschaffen wurden. Die ersten, mit diesem Verfahren gewonnenen Ergebnisse zum estrogenen Gesamtpotential des unbehandelten und behandelten Krankenhausabwassers sind mit den Ergebnissen des bereits standardisierten LYES-Assay vergleichbar. Es zeigte sich, dass das estrogene Potential des Krankenhausabwassers durch die Reinigung im MBR bereits deutlich vermindert wurde. Die im Ablauf des MBR bestimmten Werte liegen im Bereich der Hintergrundbelastung. Die Ergebnisse des von BIELING [2009] weiterentwickelten Verfahrens deuten darauf hin, dass durch eine Behandlung des Krankenhausabwassers im MBR die natürlichen Steroidhormone Estradiol, Estriol und Estron vollständig eliminiert wurden. Die Xenoestrogene Bisphenol A (BPA) und tertiäres-Nonylphenol (t-NP) wurden im MBR teilweise eliminiert.

## 10 Energiebedarf und Wirtschaftlichkeitsberechnungen

### 10.1 Energiebedarf und Energieoptimierung des MBR

Der Energiebedarf des MBR stellt für die Gesamtanlage zur Krankenhausabwasserbehandlung einen maßgeblichen Bestandteil der Betriebskosten dar. Aus ökologischen Gesichtspunkten und vor dem Hintergrund, dass die Abwasserbehandlungskosten eine spätere Verbreitung einer Technologie zur separaten Krankenhausabwasserbehandlung wesentlich beeinflussen, wurden im Rahmen einer Versuchsreihe an der Großanlage Untersuchungen zur Optimierung des Energiebedarfs durchgeführt.

Zunächst ist festzuhalten, dass der Energiebedarf des MBR zur Krankenhausabwasserbehandlung gegenüber konventionellen MBR erhöht ist. Ein Grund dafür ist die aufwändige Abluftbehandlung und insbesondere das vorgeschaltete Heizregister zur Begrenzung der relativen Luftfeuchte vor der Abluftbehandlungsanlage mit einer maximalen Nennleistungsaufnahme von 15 kW. Bei der Betrachtung von spezifischen Energieverbräuchen je Kubikmeter behandelten Abwassers ist zudem zu berücksichtigen, dass das Krankenhausabwasser deutlich höher mit organischen Substanzen und Nährstoffen belastet ist, als herkömmliches kommunales Abwasser (siehe Tabelle 5-4).

Die Optimierung wurde in insgesamt vier Versuchsphasen durchgeführt. Zunächst wurde vorab ein Referenzzustand vor den Optimierungsmaßnahmen aufgenommen. Diese Phase erstreckte sich vom 16.07.2008 bis zum 30.09.2008. Der Beginn der Phase wurde bewusst gewählt, da am 09.07.2008 die erste Reinigung der Membranmodule durchgeführt und am 15.07.2008 die Maximal-Frequenzen der Zulaufpumpen angepasst wurden.

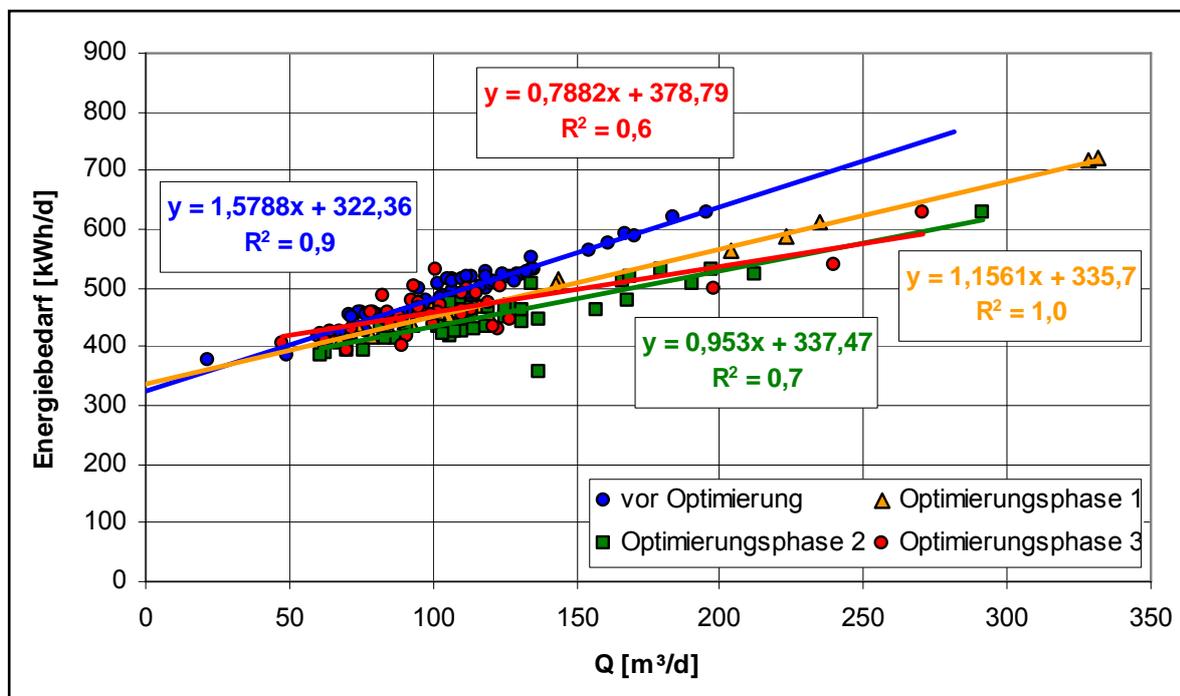
In der ersten Optimierungsphase (01.10.2008 bis 02.11.2008) wurde der Fluss, mit dem in der Membranstufe filtriert wird, von 12,5 l/(m<sup>2</sup>·h) auf 20 l/(m<sup>2</sup>·h) angehoben. Die Maßnahme reduziert die Filtrationsdauer und damit auch die Laufzeit des Hauptverbrauchers der Anlage, dem Cross-Flow-Gebläse. Zur Begrenzung der Schalthäufigkeiten und damit der Vor- und Nachbelüftung wurde zudem der Einschaltpunkt der Höhenstandsregelung für den Permeatabzug um 15 cm angehoben.

In der zweiten Optimierungsphase (03.11.2008 bis 17.12.2008) wurde die Intensität der Cross-Flow-Belüftung reduziert. Vor der Optimierung lag die spezifische Belüftung pro Modul bei ca. 4 m<sup>3</sup>/min. Dies ist die Obergrenze des vom Membranhersteller angegebenen Bereichs, in dem eine Gewährleistung für die Module übernommen wird. Der vom Hersteller angegebene Minimalwert dieses Bereichs liegt bei 2,8 m<sup>3</sup>/min. Im Rahmen der Optimierung wurde die Drehzahl des Cross-Flow-Gebläses von 50 Hz auf 40 Hz reduziert. Da es sich bei einem Drehkolbengebläse um einen Zwangsförderer handelt, kann die Fördermengereduktion als in etwa proportional zur Reduktion der Frequenz

angenommen werden. Die Belüftung pro Modul lag in der zweiten Optimierungsphase daher bei ca. 3,2 m<sup>3</sup>/min

In einer dritten Optimierungsphase (18.12.2008 bis 30.01.2009) wurde untersucht, ob mit einer Verringerung des Sauerstoffsollwerts für das Belebungsbecken während der Nitrifikationsphasen ebenfalls eine signifikante Reduktion des Energiebedarfs einhergeht. Alle Betriebseinstellungen während der verschiedenen Optimierungsphasen können auch der Tabelle 10-1 entnommen werden.

Abbildung 10-1 zeigt den Energiebedarf über der im MBR behandelten Abwassermenge während der verschiedenen Betriebsphasen. Für jede Phase sind die im Prozessleitsystem des MBR gemessenen, spezifischen Energieverbräuche sowie eine lineare Regressionsgerade inkl. zugehöriger Formel und Bestimmtheitsmaß dargestellt:



**Abbildung 10-1: Ergebnisse Energieoptimierung MBR**

Der Energieverbrauch verhält sich mit einem hohen Bestimmtheitsmaß linear zur behandelten Abwassermenge. Zudem ist zu erkennen, dass sich im Bereich von geringen Wassermengen (< 80 m<sup>3</sup>/d) die Energieverbräuche während der Optimierungsphasen kaum unterscheiden. Mit zunehmender behandelte Abwassermenge zeigen sich jedoch deutliche Einsparungen in den Optimierungsphasen 1 und 2. Bezogen auf den mittleren Betriebspunkt der Anlage von Q = 114 m<sup>3</sup>/d bringen die Maßnahmen der Optimierungsphase 3 keine signifikanten Verbesserungen.

**Tabelle 10-1: Energiebedarf des MBR am Betriebspunkt Q = 114 m<sup>3</sup>/d**

		vor Opt.	Phase 1	Phase 2	Phase 3
<b>Energiebedarf absolut</b>	<b>[kWh/d]</b>	502	467	447	468
<b>Energiebedarf spezifisch</b>	<b>[kWh/m<sup>3</sup>]</b>	4,42	4,11	3,94	4,12
<b>Prozentuale Einsparung</b>	<b>[%]</b>	-	6,91	10,85	6,64

Im Ergebnis zeigt sich, dass insbesondere das Heraufsetzen des Flusses und die Reduktion der Drehzahl des Cross-Flow-Gebläses zu einer Energieeinsparung führen. Insgesamt ergibt sich für die Phasen 1 und 2 eine Einsparung von knapp 11% gegenüber dem Betrieb vor der Optimierung. Beide Maßnahmen zeigten bis einschließlich Mai 2009 keine negative Beeinflussung der Membranperformance (siehe Abbildung 8-2).

Das Herabsetzen des Sauerstoffsollwerts im Belebungsbecken hingegen führt zu keiner weiteren Reduktion des Energiebedarfs. Bei geringen Wassermengen erhöht sich der Energiebedarf sogar. Dies ist vermutlich in unterschiedlichen Abwasserbelastungen in den verschiedenen Optimierungsphasen begründet. Es zeigt sich während der Versuchsreihe, dass eine Regelung des Sauerstoffbedarfs während der belüfteten Phasen problematisch ist. Dies ist vermutlich auf die messtechnische Erfassung des Sauerstoffgehalts im Belebungsbecken zurückzuführen. Die Rezirkulation von sauerstoffreichem Belebtschlamm aus dem MBR in das kleine Belebungsbecken und das Aufwirbeln von während der Denitrifikationsphase abgesetztem sauerstoffarmem Bodenschlamm beim Einsetzen der Nitrifikation beeinflussen den Messwert derart, dass eine Regelung nicht möglich ist. Die Folge waren während dieser Versuchsphase zeitweilig erhöhte Ammonium-Ablaufwerte. Im Anschluss an die 3. Optimierungsphase wurde der Sauerstoffsollwert wieder auf 9 mg/l angehoben, sodass während der Nitrifikationsphase praktisch immer maximal belüftet wird.

Dauerhaft wurden die Betriebseinstellungen der Optimierungsphasen 1 und 2 beibehalten. Die absoluten und spezifischen Energieverbräuche des anschließenden Anlagenbetriebes vom 31.01.2009 bis zum 31.05.2009 sind in den Abbildung 10-2 und Abbildung 10-3 dargestellt. Farblich abgesetzt ist ein Zeitraum von einer Woche, in dem die Abluftbehandlung aus Revisionsgründen außer Betrieb war.

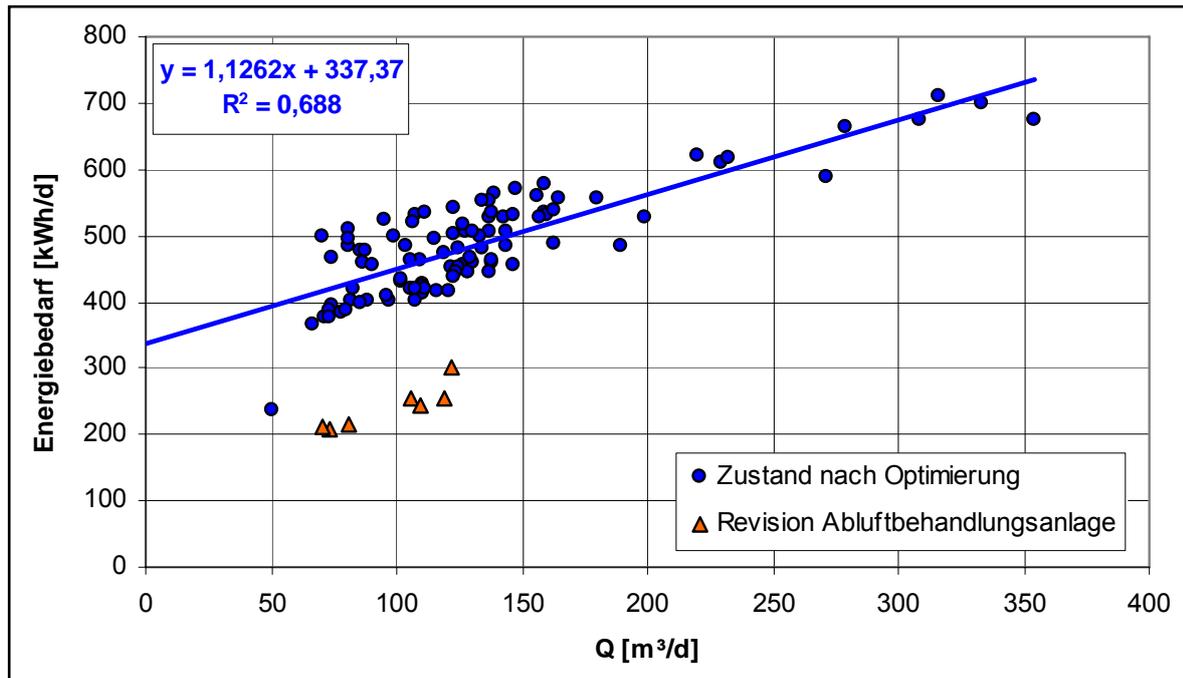


Abbildung 10-2: Energiebedarf des MBR nach Optimierung MBR

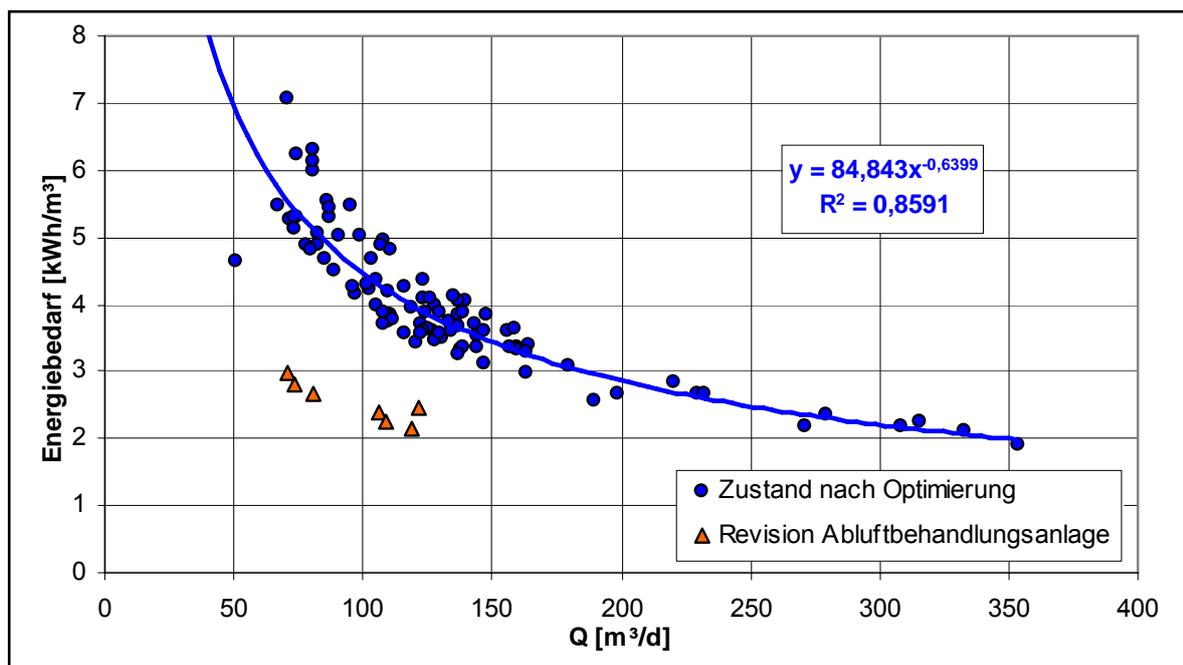


Abbildung 10-3: Spez. Energiebedarf des MBR nach Optimierung MBR

Im Bereich des mittleren Betriebspunkts von 114 m<sup>3</sup>/d liegt der Energiebedarf des gesamten MBR bei ca. 465 kWh/d bzw. 4,1 kWh/m<sup>3</sup>. Deutlich zu erkennen ist auch der bereits erwähnte Einfluss der Abluftbehandlungsanlage. Am mittleren Betriebspunkt der Anlage ergibt sich während der Revision der Abluftbehandlungsanlage ein 45% niedrigerer spezifischer Energiebedarf von ca. 2,2 kWh/m<sup>3</sup>. Dieser Wert ist mit kommunalen MBR vergleichbar. So wird für den auf eine Belastung von 900 EW

ausgelegten MBR Knautnaundorf ein spezifischer Energiebedarf von 1,3 – 2,0 kWh/m<sup>3</sup> genannt [STEIN UND KERKLIES 2003]. Für den auf 3.000 EW ausgelegten MBR Rödigen werden Energieverbräuche von 1,7 - 2,8 kWh/m<sup>3</sup> [ENGELHARDT 2003] benannt. Für den bereits etwas größeren MBR in Woffelsbach wird ein spezifischer Energieverbrauch bei mittlerer Anlagenbelastung von 1,7 kWh/m<sup>3</sup> angegeben [HÜBNER UND ROLFS 2007]. Im Gegensatz zu den beiden anderen genannten Anlagen ist der MBR Woffelsbach analog zum MBR Waldbröl mit Plattenmodulen ausgerüstet. Für eine Anlage mit einer Auslegungsgröße von 250 EW und einem Zufluss von 12 m<sup>3</sup>/d wird der Energiebedarf in der Literatur mit 6 kWh/m<sup>3</sup> abgeschätzt [GNIRSS ET AL. 2005]. Generell zeigt sich, dass der spezifische Energiebedarf für MBR-Anlagen mit sehr kleinen Ausbaugrößen massiv ansteigt und deutlich über den von für Großanlagen bekannten Werten im Bereich von 0,8-1,0 kWh/m<sup>3</sup> liegt. Der Vergleich mit den in der Literatur genannten Energieverbrauchsdaten von kleinen MBR-Anlagen zeigt, dass der erhöhte Energiebedarf der Anlage in Waldbröl plausibel durch die Abluftbehandlungsanlage begründet werden kann. Rechnet man diesen Anteil heraus, ist der spezifische Energieverbrauch der Anlage in Waldbröl nur unwesentlich gegenüber bekannten kommunalen MBR-Anlagen erhöht.

Bei maximalen täglichen Abwassermengen von 350 m<sup>3</sup>/d erreicht auch der spezifische Energiebedarf des MBR inklusive Abluftbehandlungsanlage einen Wert von < 2 kWh/m<sup>3</sup> (vgl. Abbildung 10-3). Nach Abschluss des Forschungsvorhabens werden voraussichtlich weitere Bemühungen zur Optimierung des Energiebedarfs der Abluftbehandlung durch das Kreiskrankenhaus und den Anlagenbetreiber durchgeführt. Eine weitere Erhöhung der Flussleistung des MBR ist durch die bereits erreichte maximale Förderleistung der Permeatpumpen nicht möglich. Künftige Anlagen dieser Art sollten zu Gunsten einer energetisch optimalen Betriebsweise auch höhere Spitzenflüsse ermöglichen.

## 10.2 Ist-Kostenermittlung MBR

### 10.2.1 Abwassergebühren vor Errichtung des MBR

Vor Beginn des Gesamtvorhabens wurde das Abwasser zur Behandlung der kommunalen KA Brenzingen zugeleitet. Für die Reinigung des Krankenhausabwassers ist eine vom Verschmutzungsgrad abhängige Gebühr an den Aggerverband zu entrichten. Zudem fallen Kosten für die Durchleitung des Abwassers durch das Kanalnetz der Stadt Waldbröl an. Die Berechnung der an den Aggerverband zu entrichtenden Beiträge ergibt sich aus der Multiplikation des für häusliches Abwasser zu entrichtenden Beitragssatzes mit einem Starkverschmutzerfaktor. Der Starkverschmutzerfaktor wird über Veranlagungsmessungen bestimmt. Abgaberelevant sind die Parameter Absetzbare Stoffe, TOC, N<sub>ges</sub>, P<sub>ges</sub>, pH-Wert, AOX sowie einige Schwermetalle. Ein Faktor von 1 entspricht häuslichem Abwasser. Für unbelastetes Abwasser muss infolge der hydraulischen Belastung der Klär-

anlage ein Mindestfaktor von 0,25 angesetzt werden. Die Bescheide des Aggerverbandes sahen in den Jahren 2000 bis 2003 Starkverschmutzerfaktoren zwischen 4,10 und 4,41 vor. Nach Widerspruch durch das Krankenhaus in Hinblick auf die Art der Probeentnahme und nach der Einigung, eine separate Abwasservorbehandlungsanlage für das Krankenhaus zu errichten, wurden diese auf 1,67 bis 2,21 reduziert. In den darauffolgenden Planungs- und Bauphase wurde in Einvernehmen zwischen Aggerverband und Krankenhaus ein Faktor von 1,10 angegeben.

Ohne Widerspruch und Verhandlungen über den Bau einer eigenen Abwasserbehandlungsanlage wäre für den Starkverschmutzerfaktor ein Mittelwert von 4,2 anzusetzen, was bei dem für das Jahr 2008 gültigen Beitragssatz von 1,898 €/m<sup>3</sup> spezifische Abwasserbehandlungskosten von ca. 8,0 €/m<sup>3</sup> bedeuten würde. Legt man die Werte nach Widerspruch und Einigung zu Grunde, ergeben sich ein Faktor von 1,9 bzw. spezifische Abwasserbehandlungskosten von 3,6 €/m<sup>3</sup>, sodass sich vor Errichtung des MBR für die durch das Kreiskrankenhaus zu entrichtenden Abwasserbehandlungskosten ein Bereich von 3,6 bis 8,0 €/m<sup>3</sup> ergibt.

### 10.2.2 Kosten für die Abwasserentsorgung nach Errichtung des MBR

Durch die Inbetriebnahme des MBR Ende des Jahres 2006 wurde die Kostensituation für die Abwasserentsorgung grundlegend verändert. Die Errichtungskosten des MBR betragen 1,2 Mio. €. Aufgrund der Mehrwertsteuererhöhung zum Ende des Jahres 2006 wurden nachträglich beauftragte Zusatzarbeiten, die nachlaufend ausgeführt wurden, mit dem erhöhten Mehrwertsteuersatz abgerechnet. Die Aufteilung der Kosten auf die einzelnen Gewerke kann Tabelle 10-2 entnommen werden:

**Tabelle 10-2: Investitionskosten MBR-Anlage**

	<b>Kosten netto</b>	<b>Kosten brutto</b>
Bautechnik	380.667 €	441.846 €
Maschinentechnik	299.937 €	348.116 €
E-/MSR-Technik	225.494 €	261.661 €
Membranmodule	299.000 €	346.840 €
<b>Investitionskosten</b>	<b>1.205.098 €</b>	<b>1.398.463 €</b>

Der Betrieb der Anlage wurde über einen Betriebsführungsvertrag an einen externen Dienstleister übergeben. Der Betriebsführungsvertrag umfasst nahezu alle Leistungen, die für den Anlagenbetrieb erforderlich sind. Im Einzelnen sind dies:

- Zustands- und Funktionskontrollen der gesamten Anlage
- Ermittlung der Betriebskenndaten gemäß SüwV-kom einschließlich Probeentnahmen, Analytik etc.
- Erfassung und Dokumentation aller geforderten Daten nach SüwV-kom einschließlich der Selbstüberwachungsberichte
- Führen des Betriebstagebuchs
- Beurteilung der Betriebszustände und bei Bedarf Veranlassung von Maßnahmen Reinigung und Wartung der Messsonden
- Chemische Reinigungen der Membranmodule
- Fernüberwachung und Störmeldeannahme sowie Bereitstellung und Organisation von Betriebs- und Bereitschaftspersonal (24 h/d)
- Entsorgung sämtlicher Reststoffe wie z. B. Schlamm, Siebgut, verbrauchte Chemikalien etc. (für Schlamm nur Mitbehandlung auf kommunaler KA und anschließende Verbringung in Landwirtschaft, keine thermische Entsorgung)
- Reinigung des Betriebsgebäudes
- Instandhaltung und Wartung
- Membranersatzkosten (da der Auftragnehmer für den Anlagenbetrieb auch der Membranlieferant ist)

Ausdrücklich nicht in der Betriebsführungspauschale enthalten sind eine Schlammsonderbehandlung (z. B. Verbrennung), Stromkosten sowie der Betrieb der Anlagen zur weitergehenden Behandlung des MBR-Ablaufs. Für den Betriebsführungsvertrag wurde für das erste Betriebsjahr eine Netto-Kostenpauschale 49.500 €/a vereinbart. Für die folgenden Jahre enthält der Vertrag einen jährlichen Inflationsausgleich von 3%. Ausgehend von einem jährlichen Abwasseranfall von 40.000 m<sup>3</sup>/a und derzeit 19% Mehrwertsteuer ergeben sich spezifische Abwasserbehandlungskosten von 1,47 €/m<sup>3</sup>. Mit der Übertragung des Anlagenbetriebes auf einen externen Dienstleister, der das für den Betrieb einer Abwasseranlage erforderliche Fachpersonal und Fachwissen beistellt, wurden im bisher über zwei-jährigen Anlagenbetrieb beste Erfahrungen gemacht.

Aus der letzten Stromrechnung des Energieversorgers ergibt sich für das Kreiskrankenhaus unter Berücksichtigung von Arbeits- und Leistungsanteil sowie Steuern und Gebühren ein Strompreis von 14,3 Cent/kWh brutto. Unter Berücksichtigung des ermittel-

ten Energiebedarfs von  $4,1 \text{ kWh/m}^3$  ergeben sich spezifische Energiekosten für die Abwasserbehandlung im MBR von  $0,59 \text{ €/m}^3$ .

Da das Kreiskrankenhaus über die Dauer des Forschungsvorhabens Indirekteinleiter geblieben ist und das im MBR weitgehend vorgereinigte Abwasser über die öffentliche Kanalisation der Kläranlage Brenzingen zugeleitet wird, sind nach wie vor Beiträge an den Aggerverband zu entrichten. Auf Basis des Mindestwerts für den Starkverschmutzerfaktor von 0,25 ergeben sich weitere spezifische Kosten von  $0,47 \text{ €/m}^3$ .

In eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung sind zudem die Kapitalkosten einzubeziehen. Seitens der Wirtschaftsabteilung des Kreiskrankenhauses wird nach Rücksprache mit einem Wirtschaftsprüfer nur der Eigenanteil am Gesamtvorhaben in Ansatz gebracht. Dieser wird durch das Kreiskrankenhaus linear über 15 Jahre abgeschrieben. Mit Inbetriebnahme der Anlage wurde daher eine jährliche Abschreibung in Höhe von  $34.306 \text{ €/a}$  entsprechend  $0,86 \text{ €/m}^3$  eingestellt. Die verschiedenen Kostenarten sind in Tabelle 10-3 zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 10-3: Spezifische Abwasserbehandlungskosten nach Errichtung des MBR (Ist-Zustand)**

Abschreibung Eigenanteil am MBR	$0,86 \text{ €/m}^3$
Betriebsführungskosten	$1,47 \text{ €/m}^3$
Stromkosten MBR	$0,59 \text{ €/m}^3$
Beitrag Aggerverband für Indirekteinleitung	$0,47 \text{ €/m}^3$
<b>Spezifische Abwasserbehandlungskosten brutto</b>	<b><math>3,39 \text{ €/m}^3</math></b>

Die spezifischen Gesamtkosten für die Abwasserbehandlung für das KKH Waldbröl liegen somit unter den vor Beginn des Gesamtvorhabens an den Aggerverband zu entrichtenden Beiträgen von  $3,6$  bis  $8,0 \text{ €/m}^3$ . Für die endgültigen Kosten sind noch die in Kapitel 10-3 dargestellten Kosten für die weitergehende Abwasserbehandlung zu berücksichtigen.

## 10.2.3 Abschätzung der Umbaukosten für verschiedene Abwasseranschlussszenarien

### 10.2.3.1 Ozonung

Die für die Ozonung maßgebenden Auslegungsparameter sind der Ozoneinsatz, bezogen auf die Durchflussmenge und die Reaktionszeit. In den Versuchsreihen wurden für diese Parameter ein Ozoneinsatz von 12,5 mg/l und eine Aufenthaltszeit im Reaktionsbehälter von 15 min ermittelt, wobei auch bei etwas kürzeren Aufenthaltszeiten sehr gute Eliminationsergebnisse erzielt wurden. Das Ozon kann entweder aus Sauerstoff oder aus Umgebungsluft gewonnen werden. Es werden ca. 10 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff zur Erzeugung von 1 kg Ozon benötigt [WEDECO 2009]. Bei einer Abwassermenge von 40.000 m<sup>3</sup>/a und der genannten Ozondosierung von 12,5 mg/l ergibt sich ein Sauerstoffbedarf von 5.000 Nm<sup>3</sup>/a. Ein Richtpreisangebot für die Anlieferung von flüssigem Sauerstoff (LOX) zeigte, dass aufgrund der relativ geringen Abnahmemengen und des hohen Transportkostenanteils mit Kosten in Höhe von 1,43 €/Nm<sup>3</sup> zu rechnen ist, wobei in diesen Kosten auch Mietbehälter zur Sauerstoffbevorratung enthalten sind [AIRPRODUCTS 2009]. Dieser Wert liegt deutlich über den für Großanlagen bekannten Literaturannahmen von 0,18 €/Nm<sup>3</sup> [PINNEKAMP UND MERKEL 2008]. Bei der Erzeugung von Sauerstoff aus Umgebungsluft vor Ort durch Druckwechseladsorption (PSA-System) ist mit einem Strombedarf von knapp 2 kWh/Nm<sup>3</sup> entsprechend Kosten von ca. 0,29 €/Nm<sup>3</sup> zur Sauerstoffgewinnung zu rechnen [WEDECO, 2009]. Durch die jährliche Einsparung von ca. 5.700 €/a gegenüber der Nutzung von LOX werden die Investitionskosten für eine PSA-Anlage von ca. 23.400 € in weniger als 5 Jahren amortisiert. Möglich wäre auch eine Nutzung des in großen Mengen am Kreiskrankenhaus zur Verfügung stehenden medizinischen Sauerstoffs. Dieser liegt preislich vergleichbar zur Eigenerzeugung aus Umgebungsluft. Es wären aber ebenfalls größere Investitionen in einen Anschluss (Rohrleitungen, Ventile etc.) an das vorhandene System erforderlich, welches sich nicht in unmittelbarer Nähe der Abwasserbehandlungsanlage befindet. Es wird daher eine Sauerstofferzeugung vor Ort durch ein PSA-System oder alternativ eine Ozonerzeugung direkt aus Umgebungsluft geplant. Das System besteht somit aus den folgenden maßgebenden Komponenten:

- PSA-Anlage zur Erzeugung von Reinsauerstoff aus Umgebungsluft bestehend aus Kompressor, Kältetrockner, Lufttank, PSA-Aggregat und Sauerstofftank
- Ozongenerator inkl. Ozoneintragssystem
- Reaktionsbehälter (Umrüstung Permeatspeicher)
- Nebenaggregate und Installationen (Kühlaggregat, Rohrleitungen etc.)

Die PSA-Anlage und der Ozongenerator werden im für die weitergehende Behandlungsstufe vorgesehenen Raum der Abwasserbehandlungsanlage am Kreiskrankenhaus Waldbröl errichtet. Zur Schaffung des erforderlichen Reaktionsvolumens wird der vorhandene Permeatspeicher umgerüstet. Dabei werden ein 6 m<sup>3</sup> großer, geschlossener Reaktionsbehälter und ein ca. 2 m<sup>3</sup> großer Ablaufschacht geschaffen. Es fallen daher nur geringe Kosten für bauliche Anlagen an. Dem Reaktionsbehälter läuft das über den Injektor mit Ozon angereicherte Permeat zunächst im unteren Bereich zu und wird durch eine Leitwand in eine Aufwärtsströmung gezwungen. Der Ablauf zum Ablaufschacht erfolgt wieder am Boden des Behälters. Diese Strömungsführung stellt sicher, dass überschüssiges Ozon im geschlossenen Behälter ausgasen kann. Gelöste Ozon-Restmengen können im Ablaufschacht noch abreagieren. Die Abluft wird aktiv mit einem Seitenkanalverdichter aus den Behältern abgezogen und einem Restozonvernichter zugeführt, um ein Austreten von Ozon zu verhindern. Die Zuluftansaugung erfolgt über den Ablaufschacht in den Reaktionsbehälter. Das System wird intervallweise betrieben und damit direkt druckseitig der Permeatpumpen installiert. Die maximale Förderleistung der Permeatpumpen beträgt 32 m<sup>3</sup>/h. Auf dieser Basis ergibt sich eine erforderliche Ozondosierung von 400 g/h. Der Ozoneintrag ist in einem Bereich von 10% bis 100% regelbar. Mit Anrechnung des Ablaufschachts ergibt sich eine Reaktionszeit von 15 min. Mit einer Reaktionszeit im geschlossenen Reaktionsbereich von 11,25 min sollten bereits ausreichende Eliminationsergebnisse erzielt und das eingesetzte Ozon weitestgehend aufgezehrt werden. Sollte dies wider Erwarten nicht der Fall sein wird die Förderleistung der Permeatpumpen auf 24 m<sup>3</sup>/h reduziert, um eine ausreichende Reaktionszeit im Reaktionsbereich sicher zu stellen.

Aus Gründen der Arbeitssicherheit werden im Technikraum und oberhalb des Ablaufschachts Ozonmessungen angeordnet. Im Technikraum wird zudem eine Sauerstoffmessung installiert. Zur Überwachung der Ozonzehrung wird sowohl die Ozonkonzentration im Off-Gas als auch in der Wasserphase im Ablaufschacht überwacht.

Die maßgebenden Auslegungsparameter können der Tabelle 10-4 entnommen werden:

**Tabelle 10-4: Auslegungsdaten Ozonanlage**

Auslegungsdurchfluss	24 bis 32 m <sup>3</sup> /h
Ozoneinsatz	12,5 mg/l
Ozonerzeugung	400 g/h
Reaktionszeit	11,25 bis 15,00 min
Reaktionsvolumen	3 x 2 = 6 m <sup>3</sup>

Die Investitionskosten auf Basis eines Richtpreisangebots betragen für die Hauptaggregate 230.000 € und setzen sich wie in Tabelle 10-5 dargestellt zusammen [WEDECO, 2009]:

**Tabelle 10-5: Investitionskosten Ozonanlage**

	<b>Kosten brutto</b>
PSA-Anlage, Ozongenerator, Reaktionsbehälter	207.300 €
Nebenaggregate	22.700 €
<b>Investitionskosten</b>	<b>230.000 €</b>

Der Energiebedarf für die Ozonerzeugung liegt mit dem vorgesehenen Generator bei ca. 11 kWh/kg Ozon. Unter den oben genannten Bedingungen benötigt die Sauerstoff-erzeugung in der PSA-Anlage ca. 20 kWh/kg erzeugtem Ozon. Die Summe der Werte liegt in dem in der Literatur angegebenen Wertebereich von 14,4 bis 33,4 kWh/kg Ozon [SCHUMACHER 2006]. Unter Berücksichtigung der Nebenaggregate wie Injektorpumpe und Kühlaggregat wird für das Gesamtsystem während der Ozonung ein Energiebedarf von 40 kWh/kg angesetzt. Dies entspricht einer Leistungsaufnahme von ca. 16 kW. Das System wird intervallweise betrieben. Wird die bisherige Betriebsweise des MBR ( $Q_{\max} = 32 \text{ m}^3/\text{h}$ ) zu Grunde gelegt, ergibt sich bei einer jährlichen Wassermenge von knapp 40.000 m<sup>3</sup> und der Berücksichtigung einer Nachlaufzeit des Systems für Spülung etc. von 10 %, eine jährliche Betriebsdauer von ca. 1.380 h. Außerhalb der Betriebsdauer ist mit einer StandBy-Leistungsaufnahme von ca. 0,15 kW zu kalkulieren. Die Anlage läuft vollständig im Automatikbetrieb. Für Wartung und Instandhaltung werden jährlich 2 % der Investitionskosten angesetzt. Dieser Wert liegt im unteren Bereich des für abwassertechnische Anlagen in der Literatur empfohlenen Wertebereichs [ATV, 1996]. Der Personalbedarf für Sichtkontrollen auf einer Ozonanlage im Ablauf einer kommunalen Kläranlage mit einer Leistung von 5.000 g/h wird in der Literatur mit 1,5 h/Woche angegeben [RENSCH 2008]. Aufgrund der deutlich geringeren Leistung der Anlage wird daher für die Kostenbetrachtungen ein Wert von 0,5 h/Woche angesetzt. Sonstige Betriebsmittelkosten fallen nicht an. Die benötigte Energie der Permeatpumpen ist bereits in den Energiekosten des MBR beinhaltet.

### 10.2.3.2 Aktivkohlefiltration

Die nachgeschalteten Aktivkohlefilter werden analog zu der Ozonungsanlage direkt über die Permeatpumpen beschickt. Für die Dimensionierung der Aktivkohlefiltration sind Filtergeschwindigkeit, Kontaktzeit und Filterhöhe die maßgebenden Parameter. Zur

Bestimmung der Kosten für den Aktivkohleaustausch, ist zudem die Standzeit der Filter von Bedeutung. Die Auslegungsdaten (Tabelle 10-6) ergeben sich aus dem ScaleUp der Betriebsdaten der halbtechnischen Versuchsanlage zur nachgeschalteten Aktivkohlefiltration.

**Tabelle 10-6: Auslegungsdaten Aktivkohlefiltration**

Auslegungsdurchfluss	32 m <sup>3</sup> /h
Filtergeschwindigkeit	10 m/h
Kontaktzeit im leeren Filterbett	18 min
Anzahl Filterstraßen	3 Stück
Filterhöhe (2 Behälter pro Straße in Reihe geschaltet)	2 x 1,50 = 3,00 m
Filterdurchmesser DN	1.200 mm
Filtervolumen gesamt	10 m <sup>3</sup>
Filterstandzeit	4 Monate
Dichte Aktivkohle	600 kg/m <sup>3</sup>
Jährlicher Aktivkohleverbrauch	18 t

Die diskontinuierliche Beschickung der Aktivkohlefilter wurde im Langzeitversuch bereits simuliert. Die oben genannten Ergebnisse können daher direkt für die Großanlage angesetzt werden. Die Filter können teilweise im bestehenden Gebäude untergebracht werden. Teilweise wird eine Außenaufstellung analog zu den Reaktionsbehältern der Ozonanlage vorgesehen. Es fallen daher ebenfalls nur sehr geringe Kosten für bauliche Anlagen an. Die Investitionskosten betragen gemäß einer Abschätzung 35.000 €.

**Tabelle 10-7: Investitionskosten Aktivkohlefiltration**

	<b>Kosten brutto</b>
Filterbehälter	30.000 €
Verrohrung etc.	5.000 €
<b>Investitionskosten</b>	<b>35.000 €</b>

Maßgebend für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung der Aktivkohlefiltration sind die laufenden Verbrauchsmittelkosten für die Aktivkohlelieferung. In der Literatur zu findende Angaben für spezifische Aktivkohlekosten beziehen sich meist auf Großanlagen.

PINNEKAMPUND MERKEL [2008] setzt für eine großtechnische nachgeschaltete Aktivkohlefiltration auf einer Kläranlage mit 100.000 EW spezifische Kosten 1.200 €/t an. Da jedoch analog zur Sauerstoffanlieferung aufgrund der geringen Einsatzmengen spezifisch hohe Transportkosten zu erwarten sind, wurde auch für die Aktivkohlefiltration ein Richtpreisangebot eingeholt. Gemäß diesem Angebot ist bei einer Aktivkohle auf Steinkohlebasis mit einer Jodzahl von 900 mit spezifischen von Kosten von ca. 2.400 €/t brutto zu rechnen. Dieser Preis beinhaltet die Anlieferung der frischen und die Abfuhr und Entsorgung der beladenen Aktivkohle [CHEMVIRON CARBON 2009]. Eine Reaktivierung für den erneuten Einsatz in Waldbröl ist aufgrund der geringen Mengen nicht wirtschaftlich darstellbar. Da im Wettbewerb möglicherweise günstigere Preise zu erzielen sind, wird für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen ein Wert von 1.800 €/t brutto angesetzt.

Für Wartungskosten wird ein jährlicher Wert von 2 % der Investitionskosten angesetzt (s. o.). Die Beschickung der Aktivkohlefilter erfolgt über die vorhandenen Permeatpumpen, sodass keine zusätzlichen Energiekosten anfallen. Die geringfügig höhere manometrische Förderhöhe aufgrund des Filterwiderstands wird in der Betrachtung vernachlässigt. Der Personalbedarf wird mit 1,0 h/Woche etwas höher als bei der Ozonanlage angesetzt, da die Anlage in weniger hohem Maße automatisiert und regelmäßiges händisches Eingreifen bspw. beim Filterwechsel erforderlich ist.

### 10.2.3.3 Nanofiltration/Umkehrosmose

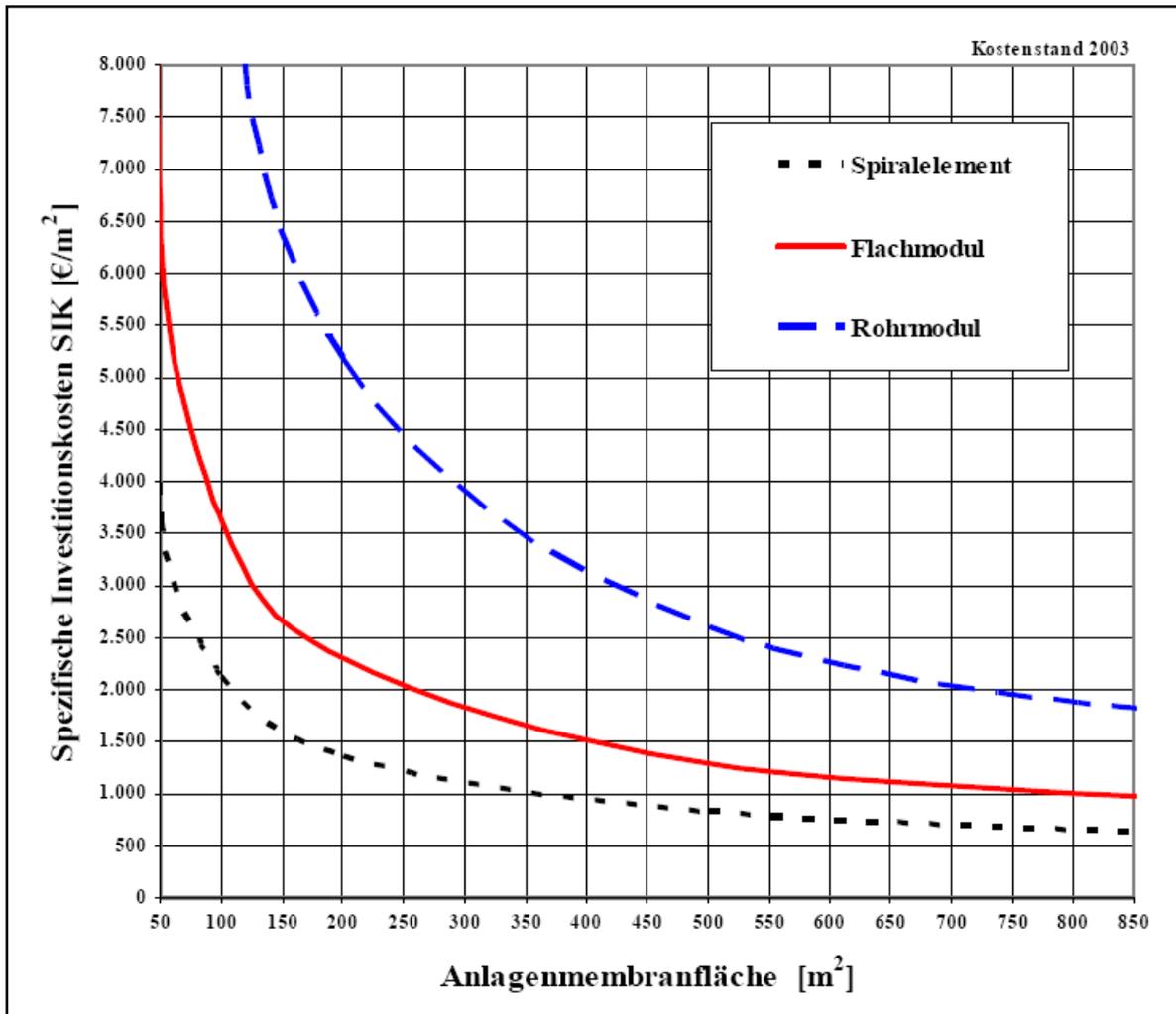
Bei den weitergehenden Membranverfahren wurde für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung eine Nanofiltrationsanlage angesetzt. Eine Umkehrosmoseanlage würde aufgrund der höheren Betriebsdrücke deutlich höhere Energiekosten verursachen. Die übrigen Kostenblöcke liegen bei beiden Verfahren in vergleichbarer Größenordnung.

Der Wirtschaftlichkeitsanalyse wird eine zweistufige Nanofiltrationsanlage mit 70% Permeatausbeute in jeder Stufe zu Grunde gelegt. Die erzielte Gesamtausbeute liegt somit bei ca. 91 %. Einen weiteren maßgebenden Auslegungsparameter stellt der Fluss dar. Aus den halbtechnischen Versuchen ergab sich für eine 70%ige Permeatausbeute ein Fluss von 10,0 L/(m<sup>2</sup>·h). Für die Behandlung des Konzentrats in der zweiten Stufe wird ein Fluss von 3,5 L/(m<sup>2</sup>·h) angesetzt, wie er sich in den Versuchen bei einer 90 %igen Ausbeute ergab. Zusätzlich wird eine Reserve für Reinigungen und andere Revisionen in der Membranfläche von 20 % eingeplant. Aufgrund der geringen Flussraten wird die Anlage im Gegensatz zu Ozonung und Aktivkohlefiltration nicht auf den maximalen Durchfluss von 32 m<sup>3</sup>/h, sondern auf den Tagesmittelwert von 4,6 m<sup>3</sup>/h ausgelegt. Dies macht eine zusätzliche bauliche Anlage in Form eines Speicherbeckens erforderlich. Die Anlagentechnik selbst wird in den bestehenden Räumlichkeiten untergebracht. Die wesentlichen Auslegungsdaten können Tabelle 10-8 entnommen werden:

**Tabelle 10-8: Auslegungsdaten Nanofiltration**

Auslegungsdurchfluss	4,6 m <sup>3</sup> /h
Ausbeute Stufe 1	70 %
Ausbeute Stufe 2	70 %
Ausbeute gesamt	91 %
Fluss Stufe 1	10,0 L/(m <sup>2</sup> ·h)
Fluss Stufe 2	3,5 L/(m <sup>2</sup> ·h)
Flächenreserve für Reinigung, Revision etc.	20 %
Membranfläche Stufe 1	384 m <sup>2</sup>
Membranfläche Stufe 2	329 m <sup>2</sup>
Jahresmenge Permeat	36.400 m <sup>3</sup> /a
Jahresmenge Konzentrat	3.600 m <sup>3</sup> /a

Für die Nanofiltrationsanlage wurden keine Richtpreise angefragt, da eine hinreichend genaue Kostenschätzung auf Basis von Literaturangaben durchgeführt werden kann. SAMHABER [2006] gibt für individuell konzipierte Nanofiltrationsanlagen die in Abbildung 10-4 dargestellten Kostenfunktionen an:



**Abbildung 10-4: Spezifische Investitionskosten für Nanofiltrationsmodule [aus SAMHABER 2006]**

Die Angaben beziehen sich auf die Anlagentechnik inkl. Membranmodule und Engineering für individuell konzipierte Anlagen. Für die zu installierende Membranfläche von etwa 700 m<sup>2</sup> ergeben sich bei Wickelmodulen spezifische Investitionskosten von ca. 700 €/m<sup>2</sup>. Aufgrund des Gesamtgenauigkeitsgrades der Kostenschätzung und der Aktualität der Daten wird auf eine Anpassung über einen Preisindex verzichtet. Der Engineering-Anteil wurde in den in den voranstehenden Varianten „Ozonung“ sowie „Aktivkohlefiltration“ nicht in Ansatz gebracht. Die Werte von SAMHABER [2006] werden daher zur besseren Vergleichbarkeit um ca. 15% auf 600 €/m<sup>2</sup> abgemindert. Aufgrund der unterschiedlichen Nutzungsdauern sind die Membranmodule kostenmäßig separat zu erfassen. EILERS [2000] kalkuliert die Membrankosten für Nanofiltrations-Wickelmodule mit ca. 75 €/m<sup>2</sup>. Damit entfallen auf die übrigen Anlagentechnik 525 €/m<sup>2</sup>. Für die Bautechnik wird ein pauschaler Ansatz getroffen. Die Ergebnisse der Investitionskostenermittlung sind in der Tabelle 10-9 dargestellt:

**Tabelle 10-9: Investitionskosten Nanofiltration**

	<b>Kosten brutto</b>
Membranmodule	53.000 €
Anlagentechnik inkl. Verrohrung	370.000 €
Bautechnik	20.000 €
<b>Investitionskosten</b>	<b>443.000 €</b>

Der Energiebedarf wird mit 1,5 kWh/m<sup>3</sup> angenommen [EILERS 2000]. Die spezifischen Kosten für die Reinigung der Module werden in der Literatur für eine Nanofiltrationsanlage zur Behandlung jodhaltiger Spülwässer aus der Röntgenkontrastmittelproduktion mit 0,30 €/m<sup>3</sup> Abwasser angegeben. Die Anlage hat einen deutlich geringeren Abwasserzulauf von 6.000 m<sup>3</sup>/a und wird mit höheren Ausbeuten betrieben [DREWS ET AL. 2003]. Der genannte Wert wird daher abgemindert und für die weiteren Berechnungen mit 0,15 €/m<sup>3</sup> angesetzt.

Hauptkostenpunkt beim Betrieb der Nanofiltrationsanlage ist die Konzentratentsorgung. DREWS ET AL. [2003] nennen für die Verbrennung des Konzentrats aus der Behandlung jodhaltiger Spülwässer einen Preis von 500 €/m<sup>3</sup>. EILERS [2000] nennt für die Verbrennung des Konzentrats aus der Sickerwasserbehandlung eine Preisspanne von ca. 150 bis 250 €/m<sup>3</sup>. Für die weiteren Berechnungen wird ein Wert von 200 €/m<sup>3</sup> angesetzt. Die Personalkosten für den Anlagenbetrieb werden mit 2 h/Woche aufgrund des Aufwands für Reinigungen etc. höher angesetzt als bei Ozonung und Aktivkohlefiltration. Für Wartung und Instandhaltung werden jährlich 2% der Investitionssumme angesetzt.

### 10.2.4 Kostenvergleich

Der Kostenvergleich erfolgt auf Basis der Jahreskosten gemäß den Leitlinien der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser [LAWA, 2003]. Hierfür sind die Investitionskosten durch Multiplikation mit dem Kapitalwiedergewinnungsfaktor (KFAKR) in Jahreskosten umzurechnen (Gleichung 10-1):

$$KFAKR(i; n) = \frac{i \cdot (1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (\text{Gl. 10-1})$$

Reale Preissteigerungen werden nicht angesetzt. Der Realzinssatz  $i$  wird mit dem von der LAWA empfohlenen Standardwert von 3% angesetzt. Die Nutzungsdauern und sich ergebenden Werte für KFAKR in Abhängigkeit der Investitionskostenart können der Tabelle 10-10 entnommen werden:

**Tabelle 10-10: Nutzungsdauern und Kapitalwiedergewinnungsfaktoren**

	Zinssatz <i>i</i>	Nutzungsdauer <i>n</i>	KAFKR
Bautechnik	3%	40 a	0,04326
Anlagentechnik	3%	15 a	0,08377
Membranmodule	3%	5 a	0,21835

Die Anlagentechnik umfasst die Maschinen- und E-/MSR-Technik sowie die Verrohrung der Aggregate. Über die Kapitalwiedergewinnungsfaktoren können die in den vorangegangenen Kapiteln ermittelten Investitionskosten in Jahreskosten umgerechnet werden. Neben den bereits erläuterten, verfahrensspezifischen Ansätzen der laufenden Kosten (Aktivkohlelieferung und –entsorgung sowie Konzentratentsorgung) werden Personalkosten mit 40 €/h angesetzt. Für die Stromkosten wird ein mittlerer Strompreis von 14,3 Cent/kWh angesetzt, wie er sich aus der letzten Jahresrechnung des Energieversorgers für das Kreiskrankenhaus ergibt. Es ergeben sich die in Tabelle 10-11 dargestellten Daten:

**Tabelle 10-11: Jahreskostenvergleich (brutto) der Verfahrenskonzepte**

	Ozonung	Aktivkohlefiltration	Nanofiltration
Kapitalkosten	19.300 €/a	2.900 €/a	43.800 €/a
Energiekosten	3.300 €/a	0 €/a	8.600 €/a
Betriebsmittelkosten	0 €/a	32.400 €/a	3.000 €/a
Entsorgungskosten	0 €/a	0 €/a	720.000 €/a
Instandhaltungskosten	4.600 €/a	700 €/a	8.900 €/a
Personalkosten	1.040 €/a	2.080 €/a	4.160 €/a
<b>Jahreskosten gesamt</b>	<b>28.240 €/a</b>	<b>38.080 €/a</b>	<b>788.460 €/a</b>
<b>Spez. Behandlungskosten</b>	<b>0,71 €/m<sup>3</sup></b>	<b>0,95 €/m<sup>3</sup></b>	<b>19,71 €/m<sup>3</sup></b>

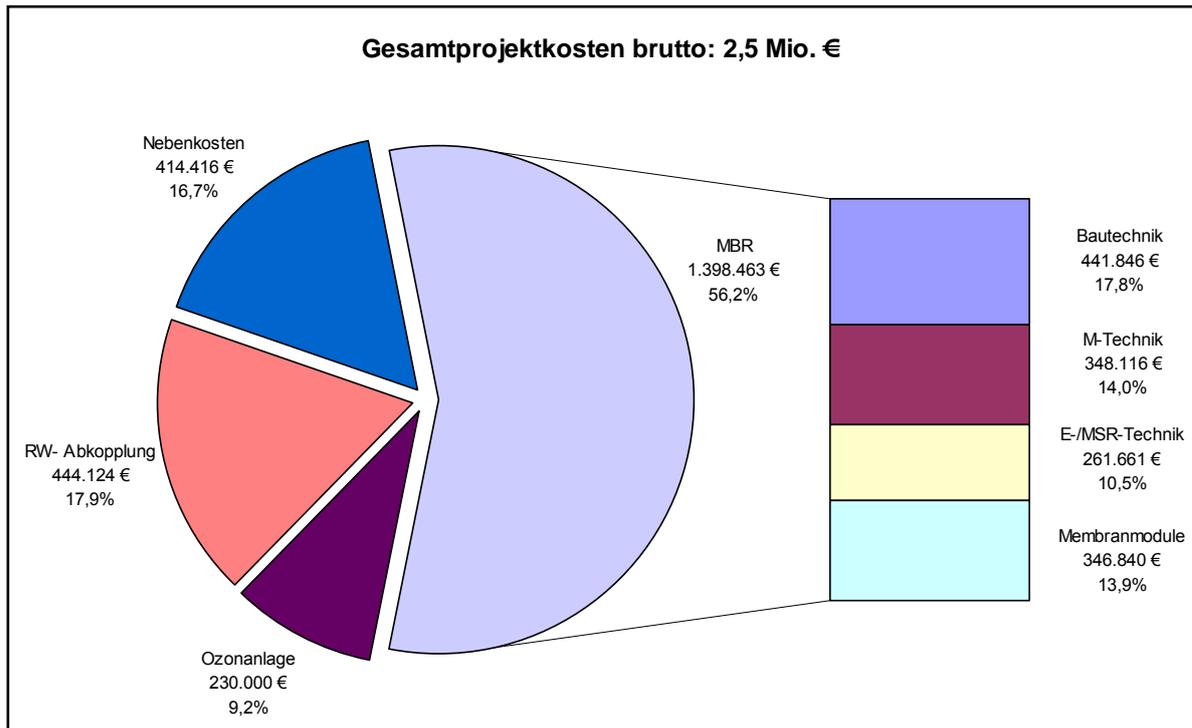
Die Kosten zur Entsorgung der beladenen Aktivkohle sind im Lieferpreis enthalten und werden daher unter Betriebsmittel- und nicht unter Entsorgungskosten erfasst. Die spezifischen Behandlungskosten beziehen sich auf einen Abwasseranfall von 40.000 m<sup>3</sup>/a.

Der Vergleich zeigt, dass sich die Ozonung als wirtschaftlich günstigste Option darstellt. Sie ist in den Jahreskosten ca. 26% günstiger als die Aktivkohlefiltration. Die Nanofiltration ist aufgrund ihrer hohen Entsorgungs- und Kapitalkosten um ein Vielfaches teurer als die anderen beiden Verfahrensvarianten. Da sowohl Ozonung als auch Aktivkohlefiltration die Reinigungsanforderungen hinsichtlich der Arzneimittelrückstände erfüllen und die Ozonung trotz der Problematik der Transformationsprodukte in den im Rahmen des Vorhabens eingesetzten Toxizitäts- und Mutagenitätstests keine Befunde zeigte, sind die beiden Verfahrensvarianten technisch als gleichwertig zu beurteilen. Die Wirtschaftlichkeitsanalyse gibt daher den Ausschlag zu einer großtechnischen Umsetzung der Ozonung.

Der Kostenunterschied von 26% ist als eher gering zu beurteilen. Unter geringfügig anderen Umständen, wie z. B. steigender Strompreis und günstigere Lieferbedingungen für Aktivkohle, kann sich das Verhältnis umkehren. Bei einem Lieferpreis von 1.300 €/t Aktivkohle und einem Strompreis von 17 Cent/kWh wären bspw. beide Varianten als kostengleich zu beurteilen. Die für den Standort Waldbröl getroffene Entscheidung hinsichtlich der weitergehenden Elimination von Arzneimittelstoffen ist daher nicht ohne weiteres auf andere Krankenhausstandorte übertragbar, sondern immer einer Einzelfallprüfung auf Basis tatsächlicher, standortbezogener Kosten zu unterziehen.

### **10.3 Gesamtkosten zur Errichtung der krankenhauseigenen Kläranlage und Abwasserbehandlungskosten nach Abschluss des Vorhabens**

Die Gesamtinvestitionskosten im Teilprojekt 2 des Pilotprojekts Kreiskrankenhaus Waldbröl „Errichtung und Betrieb der Abwasserbehandlungsanlagen sowie Durchführung sonstiger erforderlicher Baumaßnahmen“ belaufen sich mit Stand Juni 2009 auf ca. 2,5 Mio. € brutto. Darin enthalten sind bereits die geschätzten Kosten für die Errichtung der großtechnischen Ozonungsanlage, sodass nur eine geringe Differenz zu den bewilligten Gesamtkosten von 2,57 Mio. € verbleibt. Sofern sich die Ozonung im abgeschätzten Kostenrahmen bewegt, werden die verbleibenden Mittel in weitere Maßnahmen zur Regenwasserabkopplung investiert. Die Aufteilung der bisher entstandenen Kosten kann Abbildung 10-5 entnommen werden.



**Abbildung 10-5: Gesamtkosten des Pilotprojekts**

Mit 56,2% der Gesamtkosten entfällt der größte Anteil auf die Errichtung des MBR, gefolgt von einem Anteil von 17,9 % bzw. rd. 444.000 € für die Maßnahmen zur Abkopplung des Regenwassers. Bei einer abgekoppelten Fläche von rd. 1,6 ha entspricht dies spez. Abkopplungskosten von 28 €/m<sup>2</sup>. Dieser spezifische günstige Preis resultiert hauptsächlich aus der kostengünstigen Abkopplung der Parkplätze. Die spezifischen Kosten für die abgekoppelten Dachflächen liegen höher. Die Nebenkosten für Ingenieurleistungen, baugrundtechnische Untersuchungen, Vermessung, Genehmigungen etc. schlagen mit 16,7% zu Buche. Die restlichen 9,2% entfallen auf die Anlagentechnik der Ozonung.

Die Kosten für die Regenwasserabkopplung können nicht verallgemeinert oder auf andere Krankenhäuser übertragen werden. Die Maßnahmen für die Abkopplung sind individuell abhängig von den örtlichen Gegebenheiten. Im Fall Waldbröl stellte sich die Situation insofern günstig dar, als dass ein Vorfluter in unmittelbarer Nähe zum Krankenhaus verläuft, und so die Abkopplung überhaupt erst ermöglichte.

In anderen Häusern wird sich dies anders darstellen. Viele neuere Häuser entwässern bereits im Trennsystem, sodass keine Maßnahmen erforderlich werden. Für Krankenhäuser in innerstädtischer Lage, die über ein öffentliches Mischsystem entwässern, wird sich dahingegen ggf. keine Möglichkeit zur Abkopplung ergeben. In eine Betrachtung der spezifischen Abwasserbehandlungskosten werden die Investitionskosten für die Regenwasserabkopplung sowie die zugehörigen Nebenkosten daher nicht einbezogen. Zudem werden die durchgeführten Maßnahmen bei der kommenden Umstellung der Abwassergebühren auf den gesplitteten Gebührenmaßstab zu Einsparungen an anderer Stelle

führen. Die ausschließlich auf die Abwasserbehandlung bezogenen Investitionskosten, Nutzungsdauern  $n$  und Kapitalwiedergewinnungsfaktoren auf Basis eines Realzinssatzes  $i = 3\%$  sind in Tabelle 10-12 dargestellt.

**Tabelle 10-12: Investitionskosten der Abwasserbehandlung**

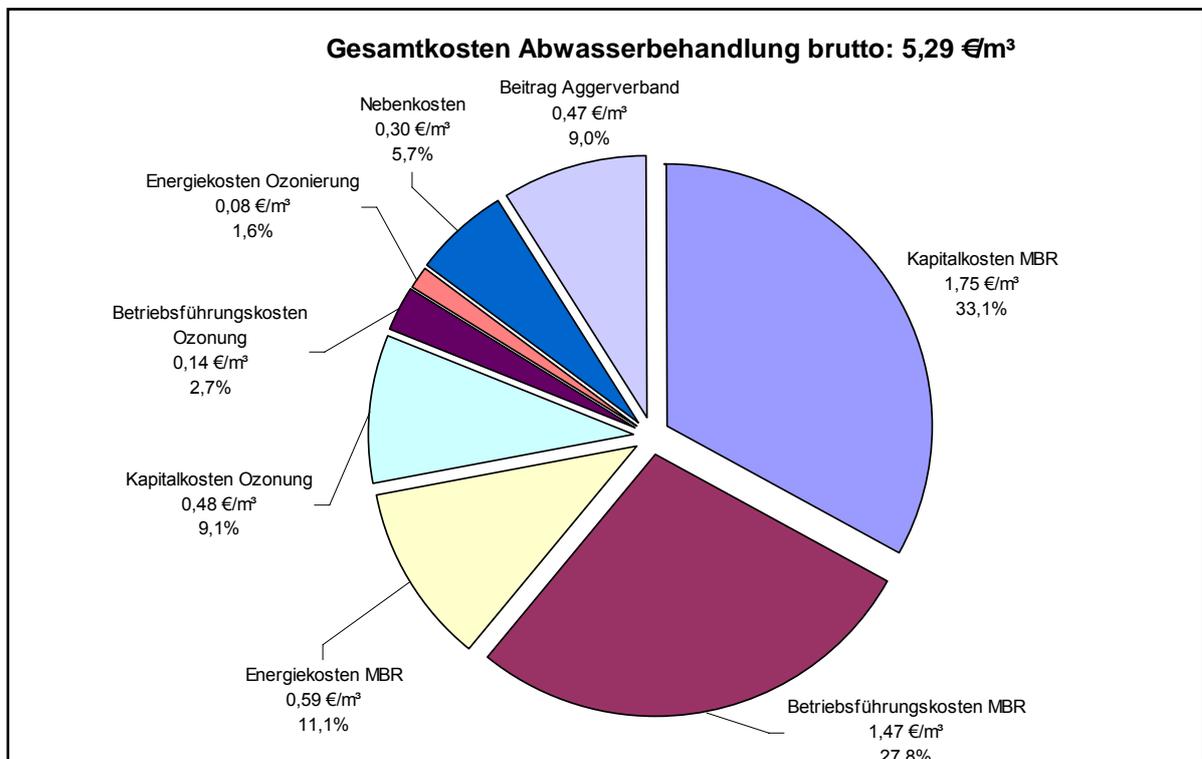
	<b>Kosten netto</b>	<b>Kosten brutto</b>	<b>Nutzungs- dauer <math>n</math></b>	<b>KAFKR</b>
Bautechnik	380.667 €	441.846 €	40 a	0,04326
Maschinenteknik MBR	299.937 €	348.116 €	15 a	0,08377
E-/MSR-Technik MBR	225.494 €	261.661 €	15 a	0,08377
Membranmodule	299.000 €	346.840 €	10 a	0,11723
Anlagentechnik Ozonung	193.277 €	230.000 €	15 a	0,08377
Nebenkosten	233.919 €	277.778 €	40 a	0,04326
<b>Gesamtkosten</b>	<b>1.632.295 €</b>	<b>1.906.241 €</b>	-	-

Bezogen auf die angeschlossenen 978 EW betragen die spezifischen Investitionskosten 1.669 €/EW netto. Bezogen auf die Zahl von 342 Betten ergibt sich ein Kennwert von 4.773 €/Bett. Mit den genannten Kapitalwiedergewinnungsfaktoren lassen sich die Investitionskosten in Jahreskosten umrechnen. Um eine Übertragbarkeit auf andere Krankenhäuser zu ermöglichen, werden die Gesamtkosten und nicht nur der Eigenanteil des Kreiskrankenhauses betrachtet. Die jährlichen Betriebskosten für MBR und Ozonung lassen sich den Kapiteln 10.2.2 und 10.2.3.1 entnehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in der Betriebsführungspauschale für den MBR die Membranersatzkosten enthalten sind. Ein Kapitaldienst für die Membranmodule wird daher nicht angesetzt. Die Gesamtbetriebskosten ergeben sich in Summe wie in Tabelle 10-13 dargestellt:

**Tabelle 10-13: Jahreskosten (brutto) für die Abwasserbehandlung**

	Jahreskosten	Spezifische Kosten
Kapitalkosten MBR (ohne Membranen)	70.194 €	1,75 €/m <sup>3</sup>
Betriebsführungskosten MBR (inkl. Membranersatz)	58.905 €	1,47 €/m <sup>3</sup>
Energiekosten MBR	23.452 €	0,59 €/m <sup>3</sup>
Kapitalkosten Ozonung	19.266 €	0,48 €/m <sup>3</sup>
Betriebsführungskosten Ozonung	5.640 €	0,14 €/m <sup>3</sup>
Energiekosten Ozonung	3.300 €	0,08 €/m <sup>3</sup>
Nebenkosten	12.017 €	0,30 €/m <sup>3</sup>
Beitrag Aggerverband	18.980 €	0,47 €/m <sup>3</sup>
<b>Jahreskosten gesamt</b>	<b>211.755 €</b>	<b>5,29 €/m<sup>3</sup></b>

Die spezifischen Kosten beziehen sich auf eine jährliche Abwassermenge von 40.000 m<sup>3</sup>/a. Die Abbildung 10-6 verdeutlicht, dass 72% der Kosten auf den MBR entfallen.



**Abbildung 10-6: Spezifische Abwasserbehandlungskosten**

Die spezifischen Abwasserbehandlungskosten von 5,29 €/m<sup>3</sup> liegen auch ohne Ansatz der öffentlichen Förderung unter den ursprünglich durch den Aggerverband geltend gemachten Beiträgen vor Beginn des Pilotprojekts in Höhe von ca. 8 €/m<sup>3</sup> (vergleiche Kapitel 10.2.1). Die spezifischen Kosten liegen rd. 50% unter den Kosten, die in einem anderen Forschungsvorhaben für die oxidative Behandlung von Zytostatika belasteten Teilströmen genannt werden [KIFFMEYER ET AL. 2004]. Die Kosten liegen jedoch deutlich über dem Wert von 0,75 €/m<sup>3</sup>, der für die konventionelle Abwasserreinigung ohne Kanalnetzanteil und weitergehende Behandlung zur Spurenstoffelimination in der Literatur genannt wird [ROSENWINKEL UND LOREY 2009].

Da die Beschaffenheit des Abwassers des Kreiskrankenhauses Waldbröl gemäß Kapitel 5.4.2 mit dem Abwasser anderer Krankenhäuser durchaus vergleichbar ist, können die ermittelten spezifischen Kostenkennwerte für Investitions- und Betriebskosten in erster Näherung auch auf andere Krankenhäuser übertragen werden. Dies ermöglicht anderen Krankenhäusern eine erste wirtschaftliche Beurteilung der möglichen Implementation einer eigenen Abwasserbehandlungsanlage.

## 11 Vergleichende Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigungsstufen

Die vergleichende Bewertung der weitergehenden Abwasserreinigungsstufen erfolgt anhand folgender Kriterien: Eliminationsleistung, Einhaltung von Zielwerten für Oberflächengewässer, ökotoxikologische Effekte, ökonomische Aspekte, betriebliche Aspekte.

### 11.1 Eliminationsleistung

In Tabelle 11-1 ist die Eliminationsleistung der Aktivkohlefiltration und der Ozonung (Ozondosis 12 mg O<sub>3</sub>/l, entspricht einer spezifischen Ozonzehrung von 1,02 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC) vergleichend gegenüber gestellt.

**Tabelle 11-1: Gegenüberstellung der weitergehenden Behandlungsstufen hinsichtlich ihrer Eliminationsleistung**

Arzneimittel/ RKM	Ozonung (1,02 mg O <sub>3</sub> / mg DOC)			Aktivkohlefiltration		
	N	Median Konzentration Zulauf [ng/l]	Mittlere Elimination [%]	N	Median Konzentration Zulauf [ng/l]	Mittlere Elimination [%]
Bisoprolol	6	511	97,9	17	1.060	99,2
Bezafibrat	3	101	95,2	6	10	96,1
Carbamazepin	6	625	98,1	17	725	98,6
Clarithromycin	6	125	76,2 <sup>1</sup>	17	108	79,4 <sup>1</sup>
Diclofenac	6	1.812	99,4	17	2.843	99,6
Ibuprofen	6	67	68,0 <sup>1</sup>	17	269	93,2
Telmisartan	5	223	95,5	17	295	96,6
Tramadol	6	243	95,9	17	419	97,5
Metronidazol	6	1.150	98,3	17	1.143	99,1
Moxifloxacin	6	734	96,7	17	738	94,6
Ciprofloxacin	6	2.289	98,5	17	2.900	95,9
Iopamidol	6	159.069	60,4	6 <sup>2</sup>	152.257 <sup>2</sup>	82,2 <sup>2</sup>
Diatrizoat	6	493	- 7,9 <sup>3</sup>	6 <sup>2</sup>	1.623 <sup>2</sup>	74,9 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zulaufkonzentrationen in Relation zur Bestimmungsgrenze zu gering, um höhere Elimination zu erzielen; <sup>2</sup>Drei Wochen Laufzeit; <sup>3</sup>Rechnerisch ergibt sich eine negative Elimination, da Konzentrationen im Zulauf teilweise geringer als im Ablauf der Ozonung

Es ist ersichtlich, dass beide Verfahren hinsichtlich der Elimination der untersuchten pharmazeutischen Leitsubstanzen vergleichbar sind. Mit Ausnahme der Röntgenkontrastmittel liegt die Elimination für alle Stoffe deutlich über 90 %. Die Röntgenkontrastmittel wurden mittels Aktivkohlefiltration in den ersten drei Wochen sehr gut eliminiert, aber nach drei Wochen kam es zu einem Durchbruch. Mittels der im Rahmen des Forschungsprojektes eingesetzten Ozondosen zwischen 7,5 mg/l und 30 mg/l konnte keine vollständige Elimination der Röntgenkontrastmittel erzielt werden. Das im Krankenhaus in hohen Mengen eingesetzte Röntgenkontrastmittel Iopamidol wurde bei einer spezifischen Ozondosis von 1,02 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC im Mittel zu 60 % eliminiert. Das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure wurde bei der genannten Ozondosis quasi nicht eliminiert; erst ab einer spezifischen Ozondosis von 2,96 mg O<sub>3</sub>/mg DOC zeigte sich tendenziell eine Abnahme der Konzentration dieser Verbindung.

## 11.2 Einhaltung des Zielwertes für Oberflächengewässer

Eine zeitgemäße Bewertung von Abwasserreinigungstechnologien muss vor dem Hintergrund bestehender und aktuell in Diskussion befindlicher gesetzlicher Rahmenbedingungen erfolgen. Bislang fehlt es an ausreichenden wissenschaftlichen Grundlagen zur Bewertung von Risiken einer langfristigen Exposition gegenüber Spuren von Arzneimitteln im Wasserkreislauf. In Folge dessen gibt es in Deutschland derzeit keine verbindlichen Grenzwerte für pharmazeutische Wirkstoffe in Oberflächengewässern und im Trinkwasser. Bislang existieren lediglich Zielwerte. Die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet [IAWR 2008] hat als Zielwert für Arzneimittelrückstände pro Einzelstoff einen Wert von 100 ng/l und für Röntgenkontrastmittel von 1.000 ng/l vorgeschlagen. Es ist zu berücksichtigen, dass sich diese vorgeschlagenen Zielwerte auf Oberflächengewässer beziehen, die der Trinkwasserversorgung dienen. Auf gereinigte Abwässer sind diese Qualitätskriterien nicht anzuwenden. Im vorliegenden Fall wurden die genannten Zielwerte dennoch als Vergleichskriterium für die Leistungsfähigkeit der Ozonung und der Aktivkohlefiltration herangezogen.

In Tabelle 11-2 sind die mittleren Ablaufkonzentrationen der beiden Pilotanlagen zur weitergehenden Behandlung des vorgereinigten Krankenhausabwassers und der Anteil der gemessenen Überschreitungen der o. g. Zielwerte gegenübergestellt. In den Pilotversuchen konnte der für Oberflächengewässer vorgeschlagene Zielwert von 100 ng/l mittels Ozonung und Aktivkohlefiltration in den meisten Fällen eingehalten werden. Eine Ausnahme stellt die Antibiotikagruppe der Floxacine dar: mittels der für den Pilotversuch gewählten Auslegung der Aktivkohlefilter, der Kohle und der Kontaktzeit konnten die Konzentrationen für dies Stoffgruppe vielfach nicht unter 100 ng/l reduziert werden.

Für das Röntgenkontrastmittel Iopamidol konnte der vorgeschlagene Zielwert in Oberflächengewässern mit keinem der beiden untersuchten Verfahren sicher eingehalten werden. Der vergleichsweise geringe Anteil der Überschreitungen des Zielwertes bei Amidotrizoesäure ist auf die deutlich geringeren Zulaufkonzentrationen zurückzuführen.

**Tabelle 11-2: Vergleich der weitergehenden Behandlungsstufen hinsichtlich der Einhaltung von aktuell diskutierten Zielwerten für Arzneimittel und Röntgenkontrastmitteln (RKM) in Oberflächengewässern**

Arzneimittel/ RKM	Ozonung 12,5 mg/l für max. 15 Minuten			Aktivkohlefiltration bei einer Laufzeit von 3 Monaten		
	N	Median [ng/l]	Überschreitung Zielwert <sup>1</sup> [%]	N	Median [ng/l]	Überschreitung Zielwert <sup>1</sup> [%]
Bisoprolol	6	10*	0	17	10*	0
Bezafibrat	3	10*	0	6	10*	0
Carbamazepin	6	10*	0	17	10*	0
Clarithromycin	6	30*	0	17	30*	0
Diclofenac	6	10*	0	17	10*	0
Ibuprofen	6	20*	0	17	20*	0
Telmisartan	5	10*	0	17	10*	0
Tramadol	6	10*	0	17	10*	0
Metronidazol	6	20*	0	17	10*	0
Moxifloxacin	6	26	0	17	40	5,9
Ciprofloxacin	6	37	0	17	114	52,9
Iopamidol	6	48.005	100	17	82.419	100
Amidotrizoesäure <sup>2</sup>	6	541	33,3	17	617	22,2

\* Bestimmungsgrenze, <sup>1)</sup> Zielwert für Arzneimittel: 100 ng/l; Zielwert für RKM: 1000 ng/l

<sup>2)</sup> Zulaufkonzentrationen meist unterhalb des Zielwertes

### 11.3 Reduktion ökotoxikologischer Effekte

In Tabelle 11-3 sind die Ergebnisse der wirkungsbezogenen Untersuchungen für die Ozonung (spezifische Ozondosis 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) und die Aktivkohlefiltration zusammenfassend gegenüber gestellt.

Die meisten **standardisierten Testsysteme mit Wasserorganismen** zeigten eine zu geringe Empfindlichkeit, um die im Ablauf des MBR vorhandenen Rückstände an organischen bzw. pharmazeutischen Spurenstoffen zu detektieren. Auch in anderen aktuellen Untersuchungen konnte dies bereits gezeigt werden [ESCHER ET AL. 2008]. Ausnahmen waren die bakteriellen Wachstumshemmtests mit Leuchtbakterien und *Pseudomonas putida*. Hier konnten im Ablauf des MBR bzw. im Zulauf zu den weitergehenden Behandlungsstufen noch toxische Effekte detektiert werden. Sowohl nach der Ozonung mit 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC als auch nach der Aktivkohlefiltration zeigten sich im Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien und im Wachstumshemmtest mit *Ps. putida* keine toxischen Effekte mehr. Auch in den anderen Standardtestsystemen mit Wasserorganismen zeigten sich nach Ozonung mit 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC keine toxischen Effekte.

Ergänzend zu den klassischen Toxizitätstests wurde mit Proben aus dem Zulauf und Ablauf der Ozonung ein Reproduktionstest mit *Daphnia magna* durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die im Ablauf des MBR detektierten Effekte durch Ozonung reduziert werden können. Bei einer wiederholten Ozonung von bereits mit Ozon behandelten Abwässern, konnte in Vorversuchen zwar ebenfalls eine Reduktion der im Ablauf des MBR detektierten Effekte beobachtet werden; allerdings war die Mortalität der Muttertiere in diesem Ansatz erhöht. Inwieweit dieser Effekt auf die Bildung toxischer Nebenprodukte oder aber auf Restkonzentrationen an Ozon im Testansatz zurückzuführen ist, konnte im Rahmen des Projektes nicht abschließend geklärt werden. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf.

Mittels Ozonung konnten **gentoxische und mutagene Effekte** vollständig eliminiert werden. Hingegen zeigte der Ablauf der Aktivkohlefiltration noch gentoxisch-positive Befunde, diese waren jedoch im Vergleich zum Zulauf geringer.

Im LYES-Assay zur Erfassung der **estrogenen Aktivität** wurden neben den unverdünnten Abwasserproben auch aufkonzentrierte Proben untersucht. Die estrogenen Aktivität im Ablauf des MBR lag nicht oder geringfügig über der normalen Hintergrundbelastung. Mittels einer Aufkonzentrierung der Proben konnte jedoch gezeigt werden, dass die estrogenen Aktivität durch Ozonung des vorbehandelten Krankenhausabwassers weiter reduziert wird.

**Tabelle 11-3: Vergleich der weitergehenden Behandlungsstufen hinsichtlich ökotoxischer Effekte**

Ozonung (1,02 mg O <sub>3</sub> /mg DOC)	Aktivkohlefiltration
<b>Toxizitätstests mit Wasserorganismen (Leuchtbakterien, <i>Pseudomonas putida</i>, Algen, Wasserlinsen, Daphnien)</b>	
<p>Der Zulauf zur Ozonung zeigte mit Ausnahme der bakteriellen Wachstumshemmtests (<i>Leuchtbakterien, Ps. putida</i>) keine toxischen Effekte.</p> <p>Im Ablauf der Ozonung zeigten sich in keinem der eingesetzten Testsysteme toxische Effekte.</p>	<p>Der Zulauf zur Aktivkohlefiltration zeigte mit Ausnahme der bakteriellen Wachstumshemmtests (<i>Leuchtbakterien, Ps. putida</i>) keine toxischen Effekte.</p> <p>Im Ablauf der Aktivkohlefiltration zeigten sich in keinem der eingesetzten Testsysteme toxische Effekte.</p>
<b>Gentoxizität (Ames-Test, umu-Test)</b>	
<p>Im Zulauf zur Ozonung wurden regelmäßig gentoxische Effekte detektiert.</p> <p>Der Ablauf der Ozonung zeigte keine gentoxischen und mutagenen Effekte mehr.</p>	<p>Im Zulauf zur Aktivkohlefiltration wurden regelmäßig gentoxische Effekte detektiert.</p> <p>Die Aktivkohlefiltration führte zu einer Verringerung der gentoxischen und mutagenen Effekte.</p> <p>Im Ablauf der Aktivkohlefilter fanden sich vereinzelt noch positive Befunde.</p>
<b>Estrogene Aktivität (LYES-Assay)</b>	
<p>Im Zulauf zur Ozonung lag die estrogene Aktivität vielfach im Bereich der Hintergrundbelastung. In aufkonzentrierten Proben führte die Ozonung zu einer Verringerung der estrogenen Aktivität.</p>	<p>Die Untersuchungen auf estrogene Aktivität im Zu- und Ablauf der Aktivkohlefilter erfolgten nur an einem kleinen Probenkollektiv. Sowohl im Zulauf als auch im Ablauf lag die estrogene Aktivität auch nach 100-facher Aufkonzentrierung der Proben nicht über der in der Umwelt zu findenden, üblichen Hintergrundbelastung.</p>

Die Ergebnisse der im Rahmen des Forschungsprojektes eingesetzten Biotestbatterie geben keine Hinweise auf die Entstehung toxischer Nebenprodukte bei einer Ozonung des vorgereinigten Abwassers mit 1,02 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Wie sich der Einsatz höherer Ozondosen auf die Toxizität des behandelten Wassers auswirkt, ist weiter klärungsbedürftig.

Da durch die Aktivkohlefiltration im vorliegenden Fall die mutagene Wirkung des Abwassers zwar verringert aber nicht vollständig eliminiert werden konnte, wäre unter dem Gesichtspunkt der Verminderung der mutagenen Wirkungen des Abwassers eine Ozonung einer Behandlung mittels Aktivkohlefiltration vorzuziehen.

## 11.4 Ökonomische Aspekte

Eine ausführliche Kostenvergleichsbetrachtung wird in Kapitel 10.2.4 für alle untersuchten Nachbehandlungsverfahren durchgeführt. Im Ergebnis zeigte sich unter den für das Kreiskrankenhaus Waldbröl spezifischen Randbedingungen hinsichtlich des Anlagendurchsatzes, des Ozon- und Aktivkohleeinsatzes sowie der Kosten für Strom und Aktivkohle, dass sich die Ozonbehandlung mit spezifischen Kosten in Höhe von  $0,71 \text{ €/m}^3$  ca. 25% günstiger darstellt als die Aktivkohlefiltration mit spezifischen Kosten in Höhe von  $0,95 \text{ €/m}^3$ . Wie in Kapitel 10.2.4 erläutert, kann sich dieses Verhältnis jedoch bei steigenden Strompreisen und günstigeren Lieferkonditionen zu Gunsten der Aktivkohlefiltration entwickeln, sodass die Ergebnisse nur unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen auf andere Krankenhäuser übertragen werden können.

Auch verschiedene Literaturangaben zum Vergleich von Ozonung und Aktivkohlefiltration zur Aufbereitung des Ablaufs kommunaler Kläranlagen bestätigen den Kostenvorteil für die Ozonung gegenüber der Aktivkohleadsorption [PINNEKAMP UND MERKEL 2008; FAHLENKAMP ET AL. 2008], wobei die spezifischen Abwasserbehandlungskosten für die dort betrachteten Kläranlagen mit Ausbaugrößen zwischen 50.000 und 1.000.000 E aufgrund der Skaleneffekte deutlich geringer angegeben werden.

Auffallend ist der Unterschied in der Aufteilung der spezifischen Kosten auf einzelne Kostenarten. Bei der Ozonung überwiegen die Kapitalkosten, diese machen einen Anteil von ca. 68% an den Gesamtkosten aus, während nur ca. 32 % auf Betriebskosten entfallen. Bei der Aktivkohlefiltration entfallen lediglich 8 % auf die Kapitalkosten, während 92 % Betriebskosten entstehen. Maßgebend sind dabei die Kosten für den regelmäßigen Austausch der beladenen Aktivkohle.

## 11.5 Betriebliche Aspekte

### 11.5.1 Implementierung in die vorhandene Anlagentechnik

Sowohl Ozonung als auch Aktivkohlefiltration benötigen eine weitgehende Vorbehandlung, da sie nicht selektiv arbeiten. Im Fall des Pilotprojekts Waldbröl wird die weitgehende Vorreinigung durch einen MBR erreicht. Dieser liefert für beide Verfahren optimale Voraussetzungen, sodass die Implementierung in den Prozess in beiden Fällen in etwa denselben Aufwand verursacht. Beide Anlagen können entweder direkt mittels der Permeatpumpen oder aus dem Permeatvorlagebehälter beschickt werden. Die Auswirkungen eines intermittierenden Betriebes bei einer direkten Beschickung über die Permeatpumpen müssen allerdings im großtechnischen Betrieb noch überprüft werden. Hier könnten häufige Schaltvorgänge insbesondere für den Ozonerzeuger problematisch sein. Auch der Platzbedarf der beiden Verfahren ist ähnlich.

### 11.5.2 Automatisierungsgrad

Die geplante Ozonanlage inklusive der Beschickungspumpen wird weitestgehend automatisiert und kann mit Ausnahme von Inspektions-, Wartungs- und Revisionsarbeiten vollständig über das installierte Fernwirkssystem durch den Anlagenbetreiber gesteuert werden. Bei Störungen bspw. des Ozongenerators oder der PSA-Anlage zur Sauerstofferzeugung wird eine Störmeldung abgesetzt, sodass das Betriebspersonal ständig über den aktuellen Anlagenzustand informiert ist. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass bei Betrieb von Ozongenerator und Injektorsystem bei der vorgegebenen Ozondosis die Arzneimittelrückstände im Wasser weitgehend oxidiert werden. Dies stellt einen Vorteil gegenüber der Aktivkohlefiltration dar.

Der Betrieb der nachgeschalteten Aktivkohlefiltration ist nicht in diesem Maße automatisiert. Lediglich die Beschickung der Filter durch die Permeatpumpen wird analog zur Ozonanlage über das Fernwirkssystem erfasst. Die fortschreitende Beladung und der damit verbundene Verlust der Eliminationsleistung werden hingegen nicht messtechnisch erfasst. Mit fortschreitender Standzeit der Filter kann daher ohne weitere manuelle Laboranalytik nicht mit ausreichender Sicherheit davon ausgegangen werden, dass noch eine ausreichende Elimination erzielt wird. Soll auf aufwändige Laboranalytik verzichtet werden, müssen sehr kurze Standzeitintervalle vorgegeben werden, bei denen gemäß den Ergebnissen der vorlaufenden Versuche die angestrebten Ablaufwerte für Arzneimittelrückstände eingehalten werden. Zudem ist für das Austauschen der Aktivkohlefilter händisches Eingreifen erforderlich. Sobald der erste von jeweils zwei in Reihe geschalteten Filtern beladen ist, wird dieser von der Beschickungsleitung abgeklemmt und der Entleerungshahn wird geöffnet, damit das Restwasser auslaufen kann. Anschließend müssen die Rohr- bzw. Schlauchverbindungen umgeklemmt werden, sodass der zweite Filter an die erste Stelle und ein bereitstehender unbeladener Filter an die zweite Stelle rücken kann. Dieses zyklische Versetzen der Filter stellt die optimale Ausnutzung der Beladungskapazität sicher. Bei insgesamt 6 Filtern (3 x 2) und einer Standzeit von 4 Monaten müssen rechnerisch pro Monat 1,5 Filter getauscht werden. Dies ist auch mit regelmäßigem Lieferverkehr verbunden.

### **11.5.3 Arbeitssicherheit**

Im Umgang mit Ozon und Reinsauerstoff sind Sicherheitsvorschriften einzuhalten. So dürfen die Räume, in denen die Ozonanlage untergebracht ist nur durch unterwiesenes Personal betreten werden und sind zudem mit Gaswarngeräten und technischer Entlüftung auszurüsten. Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten an einer solchen Anlage dürfen nur durch sachkundige Personen erbracht werden. Ozonwarngeräte und Restozonvernichter sind regelmäßig auf ihre Funktionsfähigkeit zu überprüfen. Der Umgang mit Reinsauerstoff stellt besondere Anforderungen an Brand- und Explosionsschutz, da Sauerstoff Verbrennungsgeschwindigkeiten und –temperaturen steigert und Zündtemperaturen verringert. Unter sicherheitstechnischen Aspekten stellt sich die Aktivkohlefiltration somit wesentlich unkomplizierter dar, da sie geringere Anforderungen an die technische Ausrüstung als auch an die Qualifikation des eingesetzten Personals stellt.

## **11.6 Zusammenfassende Bewertung**

Hinsichtlich der Kriterien Eliminationsleistung (Kapitel 11.1) und Einhaltung von Zielwerten (Kapitel 11.2) erwiesen sich die beiden untersuchten Behandlungsverfahren Ozonung und Aktivkohlefiltration als weitestgehend vergleichbar. Basierend auf den Ergebnissen der ökotoxikologischen Untersuchungen (Kapitel 11.3) ist im vorliegenden Fall unter dem Gesichtspunkt der Verminderung mutagener Wirkungen des Abwassers eine Behandlung mittels Ozon einer Behandlung mittels Aktivkohlefiltration vorzuziehen. Die in Kapitel 11.4 dargestellten ökonomischen Aspekte sprechen ebenfalls für eine Ozonung. Bei den betrieblichen Kriterien weist die Aktivkohlefiltration gegenüber der Ozonung den Vorteil geringerer Anforderungen im Bereich der Arbeitssicherheit auf. Demgegenüber ermöglicht eine Ozonung einen höheren Grad an Automatisierung. Zusammenfassend zeigte sich im Rahmen des Forschungsvorhabens, dass am Kreiskrankenhaus Waldbröl eine Vorbehandlung mittels MBR kombiniert mit einer nachgeschalteten Ozonung die am besten geeignete Verfahrenskombination ist.

## 12 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Im Rahmen der aktuellen Diskussion zu Handlungsmöglichkeiten hinsichtlich der Verringerung des Eintrags von Arzneimittelwirkstoffen in die aquatische Umwelt kommt der Vermeidung von Einträgen über Abwässer aus Punktquellen wie z.B. Krankenhäusern eine besondere Bedeutung zu. In welchem Umfang Maßnahmen an Krankenhäusern effizient und zielführend sind, ist derzeit umstritten. Nach aktuellem Wissenstand sind Krankenhäuser nicht als Haupteintragsquelle von Arzneimittelwirkstoffen ins Abwasser zu werten. Im Einzelfall kann es jedoch durchaus sinnvoll sein, Arzneimittelrückstände direkt aus dem Krankenhausabwasser zu entfernen.

Am Kreiskrankenhaus Waldbröl, einem mittelgroßen Krankenhaus mit etwa 340 Betten im Oberbergischen Kreis, wurde im Rahmen eines vom MUNLV geförderten Forschungsprojektes die europaweit erste, großtechnische Anlage zur separaten Erfassung und mechanisch-biologischen Vorreinigung von Krankenhausabwasser errichtet. Schwerpunkt der vorliegenden Studie war die Untersuchung verschiedener Verfahrenstechniken zur weitergehenden Elimination von pharmazeutischen Spurenstoffen aus dem vorbehandelten Krankenhausabwasser. Im halbertechnischen Maßstab wurden die Verfahren Nanofiltration, Umkehrosmose, Aktivkohlefiltration und Ozonung sowohl hinsichtlich ihrer Eliminationsleistung als auch hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit vergleichend betrachtet.

Im Rahmen des Vorhabens zeigte sich, dass sowohl die Konzentrationen mehrerer untersuchter Pharmaka als auch die untersuchten ökotoxikologischen Effekte durch die mechanisch-biologische Vorreinigung des Krankenhausabwassers in einem Membranbioreaktor (MBR) deutlich reduziert wurden. Durch die alleinige Behandlung im MBR wurden jedoch nicht alle Pharmaka weitestgehend eliminiert. Darüber hinaus wurden im Ablauf des MBR noch ökotoxikologische und mutagene Effekte detektiert. Die Untersuchungen zu den weitergehenden Behandlungsverfahren im halbertechnischen Maßstab zeigten, dass mit Ausnahme der Nanofiltration, alle Verfahren für eine weitgehende Elimination von pharmazeutischen Spurenstoffen grundsätzlich geeignet sind. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und unter Berücksichtigung des betrieblichen Aufwandes ist jedoch im vorliegenden Fall die Vorbehandlung im MBR kombiniert mit einer nachgeschalteten Ozonung (spezifische Ozondosis 1,02 mg Ozon/mg DOC; Kontaktzeit 15 Minuten) als Vorzugsverfahren für eine großtechnische Umsetzung zu empfehlen. Die Elimination von Röntgenkontrastmitteln ist mit allen untersuchten Verfahren nur mit einem aus wirtschaftlicher Sicht unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich. Der Eintrag von Röntgenkontrastmitteln ins Abwasser und in die Umwelt sollte daher in erster Linie durch ergänzende Maßnahmen vorzugsweise beim Umgang mit Röntgenkontrastmitteln (Verhaltensänderungen bei Gebrauch und Entsorgung) minimiert werden.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden verschiedene Methoden zur Bewertung der ökotoxikologischen, endokrinen und gentoxischen Wirkungen des behandelten und unbehandelten Krankenhausabwassers eingesetzt. Es zeigte sich, dass nach mechanisch-biologischer Vorreinigung im MBR, viele der eingesetzten standardisierten, ökotoxikologischen Testsysteme nicht sensibel genug waren, um Restbelastungen an pharmazeutischen Spurenstoffen zu detektieren. Als besonders empfindlich erwiesen sich im vorliegenden Fall bakterielle Testsysteme, wie der Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien sowie der umu-Test und Ames-Fluktuationstest zur Erfassung gentoxikologischer Wirkungen. Des Weiteren konnten im Rahmen des Forschungsprojektes die Grundlagen für die Etablierung eines Verfahrens zur Kopplung von substanzspezifischer und wirkungsbezogener Analytik von estrogenwirksamen Substanzen im Abwasser geschaffen werden.

Im Rahmen des Forschungsprojekts konnte nachgewiesen werden, dass im Hinblick auf das Gesamteinzugsgebiet insbesondere die Stoffgruppe der Antibiotika zu einem nennenswerten Anteil (> 30%) aus der Punktquelle Kreiskrankenhaus stammt. Bei weitgehender Elimination (> 99%) dieser Stoffe, die in der kommunalen Kläranlage nur schlecht bis mäßig eliminiert werden, aus dem Krankenhausabwasser, kann die Belastung der aquatischen Umwelt mit Antibiotika somit um ca. 30% reduziert werden. Auch die Röntgenkontrastmittel stammen in ähnlicher Höhe aus dem Kreiskrankenhaus. Diese werden jedoch nur in geringem Maße durch die Abwasserbehandlungsanlage zurückgehalten. Für andere Arzneimittel spielt die Punktquelle Kreiskrankenhaus nur eine untergeordnete Rolle. Bei einer Übertragung der Ergebnisse auf andere Einzugsgebiete ist das spezifische Verhältnis von Einwohnerwerten zu Planbetten im Einzugsgebiet der örtlichen kommunalen Kläranlage zu berücksichtigen. Dieses liegt hier bei ca. 30 E/Bett.

Im Fall des KKH Waldbröl stellte sich die Kombination von MBR und Ozonung als wirtschaftlichste Option der Abwasserbehandlung heraus. Die spezifischen Investitionskosten für die Gesamtanlage lagen bei ca. 4.800 €/Bett. Die Kosten einer separaten Behandlung von Krankenhausabwasser mit der genannten Verfahrenskombination von MBR und Ozonung betragen ca. 5,30 €/m<sup>3</sup>.

Über die Projektlaufzeit konnten mehr als zwei Jahre Betriebserfahrungen mit dem großtechnischen MBR gesammelt werden. Es wurden kaum auffällige Unterschiede zwischen dem MBR am KKH Waldbröl und anderen vom Aggerverband betriebenen, kommunalen MBR festgestellt. Nennenswert sind - vermutlich aus der Wäscherei resultierende - Probleme wie z.B. Schaumbildung bei geringen TS-Gehalten sowie Probleme im Zulaufpumpwerk und der mechanischen Vorreinigung durch Faserstoffe. Darüber hinaus wurden auch im Winter regelmäßig Abwassertemperaturen über 20°C registriert. Als positiv hat sich die Übertragung des Betriebs der Abwasserbehandlungsanlage an den

örtlichen Wasserverband herausgestellt. So kam ausschließlich qualifiziertes Personal mit ausgeprägtem abwassertechnischem Fachwissen zum Einsatz. Beim Betrieb der Anlage durch das krankenhauseigene Personal, wäre eine hohe Vorlaufzeit zur Aneignung entsprechender Kenntnisse erforderlich gewesen. Dieses Vorgehen wurde durch eine Fernwirksoftware begünstigt, die dem zuständigen Personal einen Anlagenzugriff von jedem Ort aus bietet. Für die Zukunft sollte geprüft werden, inwieweit Anlagen zur Behandlung von Krankenhausabwasser direkt durch Wasserverbände und Kommunen an Krankenhäusern unter Umlage der Kosten errichtet und betrieben werden können.

Zur Überwachung des Betriebs des MBR wurden im Projektzeitraum die Standardparameter (CSB, N, P, pH, TS, DOC, SAK<sub>254</sub>.) durch Stichprobennahme in wöchentlichem Rhythmus überwacht. Dieses Vorgehen hat sich im Hinblick auf die betriebliche Überwachung der ablaufenden Prozesse als ausreichend erwiesen. Darüber hinaus sollte das Schlammalter möglichst hoch sein, da sich durch ein höheres Schlammalter eine bessere Adaptionsfähigkeit der Mikroorganismen an die spezifischen Abwasserinhaltsstoffe ergibt.

Basierend auf den Ergebnissen des Forschungsprojektes zum Einsatz einer Ozonung und einer nachgeschalteten Aktivkohlefiltration zur weitestgehenden Elimination pharmazeutischer Spurenstoffe scheinen im Hinblick auf eine behördliche Überwachung die standardmäßig im Abwasserbereich untersuchten Summenparameter nicht ausreichend. Aufgrund der hohen Konzentrationen an Antibiotika sowohl im unbehandelten Krankenhausabwasser als auch nach Reinigung im MBR und ihrer hohen Umweltrelevanz bietet sich im vorliegenden Fall eine Analyse einzelner Vertreter dieser Stoffgruppe als Überwachungsparameter mit Indikatorfunktion an. Inwieweit substanzspezifische Untersuchungen auf bestimmte Antibiotika/ Antibiotikagruppen von praktischer Relevanz für die Überwachung krankenhauseigener Kläranlagen sein können, sollte im Rahmen eines wissenschaftlichen Begleitprogramms zur großtechnischen Umsetzung der Ozonung verifiziert werden. Im Bereich der wirkungsbezogenen Untersuchungsmethoden kristallisierten sich im vorliegenden Fall bakterielle Testsysteme, wie der Wachstumshemmtest mit Leuchtbakterien sowie der umu-Test und Ames-Fluktuationstest, als besonders empfindlich heraus. Auch deren Praktikabilität für die behördliche Überwachungspraxis sollte an großtechnischen Anlagen überprüft werden.

## 13 Aus dem Vorhaben resultierende Publikationen, Forschungsarbeiten und Berichterstattungen

### Publikationen in Journalen und Tagungsbänden:

Beier, S.; Köster, S.; Veltmann, K.; Schröder, H. Fr.; Pinnekamp, J. (2009): Treatment of Hospital Wastewater Effluent by Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Water Science & Technology (Paper submitted)*.

Mauer, C.; Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Selke, D.; Weber, M. (2009): Das Membranbelebungsverfahren zur separaten Behandlung von Krankenhausabwässern: Betriebserfahrungen, Nutzen und Wirtschaftlichkeit. 8. Aachener Tagung Wasser und Membranen (in Vorbereitung).

Schröder, H. Fr.; Beier, S.; Pinnekamp, J. (2009): Klärschlämme aus der weitestgehenden Reinigung von Krankenhausabwässern. 42. ESSENER TAGUNG für Wasser und Abfallwirtschaft. Schriftenreihe Gewässerschutz – Wasser – Abwasser Band 217, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Aachen, 2009, ISBN 978-3-938996-23-2.

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Mauer, Chr., Selke, D. (2009): Vergleichende Bewertung von oxidativen und adsorptiven Verfahren zur Elimination von Arzneimitteln – Praxisrelevanz und Anwendungsgrenzen. 42. ESSENER TAGUNG für Wasser und Abfallwirtschaft. Schriftenreihe Gewässerschutz – Wasser – Abwasser Band 217, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Aachen, 2009, ISBN 978-3-938996-23-2.

Beier, S.; Thiemig, Chr.; Pinnekamp, J. (2009): Diclofenac, Kontrastmittel und Co: Wie Arzneimittel aus Abwasser entfernt werden. RWTH-Themen 1/2009, ISSN-Nr. 0179-079X.

Pinnekamp, J. (2009): Abwasser und Arzneimittel - Untersuchungen zur separaten Behandlung von Abwässern aus Krankenhäusern. *Management & Krankenhaus* 3/2009, S. 18.

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Gebhardt, W.; Bieling, U.; Mauer, C.; Selke, D.; Mielcke, J. (2008): Separate Treatment of Hospital Wastewater Applying Membrane Technology and Advanced Effluent Treatment. *Proceedings of International Conference Membrane and Health – Membranes in Water and Wastewater Treatment, October 9th and 10th 2008, Bucharest/Romania*

- Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Gebhardt, W.; Bieling, U.; Mauer, C.; Selke, D. (2008): Separate Treatment of Hospital Wastewater Applying Membrane Technology and Advanced Effluent Treatment. Proceedings of IWA Regional Conference for Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, June 2nd - 4th 2008, Moscow/Russia, p. 413
- Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Gebhardt, W.; Cramer, C.; Bieling, U.; Mauer, C.; Courth, F.; Weber, M.; Mielcke, J.; Selke, D. (2008): Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren. 41. ESSENER TAGUNG für Wasser- und Abfallwirtschaft. Schriftenreihe Gewässerschutz – Wasser – Abwasser Band 211, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Aachen, 2008, ISBN 978-3-938996-17-1
- Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Gebhardt, W.; Cramer, C.; Bieling, U.; Mauer, C.; Courth, F.; Weber, M.; Mielcke, J.; Selke, D. (2008): Möglichkeiten zur Elimination von Arzneimitteln aus Krankenhausabwasser. 3. Gemeinsame Jahrestagung der SETAC und GDCh, Tagungsband „Neue Problemstoffe in der Umwelt – Erfassungen, Wirkungen, Lösungen“
- Pinnekamp, J.; Beier, S.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Mauer, C.; Selke, D. (2008): Bittere Pillen im Abwasser. Umweltmagazin, 4/5 2008, S. 64 – 67
- Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Gebhardt, W.; Bieling, U.; Mauer, C.; Selke, D. (2007): Technologies for the Elimination of pharmaceutical compounds. AQUAbase-Workshop Mitigation Technologies – Eliminating trace organics during water treatment, 28th September 2007, Aachen
- Mauer, C.; Beier, S. (2007): Betriebliche und wirtschaftliche Aspekte der separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwässern mit Membrantechnik. Schriftenreihe Gewässerschutz – Wasser – Abwasser Band 210, Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp, Aachen, 2007, ISBN 978-3-938996-16-4
- Mauer, C.; Husmann, M.; Beier, S.; Pinnekamp, J. (2007): Separate Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser am Beispiel des Pilotprojektes Krankenhaus Waldbröl. 25. Bochumer Workshop „Arzneimittel und Industriechemikalien ein Abwasserproblem“, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Band 54, Hrsg.: Ges. zur Förderung des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik an der Ruhr-Universität Bochum, ISSS 0178-0980
- Pinnekamp, J.; Beier, S. (2007): Bundesweit erstes Projekt zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Membranverfahren. klar - DWA Landesverband NRW 12/2007 (15), S. 18 - 19

Mauer, C.; Scholz, J.; Baumgarten, S.; Wozinak, T. (2007): Separate collection and treatment of hospital effluents for eliminating nutrients and micro-pollutants, proceedings of Filtech 2007, Feb. 27<sup>th</sup> – March 1<sup>st</sup> 2007, Wiesbaden

### Vorträge und Poster

Beier, S.; Cramer, C.; Pinnekamp, J. (2009): Elimination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater – the 1st full-scale R&D-Project in Europe. POPs Research Center, Department of Environmental Science and Engineering, February 27<sup>th</sup> 2009, Tsinghua University, Beijing/China

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Mauer, C., Selke, D. (2009): Vergleichende Bewertung von oxidativen und adsorptiven Verfahren zur Elimination von Arzneimitteln – Praxisrelevanz und Anwendungsgrenzen. 42. ESSENER TAGUNG für Wasser und Abfallwirtschaft. 18. bis 20. März 2009, Aachen

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Gebhardt, W.; Cramer, C.; Bieling, U.; Mauer, C.; Courth, F.; Weber, M.; Mielcke, J.; Selke, D. (2008): Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren. 41. ESSENER TAGUNG für Wasser- und Abfallwirtschaft, 2. bis 4. April 2008, Essen

Beier, S.; Köster, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Gebhardt, W.; Cramer, C.; Bieling, U.; Mauer, C.; Courth, F.; Weber, M.; Mielcke, J.; Selke, D. (2008): Erste Erfahrungen mit der separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwässern. 15. Internationale Fachmesse für Wasser-Abwasser-Abfall-Recycling, IFAT 2008, 6. Mai 2008, München

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Mauer, C.; Selke, D. (2008): Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren. 4. Krankenhaus-Umwelttag NRW, 1. September 2008, Essen

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Hollert, H.; Maletz, S., Mauer, C.; Selke, D. (2008): Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren. 3. Gemeinsame Jahrestagung der SETAC und GDCh „Neue Problemstoffe in der Umwelt“, 25. September 2008, Frankfurt

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Gebhardt, W.; Bieling, U.; Mauer, C.; Selke, D.; Mielcke, J. (2008): Separate Treatment of Hospital Wastewater Applying Membrane Technology and Advanced Effluent Treatment. International

Conference Membrane and Health – Membranes in Water and Wastewater Treatment, Technical University of Civil Engineering of Bucharest, October 9th and 10th 2008, Bucharest/Romania

Beier, S.; Cramer, C.; Schröder, H. Fr.; Köster, S.; Pinnekamp, J. (2008): Advanced treatment of hospital wastewater. AWARE-Workshop, December 8th 2008, Tsinghua University Beijing/China

Schröder, H. Fr.; Beier, S.; Pinnekamp, J.; Cramer, C.; Gebhardt, W.; Bieling, U.; Mauer, C.; Selke, D. (2008): Separate Treatment of Hospital Wastewater Applying Membrane Technology and Advanced Effluent Treatment. IWA Regional Conference for Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, June 2nd - 4th 2008, Moscow/Russia

Mauer, C.; Beier, S.; Husmann, M.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Courth, F.; Weber, M.; Selke, D. (2008): Betriebliche und wirtschaftliche Aspekte der separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwässern mit Membrantechnik am Beispiel des Pilotprojekts Kreiskrankenhaus Waldbröl. Vortrag auf der Sitzung der Plattform Umwelttechnik des Landesverbandes der Baden-Württembergischen Industrie e.V., Stuttgart, 07.07.2008

Beier, S.; Cramer, C.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr. (2007): Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren. 2 Ausschusssitzung zum AiF-Forschungsvorhaben „Oxidative Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen zur Beseitigung von persistenten, hochwirksamen Pharmazeutika“, 5. Juni 2007, Oberhausen

Beier, S.; Pinnekamp, J.; Schröder, H. Fr.; Cramer, C.; Gebhardt, W.; Bieling, U.; Mauer, C.; Selke, D. (2007): Technologies for the Elimination of pharmaceutical compounds. AQUAbase-Workshop Mitigation Technologies – Eliminating trace organics during water treatment, September 28th 2007, Aachen

Mauer, C.; Beier, S. (2007): Separate collection and treatment of hospital effluents for eliminating nutrients and micro-pollutants, posterpresentation, Advanced Sanitation Conference, March 12-13<sup>th</sup> 2007, Aachen

Mauer, C.; Scholz, J.; Baumgarten, S.; Wozinak, T. (2007): Separate collection and treatment of hospital effluents for eliminating nutrients and micro-pollutants, Filtech 2007, Feb. 27<sup>th</sup> – March 1<sup>st</sup> 2007, Wiesbaden

**Aus dem FuE-Vorhaben resultierende Studien- und Diplomarbeiten am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Siedlungsabfallwirtschaft der RWTH Aachen:**

Gerrits, A. (2009): Bilanzierung von Arzneimitteleinträgen in die aquatische Umwelt unter besonderer Berücksichtigung von Punktquellen (Diplomarbeit)

Malms, S. (2008): Untersuchungen zum Einsatz von Pulveraktivkohle in Membranbioreaktoren zur Elimination von Spurenstoffen (Studienarbeit)

Ipp, B. (2008): Entwicklung einer Datenbank zur Erfassung und Bilanzierung von Arzneimitteleinträgen aus Krankenhäusern ins Abwasser am Fallbeispiel des Kreiskrankenhauses Waldbröl (Studienarbeit)

Veltmann, K. (2008): Elimination von Arzneimitteln aus Krankenhausabwässern mit Membranverfahren (Diplomarbeit)

Skorniak, T. (2008): Humanpharmaka in der aquatischen Umwelt: Wirkung auf Nicht-Zielorganismen am Beispiel von ausgewählten Leitsubstanzen aus Krankenhausabwasser (Studienarbeit)

**Beiträge von Fernseh- und Rundfunkanstalten**



**26. November 2007, 23. August 2008**

**Westdeutscher Rundfunk**

Vorstellung des Pilotprojektes Waldbröl auf WDR (Aktuellen Stunde, WDRaktuell - Studio Aachen sowie auf WDR2)



**12. November 2008**

**Zweites Deutsches Fernsehen**

Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp im Interview im Wissenschaftsmagazin „Abenteuer Wissen: Gefahren im Trinkwasser“

## Pressemeldungen

- 01. Juli 2008, Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp im Interview mit der Deutschen Presseagentur (Veröffentlichung in diversen bundesweiten Tages- und Wochenmedien sowie Internetportalen)
- 11. Juli 2008, Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp im Interview mit der Redaktion der Aachener Nachrichten
- 15. August 2008, Univ.-Prof. Dr.-Ing. J. Pinnekamp im Interview mit der Redaktion von Oberberg Aktuell

## Ministerbesuches am 15. August 2008



Umweltminister Uhlenberg zu Gast am Kreiskrankenhaus Waldbröl im Rahmen einer Vorortbesichtigung des Pilotprojektes KKH Waldbröl

## 14 Literaturverzeichnis

**AIDA (2009):** AIDA - Informationsplattform Abfall in NRW. (abrufbar unter: [www.nrw-luawebapps.de](http://www.nrw-luawebapps.de)) Juni 2009.

**AIR PRODUCTS (2009):** Richtpreisangebot für Sauerstofflieferung im CryoEase Kleintanksystem. Air Products GmbH Hattingen, per E-Mail am 10.06.2009.

**ALDER, A. C., BRUCHET, A., CARBALLA, M., CLARA, M., JOSS, A., LÖFFLER, D., MCARDELL, C. S., MIKSCH, K., OMIL, F., TUHKANEN, T., TERNES, T. (2006):** Consumption and Occurrence. In Ternes, T. und Joss, A (Hrsg.): Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances – The challenge of micropollutants in urban water management. IWA Publishing: 15-54.

**ALEXY, R., KÜMPEL, T., KÜMMERER K. (2004):** Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test. *Chemosphere*, 57: 505-512.

**ALEXY, R., SOMMER, A., LANGE, F. T., KÜMMERER, K. (2006):** Local use of antibiotics and their input and fate in a small sewage treatment plant—Significance of balancing and analysis on a local scale vs. nationwide scale. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 34: 587–592.

**AERNI, H.R., KOBLER, B., RUTISHAUSER, B.V., WETTSTEIN, F.E., FISCHER, R., GIGER, W., HUNGERBUHLER, A., MARAZUELA, M.D., PETER, A., SCHONENBERGER, R., VOGELI, A.C., SUTER, M.J.F. UND EGGEN, R.I.L. (2004):** Combined Biological And Chemical Assessment Of Estrogenic Activities In Wastewater Treatment Plant Effluents. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378(3) 688–696. doi:10.1007/s00216-003-2276-4.

**ATV (1995):** ATV – Handbuch, Betriebstechnik, Kosten und Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung, 4.Auflage, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin.

**ATV-DVWK (2001):** Arbeitsblatt ATV-DVWK A-131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen.

**BACKHAUS, T., SCHOLZE, M., GRIMME L.H. (1999):** The single substance and mixture toxicity of quinolones to the bioluminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Aquatic Toxicology* 49: 49-61.

**BACKHAUS, T., SUMPTER, J., BLANCK, H. (2008):** On the Ecotoxicology of Pharmaceutical Mixtures. In Kümmerer, K- (Hrsg): *Pharmaceuticals in the Environment – Sources, Fate, Effects and Risks*. Springer: 257-276.

- BAHR, C., ERNST, M. UND JEKEL, M. (2007):** Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen. Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Band 5: 1.2004 ff.
- 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) 5059–5066. doi: 10.1021/es001359q.
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (1999):** Das mikroskopische Bild bei der biologischen Abwasserreinigung. Informationsbericht Heft 1/99, München.
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (2005):** Arzneistoffe in der Umwelt. (abrufbar unter: [http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/arznei\\_2005.pdf](http://www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/arznei_2005.pdf)) 30.01.2007.
- BAYERISCHES LANDESAMT FÜR WASSERWIRTSCHAFT (2004):** Ökotoxikologische Auswirkungen von Arzneimitteln – Langzeitwirkungen bei Fischen. Endbericht zum Forschungsvorhaben 73e 040100 54/733 (abrufbar unter: [http://www.lfu.bayern.de/-analytik\\_stoffe/forschung\\_und\\_projekte/humanarzneimittel\\_fische/doc/bericht\\_arzneimittel\\_juli\\_2004.pdf](http://www.lfu.bayern.de/-analytik_stoffe/forschung_und_projekte/humanarzneimittel_fische/doc/bericht_arzneimittel_juli_2004.pdf)) 06.07.2009.
- BECK, R. (2005):** Vereinfachter Nachweis nach dem BWK – Merkblatt 3 für das Siedlungsgebiet Oberer Waldbrölbach, Ingenieurbüro Reinhard Beck Kocherstraße 27, Wuppertal.
- BEIER, S., PINNEKAMP, J., SCHRÖDER, H.FR., GEBHARDT, W., CRAMER, C., BIELING, U., MAUER, C., COURTH, F., WEBER, M., MIELCKE, J., SELKE, D. (2008):** Untersuchungen zur separaten Erfassung und Behandlung von Krankenhausabwasser mit Membrantechnik und weitergehenden Verfahren *Wasser, Abwasser, GWA*, 211, 29/1-29/17 (2008), Aachen.
- BEIER, S.; KÖSTER, S.; VELTMANN, K.; SCHRÖDER, H. FR.; PINNEKAMP, J. (2009):** Treatment of Hospital Wastewater Effluent by Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Water Science & Technology (Paper submitted)*.
- BIELING, U. (2009):** Entwicklung von Methoden zur Erfassung und Identifikation endokrin wirksamer Substanzen aus Abwässern nach Anreicherung mittels enzymgebundener Rezeptorassays. Dissertation in Vorbereitung. RWTH Aachen.
- BIELING, U., GEBHARDT, W., ZIMMERMANN, M., SCHRÖDER, H. FR. (2008):** Determination of estrogenic and antiestrogenic compounds in wastewater after concentration by the human estrogen receptor and using liquid chromatography – mass spectrometry for

identification and characterisation. 27th International Symposium on Chromatography, Münster.

**BOILLOT, C., BAZIN, C., TISSOT-GUERRAZ, F., DROGUET, J., PERRAUD, M., CETRE, J. C., TREPO, D., PERRODIN, Y. (2008):** Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Science of the Total Environment* , 403: 113-129.

**BRAIN R. A., JOHNSON D. J., RICHARDS S. M., SANDERSON H., SIBLEY P. K., SOLOMON K. R. (2004):** Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (2): 371-382.

**BUND/LÄNDERAUSSCHUSS FÜR CHEMIKALIENSICHERHEIT (BLAC) (2003):** Arzneimittel in der Umwelt – Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bericht and die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003. Hamburg 2003.

**CARVALHO, G., MEYER, R. L., YUAN, Z. KELLER, J. (2006):** Differential distribution of ammonia- and nitrite-oxidising bacteria in flocs and granules from a nitrifying/denitrifying sequencing batch reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 39 (7): 1392-1398.

**HEMVIRON CARBON (2009):** Richtpreisangebot für die Lieferung von Aktivkohle. Chemviron Carbon GmbH, Beverungen, per E-Mail am 03.02.2009.

**CLEUVERS, M. (2002):** Aquatische Ökotoxikologie ausgewählter Arzneimittel. *UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 14(2): 85-89.

**CLEUVERS, M. (2003):** Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters* 142: 185-194.

**CRANE, M.; WATTS, C.; BOUCARD, T. (2006):** Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals. *Science of the Total Environment*, 367 (1): 23-41.

**DÍAZ-CRUZ, M., LOPÉZ DE ALDA, M.J., LÓPEZ, R. UND BARCELO, D. (2003):** Determination of estrogens and progestogens by mass spectrometric techniques (GC/MS, LC/MS and LC/MS/MS). *Journal of Mass Spectrometry* 38(9) 917–923. doi:10.1002/jms.529.

**DOCUMED (2009):** Arzneimittel-Kompendium der Schweiz. Documed AG, Basel, Schweiz. (abrufbar unter: [www.kompendium.ch](http://www.kompendium.ch)) Mai 2009.

**DOKIANAKIS, S.N., KORNAROS, M.E., LYBERATOS, G. (2004):** On the effect of pharmaceuticals on bacterial nitrite oxidation. *Water Sci. Technol.* 50: 341–346.

**DREWS, A.; KLAHM, T.; RENK, B.; SAYGILI, M.; BAUMGARTEN, G.; KRAUME, M. (2003):** Reinigung jodhaltiger Spülwässer aus der Röntgenkontrastmittelproduktion mittels

Nanofiltration: Prozessgestaltung und Modellierung. Chemie Ingenieur Technik (75), Ausgabe 04/2003, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

**DWA (2009):** Entwurf Merkblatt DWA-M 775: Abwasser aus Krankenhäusern und anderen medizinischen Einrichtungen. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef.

**EILERS, L. (2000):** Verfahrenskombination von Nanofiltration und Adsorption an Pulverkohle zur kontinuierlichen Abwasserreinigung Modellberechnungen. Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, Dissertation, Aachen 2000.

**EIKELBOOM, DH, VAN BUIJSEN HJJ (1992):** Handbuch für die Mikroskopische Schlammuntersuchung. 3. Aufl. Hirthammer-Verlag. München.

**EMMANUEL, E., PERRODIN, Y., KECK, G., BLANCHARD, JM., VERMANDE, P. (2005):** Ecotoxicological risk assessment of hospital wastewater. A proposed framework for raw effluents discharging into urban sewer network. J Hazard Mater 117: 1-11.

**ENGELHARDT, N. (2003):** Membranbelebungsverfahren- eine beherrschbare und erfolgreiche Technik- Erfahrungen nach vierjährigem Betrieb. Membrantechnik 5, Begleitbuch zur 5. Aachener Tagung, Aachen 2003, ISBN 3-921955-28-9.

**ESCHER, B., BRAMAZ, N., QUAYLE, P., RUTISHAUSER, S. VERMEIRSEN, E. (2008):** Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery. Journal of Environmental Monitoring 10 (5): 612-621.

**FAHLENKAMP, H., LAUNER, M. J., NÖTHE, T., NOWOTNY, N., JACKER, A. A., ANTE, S. (2008):** Gefährliche Spurenstoffe im kommunalem Abwasser: Effektive Entfernung mittels Aktivkohleadsorption und Ozonolyse, aus Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Bd. 211, 41. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e. V., Aachen, ISBN 978-3-938996-17-1.

**FÄRBER H., SKUTLAREK, D. EXNER, M. (2001):** Untersuchungen von Krankenhausabwässern eines Universitätsklinikums, von kommunalem Abwasser sowie von Oberflächenwasser und Uferfiltrat auf Rückstände ausgewählter Antibiotika. In: Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit Universität Bonn (Hrsg.), 1-131, Abschlussbericht zum Forschungsprojekt im Auftrag des Landesumweltamt NRW, LUA NRW 112-1781/MZ 43/99 und LUA NRW 112-1781/MZ/2/2000.

**FÄRBER, H. A., SKUTLAREK, D. (2001):** Occurrence of Antibiotics in Hospital Waste water, Municipal Wastewater and Surface Waters. Conference Transcript; 2nd International

Meeting on Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Chemicals in Water, Oct. 2001, Minneapolis, Minnesota, USA.

**FELDMANN, D., ZUELHLKE, S., HEBERER, T. (2008):** Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater. *Chemosphere* 71: 1754-1764.

**FELDMANN, D. (2005):** Modellberechnungen zum Verhalten und Verbleib von Arzneimittelrückständen im Krankenhausabwasser und Beurteilungsmöglichkeiten ihres ökotoxikologischen Gefährdungspotentials, Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin, Dissertation, Berlin 2005.

**FENT, K., WESTON, A. A., CAMINADA, D. (2006):** Review – Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76: 122-159.

**FERK, F., MISIK, M., GRUMMT, T., MAJER, B., FUERHACKER, M., BUCHMANN, C., VITAL, M., UHL, M., LENZ, K., GRILLITSCH, B., PARZEFALL, W., NERSESYAN, A., KNASMÜLLER, S. (2009):** Genotoxic effects of wastewater from oncological ward. *Mutat Res* 672: 69-75.

**FERRARI, B., PAXE´US, N., LO GIUDICE, R., POLLIO, A., (2003):** Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55: 359–370.

**FLÖSER, V. (1995):** Abwasseranfall im Krankenhaus. *Korrespondenz Abwasser/Abfall*, Nr.11 42. Jahrgang, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef.

**GAIDO, K.W., LEONARD. L.S., LOVELL. S., GOULD. J.C., BABAI, D., PORTIER. CH., MCDONELL, D.P. (1997):** Evaluation of Chemicals with Endocrine Modulating Activity in a Yeast-Based Steroid Hormone Receptor Gene Transcription Assay. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 143(1) 205-212. doi: 10.1006/taap.1996.8069

**GARTISER, S. ET AL.. (1994):** Untersuchung von Krankenhausabwasser am Beispiel des Universitätsklinikums Freiburg. *Korrespondenz Abwasser*, Ausgabe 09/1994, 41. Jahrgang, Freiburg/Breisgau

**GARTISER, S., STIENE, G. (2000):** Umweltverträgliche Desinfektionsmittel im Krankenhausabwasser, Forschungsbericht Nr. 29727526 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Auftrag des Umweltbundesamtes, 2000, UBA-Texte 1/00.

**GEBHARDT, W., SENA, R.F., TAMBOSI, J.L. UND SCHRÖDER, H. FR. (2007):** The elimination of PFOS, PFOA and related compounds during biological wastewater treatment combined with advanced oxidation processes – follow-up and whereabouts. *Micropol & Ecohazard 2007*, Vortrag, Proceedings: 293-298, Hrsg. DECHEMA e.V., 5th IWA

Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants / Hazardous Substances in Water“; 17.–20.06.2007; Frankfurt/Main. Zur Publikation eingereicht.

**GNIRSS R., MIELS, S.. (2005):** Planung und Bau einer Membranbelebungsanlage für die semizentrale Erschließung eines Siedlungsgebietes in einem empfindlichen Gebiet. Membrantechnik 6, Begleitbuch zur 6. Aachener Tagung, Aachen 2005, ISBN 3-86130-775-8

**GOLET E. M., XIFRA I., SIEGRIST, H., ALDER, A., GIGER, W. (2003):** Environmental exposure assessment of fluoroquinolone antibacterial agents from sewage to soil. *Enviro. Sci. Technol.* 37:3242-3249.

**GÖTZ K, KEIL F (2007):** Medikamentenentsorgung in privaten Haushalten: Ein Faktor bei der Gewässerbelastung mit Arzneimittelwirkstoffen? *UWSF–Z Umweltchem Ökotox*, 19 (3): 180–188.

**H. J. PÖPEL (1987):** Grundlagen und Bemessung der biologischen Stickstoffelimination - Teil 1: Nitrifikation. *gwf Wasser-Abwasser*; Nr. 8, 1987: 415-421.

**HAIß, A., KÜMMERER, K. (2006):** Biodegradability of the X-ray contrast compound diatrizoic acid, identification of aerobic degradation products and effects against sewage sludge micro-organisms. *Chemosphere*, 62: 294-302.

**HANISCH B., ABBAS B., KRATZ W. (2002):** Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimittel in aquatischen Ökosystemen. In Landesumweltamt Brandenburg (Hrsg.): Studien und Tagungsberichte. Band 39, Frankfurt (Oder).

**HARTMANN, A., ALDER, A. C., KOLLER, T., WIDMER, R. (1998):** Identification of fluorochinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 383-393.

**HEBERER, T. (2002):** Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. In: *Toxicology Letters* 131: 5-17.

**HEBERER, T., FELDMANN, D. (2005):** Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents – modeling versus measurements. *J Hazard Mater* 122 (3): 211-218.

**HEINZMANN, B., SCHWARZ, R.-J., PINEAU, C. (2006):** Getrennte Erfassung von jodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Berliner Krankenhäusern und deren Transformation. Paper presented at the Workshop: Getrennte Erfassung von jodorganischen Röntgenkontrastmitteln in Berliner Krankenhäusern und deren Transformation, Berlin, March.

- HEMBROCK-HEGER, A. (2007):** Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt, Literaturstudie, Fachbericht 2, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen, Düsseldorf.
- HENNINGER, A., KÜMMERER, K. (2003):** Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical Microbiology and Infection*, 9: 1203–1214.
- HOLLERT, H., FLOEHR, T., MALETZ, S., SEILER, T-B. (2009):** Abschlussbericht zum Teillprojekt: Untersuchung des Krankenhausabwassers auf EDCs mit dem Yeast Estrogen Screen im Auftrag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen (unveröffentlicht).
- HÜBNER, M, ROLFS, T. (2007):** Betriebserfahrungen mit den Membrankläranlagen Woffelsbach und Konzen. *Membrantechnik 7*, Begleitbuch zur 7. Aachener Tagung - Wasser und Membranen, Aachen 2007, ISBN 3-86130-888-6.
- JENKINS, D. (1992):** Towards a comprehensive model of activated sludge bulking and foaming. *Wat. Sci. Tech.* 25 (6): 215-230.
- JENKINS, D., RICHARD, M. G., DAIGGER, G. T. (2004):** Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming and other solids separation problems. Lewis Publishers. Boca Raton.
- JOLIBOIS, B., GUEBERT, M. (2006):** Hospital Wastewater Genotoxicity. *Ann Occup Hyg* 50 (2): 189-196.
- JOSÉ, H.J., GEBHARDT, W., MOREIRA, R.F.P.M., PINNEKAMP, J. UND SCHRÖDER, H. FR. (2009A):** Biological Wastewater Treatment followed by Physicochemical Treatment for the Elimination of Fluorinated Surfactants. Vortrag anlässlich der XENOWAC International Conference Xenobiotics in the Urban Water Cycle, 11.-13.03.2009, Paphos, (Cyprus).
- JOSÉ, H.J., GEBHARDT, W., MOREIRA, R.F.P.M., PINNEKAMP, J. UND SCHRÖDER, H. FR. (2009B):** Advanced Oxidation Processes for the Elimination of Drugs Resisting Biological Membrane Treatment. Poster während AOP5; 5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 30.03.-02.04.2009 Berlin (Germany).
- JOSS, A., ZABCZYNSKI, S., GÖBEL, A., HOFFMANN, B., LÖFFLER, D., MCARDELL, C., TERNES, T. A., THOMSEN, A., SIEGRIST, H. (2006):** Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research* 40: 1686-1696.

- KAHN, S. J., WINTGENS, T., SHERMAN, P., ZARICKY, J., SCHÄFER, A. I. (2003):** Removal of hormones and pharmaceuticals in the „Advanced Water Recycling Demonstration Plant“ in Queensland, Australia, Begleitbuch zur 4th IWA specialiced conference on assessment and control of hazardous substances in water, 14. – 16.09.2003.
- KIFFMEYER, T.; TÜRK, J.; BECKER, B.; KABASCI, S. (2004):** Abschlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben „Entwicklung eines Verfahrens zur oxidativen Behandlung von Krankenhausabwasser-Teilströmen – insbesondere zur Eliminierung von Zytostatika im Abwasser“, Institut für Energie und Umwelttechnik und Fraunhofer Institut UMSICHT, Duisburg und Oberhausen.
- KLAUS, C., METZGER, J. W. (2008):** Hormone im Abwasser – Untersuchungen zum Vorkommen und zur Elimination von estrogen aktiven Substanzen während der Kläranlagenpassage mit dem E-Screen-Assay. KA 55 (8): 865-871.
- KÜMMERER, K. (2004):** Resistance in the Environment. J Antimicrobial Chemother. 54: 311-320.
- KÜMMERER, K. (2008):** Antibiotics in the environment. In Kümmerer, K. (Hrsg.): Pharmaceuticals in the Environment – Sources, Fate, Effects and Risks. Springer, 2008: 75-93.
- KÜMMERER K., ERBE T., GARTISER, S., BRINKER, L. (1998):** AOX –emissions from hospitals into municipal wastewater. Chemosphere, 36: 2437-2445.
- KÜMMERER, K., AL-AHMAD, A., MERSCH-SUNDERMANN, V. (2000):** Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in simple test. Chemosphere, 40: 701-710.
- KÜMMERER, K., HELMERS, E. (2000):** Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. Environ Sci Technol 34: 573-577.
- KÜMMERER, K., ALEXY, R., KÜMPEL, T., SCHÖLL, A., KALSCH, W., JUNKER, T., MOLTMANN, J.F., KNACKER, T., THEIS, W., WEIHS, C., URICH, E., GARTISER, S., METZINGER, M., WENZ, M., LANGE, T., BEIMFOHR, C. (2003):** Eintrag von Antibiotika in die aquatische Umwelt. Prüfung der biologischen Abbaubarkeit ausgewählter Antibiotika, ihr Vorkommen im Abwasser und ihr möglicher Einfluss auf die Reinigungsleistung kommunaler Kläranlagen. Identifizierung von Risikofeldern. Abschlussbericht. F&E-Vorhaben 298 63 722. Umweltbundesamt Berlin.
- KÜMMERER, K., HÜTTIG, J., GANTERT, C. (2006):** Pharmazeutische Wirkstoffe, Desinfektionsmittel mit besonderen strukturellen Eigenschaften in der Umwelt – Untersuchung bisher nicht beachteter Aspekte hinsichtlich Verhalten und Wirkung mittels Experiment. Arbeitsbericht. DFG-Projekt KU 1271/2-2.

- KÜMMERER, K., SCHUSTER, A. (2008):** Substance flows associated with medical care - significance of different sources. In Kümmerer, K. (Hrsg.): Pharmaceuticals in the Environment – Sources, Fate, Effects and Risks. Springer, 2008: 43-59.
- KUNST, S., HELMER, C., KNOOP, S. (2000):** Betriebsprobleme auf Kläranlagen durch Blähschlamm, Schwimmschlamm und Schaum. Handbuch zur Identifizierung und Bekämpfung fädiger Bakterien. Springer, Berlin.
- LANDESAMT FÜR NATUR, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NRW (LANUV) (HRSG.) (2007):** Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie. LANUV-Fachbericht 2, Recklinghausen, 2007.
- LANDESUMWELTAMT NRW (LUA) (HRSG.) (2006):** Antibiotika, Resistenzen und Bakterien in Kläranlagen. LUA-Materialien, Essen, 2006.
- LAWA (HRSG.) (2003):** Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR – Leitlinien), Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), 7. Auflage Kulturbuchverlag Berlin GmbH, ISBN 3-88961-240-7.
- MANSER, R., GUJER, W., SIEGRIST H. (2004):** A rapid method for quantification of nitrifiers in activated sludge. Water Research 39 (8): 1585-1593.
- MATTHEWS, J., CELIUS, T., HALGREN, R. UND ZACHAREWSKI, T. (2000):** Differential estrogen receptor binding of estrogenic substances: a species comparison. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 74(4) 223–234. doi:10.1016/S0960-0760(00)00126-6.
- MINISTERIUM FÜR UMWELT UND VERKEHR BADEN-WÜRTTEMBERG (2004):** Stellungnahme des Ministeriums zur parlamentarischen Anfrage „Schadstoffbelastung und gesundheitsgefährdendes Potenzial von Klinikabwässern.“ Drucksache 13/3631, 07.10.2004.
- MUNLV (2004):** Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben: Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen. ISBN 3-9808617-6-7
- MUNLV (HRSG.) (2005):** Ergebnisbericht Sieg: Wasserrahmenrichtlinie in NRW – Bestandsaufnahme. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Siegen, Juni 2005.
- N.N, (1995):** Umweltmanagement in Krankenhäusern, Abschlussbericht zum EU-Forschungsvorhaben LIFE95/D/A41/EU/24, Institut für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.

- OOSTERKAMP, A. J., HERRAIZ, M. T. V., IRTH, H., TJADEN, U. R., VAN DER GREEF, J. (1996):** Reversed-phase liquid chromatography coupled on-line to receptor affinity detection based on the human estrogen receptor. *Analytical Chemistry*, 68: 1201-1206.
- PANOULLERES, M., BOILLOT, C., PERRODIN, Y. (2007):** Study of the combined effects of peracetic acid-based disinfectant and surfactant contained in hospital effluents on *Daphnia magna*. *Ecotoxicology*, 16: 327-340.
- PAWLOWSKI, S., TERNES, T., BONERZ, M., KLUCZKA, T., NAU, H., ERDINGER, L., BRAUNBECK, T. (2003):** Combined in situ and in vitro experiments to assess estrogenic activity of environmental water samples. *Toxicological Sciences*, 75: 57-65.
- PINNEKAMP, J. (HRSG.) (2008):** Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben "Weitergehende Reinigung in kommunalen Kläranlagen mittels MBR-Technologie", Aachen (abrufbar unter: [http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht\\_-\\_weiterg\\_Reinigung\\_kom\\_klaera\\_MBR.pdf](http://www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_-_weiterg_Reinigung_kom_klaera_MBR.pdf)).
- PINNEKAMP, J., MERKEL, W. (HRSG.) (2008):** Abschlussbericht zum FuE-Vorhaben "Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen – Güte- und Kostenbetrachtung", Aachen/Mühlheim (abrufbar unter: <http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/wasser/-abwasser/ruhrstudie/index.php>).
- PONS, M., GAGNE, D. AND NICOLAS, J. UND MEHTALI, M. (1990):** A New Cellular Model Of Response to Estrogens: A Bioluminescent to Characetrize (Anti)Estrogen Molecules. *BioTechniques* 9 (4): 450–459.
- POSEIDON (2004):** 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. Report 2004 (abrufbar unter: <http://poseidon.bafg.de/servlet/is/2888/Final-Report-POSEIDONMay2006.pdf?command=downloadContent-&filename=Final-Report-POSEIDONMay2006.pdf>).
- PRASZCZYK, B., ALTENBURGER, R., OEHLMANN, J., MARKERT, B., SCHÜÜRMAN, G. (1999):** Brauchen wir einen Biotest mit höheren Pflanzen in der aquatischen Toxikologie? In Oehlmann, J. und Markert, B. (Hrsg.): *Ökotoxikologie, Ökosystemare Ansätze und Methoden*. Landsberg, ecomed 151-163.
- PÜTTMANN, W., KEIL, F., OEHLMANN, J., SCHULTE-OEHLMANN, U. (2008):** Wassertechnische Strategien zur Reduzierung von Gewässerbelastungen durch Arzneimittelwirkstoffe. *Umweltwiss Schadst Forsch* 20 (3) 209-226.
- RENSCH, D. (2008):** Ist die Ozonung die geeignete zusätzliche Reinigungsstufe der Zukunft? VSA–Fachtagung vom 28. Oktober 2008.

- ROSENWINKEL, K.-H., LOREY, C. (2009):** Gewässerschutz in Deutschland : Viel erreicht? Viel zu tun? Korrespondenz Abwasser/Abfall, Nr.6 56. Jahrgang, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef.
- ROTE LISTE SERVICE GMBH (2009):** Arzneimittelverzeichnis für Deutschland - Rote Liste 2009, Rote Liste Service GmbH, ISBN 978-3-939192-20-6.
- ROUTLEDGE, E. UND SUMPTER, J. (1996):** Estrogenic Activity Of Surfactants And Some Of Their Degradation Products Assessed Using A Recombinant Yeast Screen. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (3): 241–248. doi:10.1897/1551-5028(1996)015<0241:EAOSAS>2.3.CO;2.
- SAMHABER, W. M. (2006):** Erfahrungen und Anwendungspotential der Nanofiltration. VDI-Wissensforum "Membrantechnik in der Prozessindustrie", Stuttgart, Oktober 2006.
- SANTIAGO, S., BECKER VAN SLOOTEN, K., CHÈVRE, N., PARDOS, M., BENNINGHOFF, C., DUMAS, M., THYBAUD, E., GARRIVIER, F. (2002):** Guide pour l'utilisation des tests écotoxicologiques avec les daphnies, les bactéries luminescentes, et les algues vertes, appliqués aux échantillons de l'environnement. CIPEL, groupe de travail «Tests écotoxicologiques ».
- SCHRÖDER, H. FR. (1996A):** Polar organic pollutants from textile industries in the waste water treatment process - Biochemical and physico-chemical elimination and degradation monitoring by LC/MS, FIA/MS and MS/MS; *Trends in Anal. Chem.*, 15: 349 - 362.
- SCHRÖDER, H. FR. (1996B):** Non-biodegradable waste water compounds treated by ozone and ozone/UV - Conversion monitoring by substance specific analysis and biotoxicity testing; *Wat. Sci. Tech.*, 33: 331-338.
- SCHRÖDER, H.FR. (2002):** Mass spectrometric monitoring of the degradation and elimination efficiency for hardly eliminable and hardly biodegradable, polar pharmaceutical compounds by membrane bioreactors. *Wat. Sci. Technol.*, 46: 57-64.
- SCHRÖDER H. FR., BEIER S, PINNEKAMP J. (2009):** Pharmaka und Diagnostika in Klärschlämmen der weitergehenden Reinigung von Krankenhausabwässern. *Wasser, Abwasser, GWA*, 217, 67/1-67/13; Herausg.: Pinnekamp, Aachen, ISBN 978-3-938996-23-2.
- SCHRÖDER, H., OSTERHORN, S., FLÖSER, V. (1999):** AOX im Krankenhausabwasser – Eine Studie zu Herkunft, Menge und Substitution, *gwf Wasser-Abwasser* 140: 20-26.
- SCHULTE-OEHLAMANN, U., OEHLMANN, J., PÜTTMANN, W. (2007):** Humanpharmakawirkstoffe in der Umwelt – Einträge, Vorkommen und der Versuch einer Bestandsaufnahme. *Umweltwiss Schadst Forsch* 19 (3): 168-179.

- SCHULTIS, T., METZGER, J. W. (2004):** Determination of estrogenic activity by LYES-assay (yeast estrogen screen-assay assisted by enzymatic digestion with lyticase). *Chemosphere* 57 (11): 1649-1655.
- SCHUMACHER, J. (2006):** Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe, Fakultät III – Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin, Dissertation, Berlin 2006.
- SCHUSTER, A., HÄDRICH, C., KÜMMERER, K. (2008):** Flows of Active Pharmaceutical Ingredients Originating from Health Care Practices on a Local, Regional, and Nationwide Level in Germany – Is Hospital Effluent Treatment an Effective Approach for Risk Reduction? *Water Air Soil Pollut: Focus* (2008) 8: 457–471.
- SCHWARZ, T., KOHNEN, W. (2007):** Antibiotikaresistenzen in Abwasser. Nachweis und Vermeidung der Verbreitung. In: *GWF Wasser - Abwasser*, Jg. 148. Jahrgang, H. 12: 886–891.
- SEIFERT, M., HAINDL, S., HOCK, B. (1999A):** Development of an enzyme linked receptor assay (ELRA) for estrogens and xenoestrogens. *Analytica Chimica Acta* 386 (3): 191–199. doi:10.1016/S0003-2670(99)00044-6.
- SEIFERT, M., HAINDL, S., HOCK, B., BRENNER-WEIß, G., NUSSER, M., OBST, U. (1999B):** A new concept for the bioeffects-related analysis of xenoestrogens: Hyphenation of receptor assays with LC-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363: 767-770.
- SENA, R.F., TAMBOSI, J.L., GEBHARDT, W., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J., SCHRÖDER, H.FR (2007):** Monitoring the whereabouts of polar persistent pollutants by LC/MS and -MSn during wastewater treatment applying membrane bioreactor and advanced oxidation. "MICROPOL & ECOHAZARD 2007, 5th IWA Specialised Conference on Assessment and Control of Micropollutants / Hazardous Substances in Water"; 17.–20.06.2007 in Frankfurt/Main, Germany. Poster, Proceedings: 432.
- SOTO, A.M., JUSTICIA, H., WRAY, J.W. UND SONNENSCHIN, C. (1991):** p-Nonylphenol: an estrogenic xenobiotic released from „modified“ polystyrene. *Environmental Health Perspectives* 92: 167–173.
- SRU (2007):** SRU – Sachverständigenrat für Umweltfragen. Arzneimittel in der: Stellungnahme Nr. 12, Berlin, April 2007, ISSN 1612-2968.
- STEIN, S., KERKLIES, G. (2003):** Betriebserfahrungen mit unterschiedlichen Membrantechniken ZeeWeed und VRM, Membrantechnik 5, Begleitbuch zur 5. Aachener Tagung, Aachen 2003, ISBN 3-921955-28-9

- TAMBOSI, J.L., SENA, R.F., GEBHARDT, M., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. UND SCHRÖDER, H. FR. (2008):** The Elimination of Pharmaceutical Compounds during Membrane Bioreactor Treatment followed by the Application of Advanced Oxidation Processes". Vortrag anlässlich: IWA regional conference for membrane technologies in water & waste water treatment, Proceedings: 445-450, 02-04.06.2008, Moscow (Russia).
- TAMBOSI, J.L., SENA, R.F., GEBHARDT, M., MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. UND SCHRÖDER, H. FR. (2009):** Physicochemical and advanced oxidation processes – A comparison of elimination results of antibiotic compounds followed an MBR treatment. Oral presentation during: AOP5; 5th International Conference Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment, 30.03.-02.04.2009 Berlin.
- TERNES, T. A. (1998):** Arzneimittel in Gewässern und Kläranlagen, Fachtagung Arzneimittel in Gewässern, Risiko für Mensch, Tier, Umwelt? Hess. Landesamt für Umweltschutz, Wiesbaden: 21-28.
- TERNES, T. A. (1998A):** Occurance of drugs in German Sewage Treatment Plants and rivers. Water Research 32 (11): 3245-3260.
- TERNES, T. A., HIRSCH, R. (2000):** Occurrence and Behaviour of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. Environmental Science and Technology 34: 2741-2748.
- TERNES, T. A., HIRSCH, R. W., STUMPF, M., EGGERT, T., SCHUPPERT, B. F., HABERER, K. (1999):** Nachweis und Screening von Arzneimittelrückständen, Diagnostika und Antiseptika in der aquatischen Umwelt (2WU9567/3), 1-234.
- TERNES, T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAPMANN, M. UND TEISER, B. (2003):** Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Res, 2003, 37, 1976-1982.
- UBA (2008):** Handlungsempfehlungen zur ökotoxikologischen Charakterisierung von Abfällen – Entwurf mit Stand vom 19. September 2008. Berlin
- WEBER, S., GALLENKÄMPER, M., MELIN, T., DOTT, W., HOLLENDER, J. (2003):** Efficiency of nanofiltration for the elimination of steroids from water. 4th IWA specialiced conference on assessment and control of hazardous substances in water, 14. – 16. 09.2003.
- WEDECO (2009):** Richtpreisangebot für ein Turn-Key Ozonsystem. Wedeco GmbH Herford, per E-Mail am 19.05.2009.
- ZIMMER, A., KREUTER, J., GRAESER, U., WAKOBINGER, A., (2000):** Rücklauf von Alt-Arzneimitteln in hessischen Apotheken, Pharm. Ztg. 2000.

**ZIMMER, A., KREUTER, J., ZIMMER, A.K., (1992):** Rücklauf von Alt-Arzneimitteln, Pharm.  
Ztg. 49: 20-29.

**ZÜHLKE, S. (2004):** Verhalten von Phenazonderivaten, Carbamazepin und estrogenen  
Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung. Dissertation,  
Technische Universität Berlin.



## Anhang

## A.1 Pharmakokinetische Parameter und Ausscheidungsraten

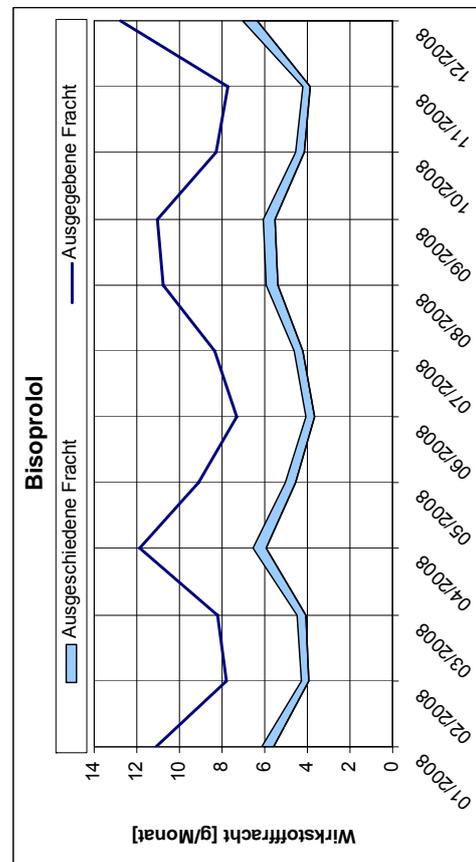
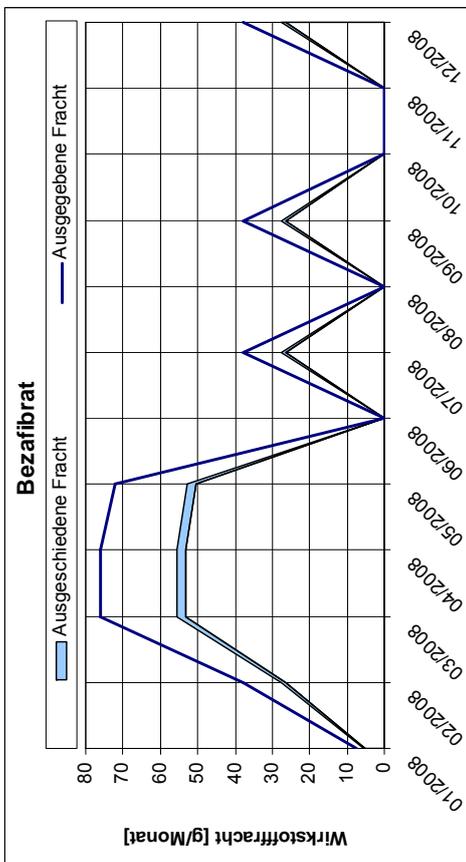
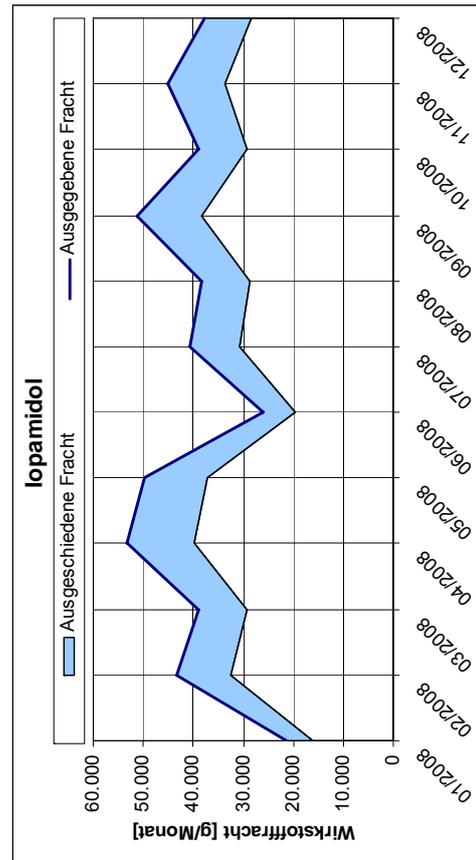
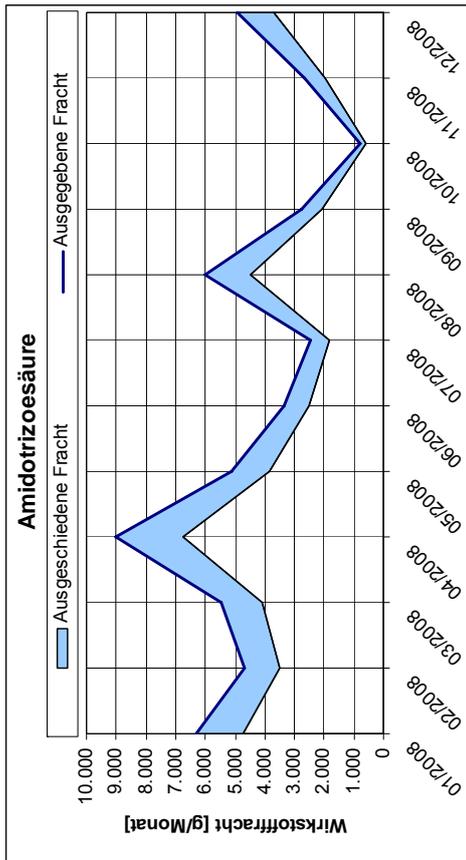
**Tabelle A-1: Pharmakokinetische Parameter und Ausscheidungsraten nach FELDMANN [2005]**

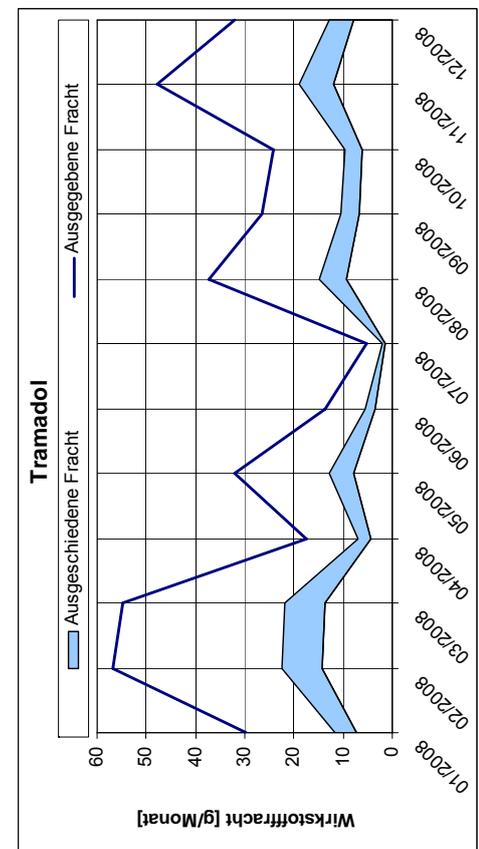
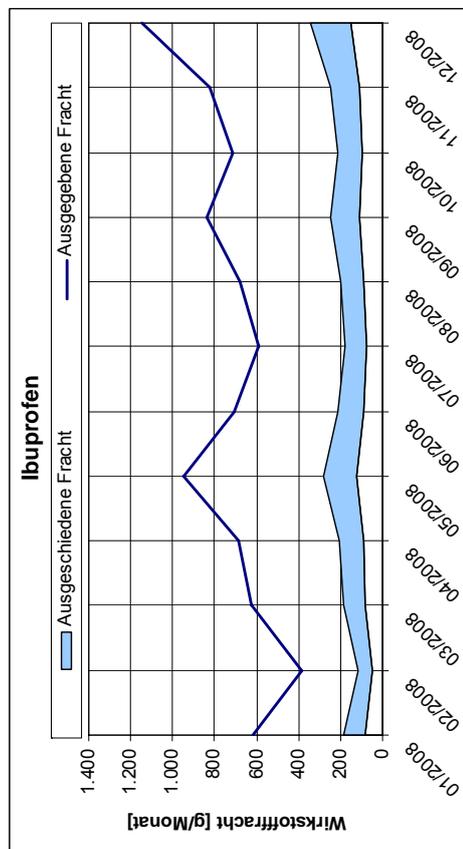
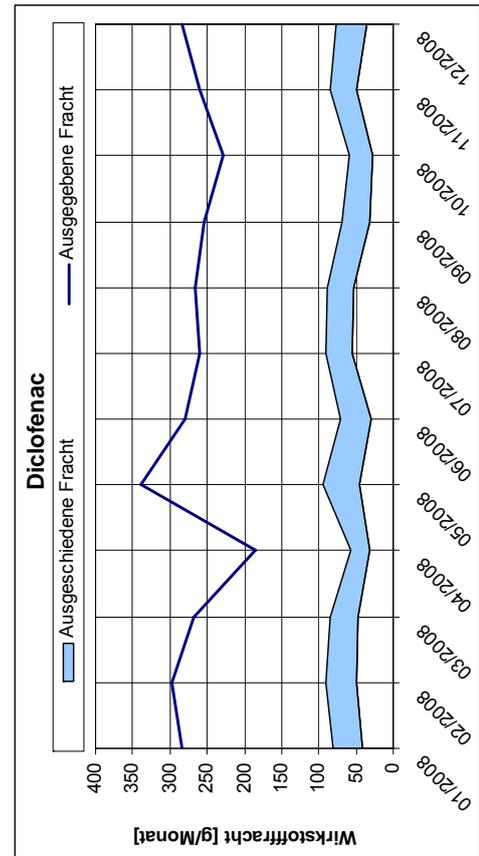
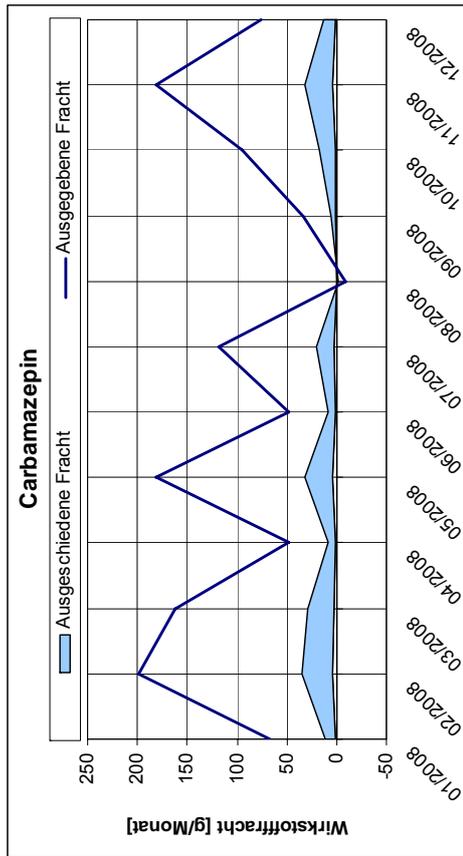
	Frei- setzung	Resorption		Exkretion unverändert		Exkretion konjugiert		Ausscheidungs- rate	
	s	R <sub>p,min</sub>	R <sub>p,max</sub>	X <sub>p,min</sub>	X <sub>p,max</sub>	X <sub>c,min</sub>	X <sub>c,max</sub>	X <sub>min</sub>	X <sub>max</sub>
<b>Bezafibrat</b>									
oral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Bisoprolol</b>									
oral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Carbamazepin</b>									
oral	100%	85,0%	90,0%	1,0%	3,0%	0,0%	0,0%	10,9%	17,6%
<b>Ciprofloxacin</b>									
parenteral	100%	100,0%	100,0%	50,0%	80,0%	0,0%	0,0%	50,0%	80,0%
oral	100%	70,0%	80,0%	40,0%	69,0%	0,0%	0,0%	52,0%	78,3%
<b>Clarithromycin</b>									
oral	100%	50,0%	65,0%	10,0%	36,0%	0,0%	0,0%	41,5%	68,0%
<b>Diatrizoat (Amidotrizesäure)</b>									
parenteral	100%	100,0%	100,0%	96,0%	100,0%	0,0%	0,0%	96,0%	100,0%
oral	100%	3,0%	3,0%	96,0%	100,0%	0,0%	0,0%	99,9%	100,0%
<b>Diclofenac</b>									
parenteral	100%	100,0%	100,0%	1,0%	1,0%	10,0%	15,0%	11,0%	16,0%
oral/rectal	100%	99,0%	99,0%	1,0%	1,0%	10,0%	15,0%	11,9%	16,8%
dermal	100%	5,0%	10,0%	1,0%	1,0%	10,0%	15,0%	91,1%	95,8%
<b>Ibuprofen</b>									
oral/rectal	100%	99,0%	100,0%	1,0%	15,0%	12,0%	14,0%	13,0%	29,7%
<b>Iopamidol</b>									
parenteral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Metronidazol</b>									
parenteral	100%	100,0%	100,0%	8,0%	30,0%	0,0%	32,0%	8,0%	62,0%
oral	100%	80,0%	100,0%	8,0%	30,0%	0,0%	32,0%	8,0%	69,6%
<b>Moxifloxacin</b>									
parenteral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
oral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Tramadol</b>									
oral	-	-	-	-	-	-	-	-	-

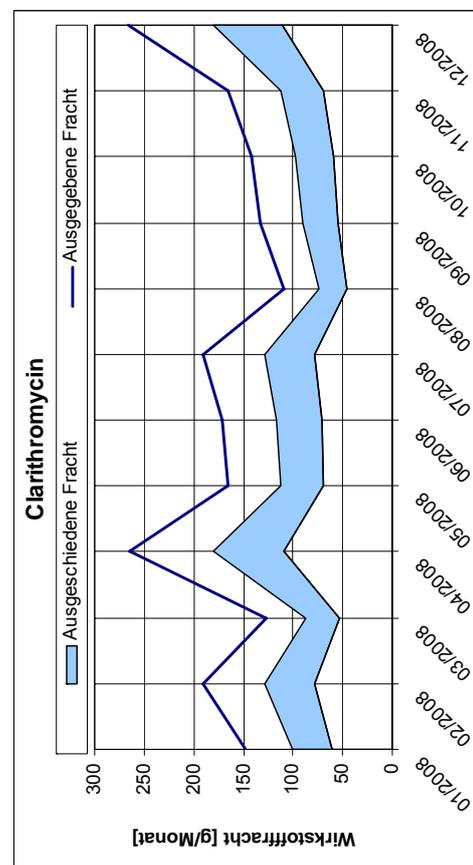
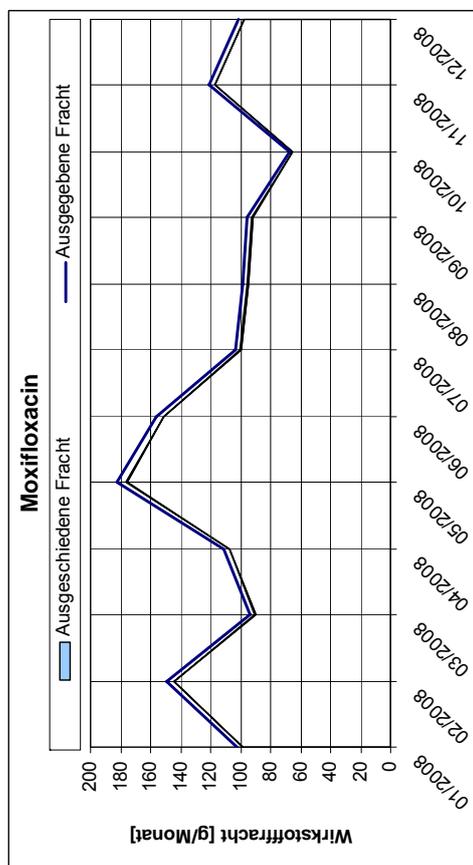
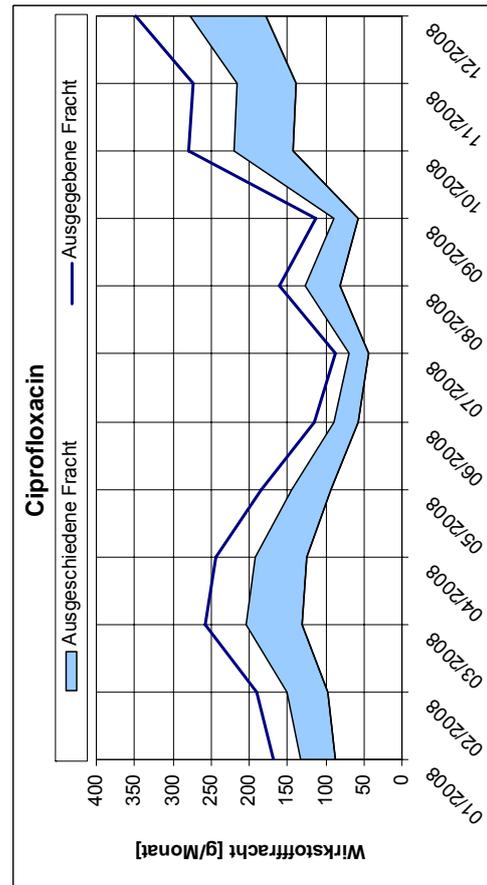
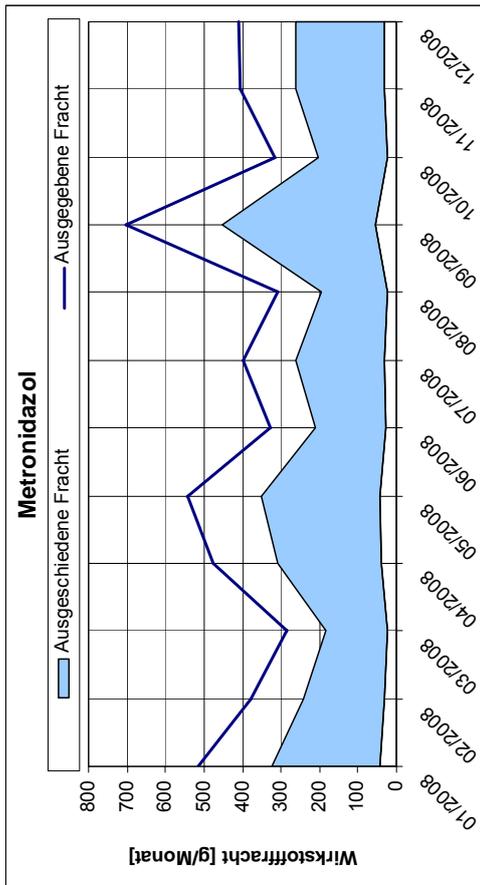
**Tabelle A-2: Pharmakokinetische Parameter und Ausscheidungsraten nach WWW.KOMPENDIUM.CH [2009]**

	Frei- setzung	Resorption		Exkretion unverändert		Exkretion konjugiert		Ausscheidungs- rate	
	s	R <sub>p,min</sub>	R <sub>p,max</sub>	X <sub>p,min</sub>	X <sub>p,max</sub>	X <sub>c,min</sub>	X <sub>c,max</sub>	X <sub>min</sub>	X <sub>max</sub>
<b>Bezafibrat</b>									
oral	100,0%	90,0%	100,0%	50,0%	50,0%	20,0%	20,0%	<b>70,0%</b>	<b>73,0%</b>
<b>Bisoprolol</b>									
oral	100,0%	90,0%	100,0%	50,0%	50,0%	0,0%	0,0%	<b>50,0%</b>	<b>55,0%</b>
<b>Carbamazepin</b>									
oral	100,0%	90,0%	100,0%	2,0%	3,0%	0,0%	0,0%	<b>2,0%</b>	<b>12,7%</b>
<b>Ciprofloxacin</b>									
parenteral	100,0%	100,0%	100,0%	76,7%	76,7%	0,0%	0,0%	<b>76,7%</b>	<b>76,7%</b>
oral	100,0%	90,0%	100,0%	69,7%	69,7%	0,0%	0,0%	<b>69,7%</b>	<b>72,7%</b>
<b>Clarithromycin</b>									
oral	100,0%	55,0%	55,0%	20,0%	40,0%	0,0%	0,0%	<b>56,0%</b>	<b>67,0%</b>
<b>Diatrizoat (Amidotrizesäure)</b>									
parenteral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
oral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Diclofenac</b>									
parenteral	100,0%	100,0%	100,0%	1,0%	1,0%	0,0%	0,0%	<b>1,0%</b>	<b>1,0%</b>
oral/rectal	100,0%	100,0%	100,0%	1,0%	1,0%	0,0%	0,0%	<b>1,0%</b>	<b>1,0%</b>
dermal	100,0%	6,0%	6,0%	1,0%	1,0%	0,0%	0,0%	<b>94,1%</b>	<b>94,1%</b>
<b>Ibuprofen</b>									
oral/rectal	100,0%	90,0%	100,0%	1,0%	1,0%	14,0%	14,0%	<b>15,0%</b>	<b>23,5%</b>
<b>Iopamidol</b>									
parenteral	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Metronidazol</b>									
parenteral	100,0%	100,0%	100,0%	-	-	-	-	-	-
oral	100,0%	80,0%	80,0%	-	-	-	-	-	-
<b>Moxifloxacin</b>									
parenteral	100,0%	90,0%	100,0%	44,0%	44,0%	52,5%	52,5%	<b>96,5%</b>	<b>96,9%</b>
oral	100,0%	90,0%	100,0%	44,0%	44,0%	52,5%	52,5%	<b>96,5%</b>	<b>96,9%</b>
<b>Tramadol</b>									
oral	100,0%	90,0%	100,0%	25,0%	33,0%	0,0%	0,0%	<b>25,0%</b>	<b>39,7%</b>

## A.2 Bilanzierung (Jahresgang)







## A.3 Ozonung

