

## Maßnahmen zur weiteren Verbesserung der Qualität des Donaurohwassers am Beispiel organischer Spurenstoffe

*Dr. Walter Weber, Leiter der Abteilung Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung*

*Wolfram Seitz, Doktorand im Betriebs- und Forschungslaboratorium*

*Thomas Lucke, Diplomand im Betriebs- und Forschungslaboratorium*

### Zusammenfassung

Im Rahmen eines vom Umweltministerium Baden-Württemberg geförderten Pilotvorhabens wurde auf dem Gelände des Zweckverbandes Klärwerk Steinhäule (ZVK) in Ulm eine Versuchsanlage zur erweiterten Aufbereitung von biologisch gereinigtem Abwasser mit dem Ziel installiert, eine dauerhafte Senkung des „Chemischen Sauerstoffbedarfs“ (CSB) unter den Schwellenwert von 20 mg/L zu erreichen. Dadurch kann eine Befreiung von der Abwasserabgabe ermöglicht werden. Für den Zweckverband Landeswasserversorgung (LW) war es in diesem Zusammenhang zusätzlich wichtig, die Elimination bestimmter organischer Spurenstoffe wie Arznei- und Röntgenkontrastmittel (AM und RKM), die bei der konventionellen Abwasserbehandlung nur unzureichend entfernt werden können, zu überwachen. Deshalb wurden im Betriebs- und Forschungslaboratorium der LW Multimethoden zur Bestimmung der o.g. Substanzen mittels HPLC-MS nach Festphasen-Extraktion zur analytischen Begleitung der Pilotversuche etabliert.

Die statistische Auswertung der analytischen Daten mittels Hauptkomponentenanalyse ergab, dass mit Hilfe der erweiterten Abwasserbehandlung gleichförmig niedrige Restkonzentrationen der Einzelstoffe, unabhängig von den Konzentrationen im Ablauf der biologischen Reinigung, erreicht werden können.

### Summary

In a pilot project supported by the Ministry of Environment of Baden-Württemberg, a pilot plant was established on the site of the Zweckverband Klärwerk Steinhäule (ZVK) for the advanced treatment of secondary wastewater effluent with the aim to ensure a decrease of the "chemical oxygen demand" (COD) below the threshold of 20 mg/l, which would enable an exemption from wastewater charges. For the Zweckverband Landeswasserversorgung (LW) it was furthermore important to monitor specific organic trace substances like X-ray contrast media and pharmaceuticals, which can not entirely be removed by conventional wastewater treatment. Hence, analytical methods using HPLC-MS and solid phase extraction for determination and survey of these compounds during pilot experiments were set up in the laboratory for operation control and research of LW.

The statistical evaluation of the analytical data using principal component analysis revealed, that when advanced wastewater treatment is applied constantly, steadily low traces of organic compounds are found in pilot plant effluent, independent of the concentrations in effluent after conventional treatment.

### 1. Einleitung

Der Zweckverband Landeswasserversorgung (LW) untersucht seit 1973, also seit Inbetriebnahme der Donauwasseraufbereitung, zunächst wöchentlich und später in etwas reduziertem Umfang das Oberflächenwasser von Donau, Iller und Illerkanal an insgesamt sieben Probennahmestellen zwischen Ehingen und Leipheim. In einem Bericht aus dem Jahre 1985 [1] werden die Untersuchungsergebnisse der ersten 10 Jahre zusammenfassend wie folgt festgehalten:

„Insgesamt gesehen haben die Untersuchungen bestätigt, dass sich das Oberflächenwasser aus der Donau gut für die Aufbereitung zu hochwertigem Trinkwasser eignet, auch wenn bestimmte Eigenschaften ein hochwertiges Aufbereitungsverfahren, wie es im Wasserwerk Langenau praktiziert wird, erforderlich machen.“

Trotz dieser insgesamt guten Erfahrungen wurden in den folgenden Jahren, basierend auf den oben genannten und allen weiterführenden Untersuchungen, umfangreiche Maßnahmen getroffen, die zu einer deutlichen Verbesserung der Donauwasserqualität führten [2 und 3]. Insbesondere von der früheren Schwäbischen Zellstoff AG (SZ) in Ehingen und dem Zweckverband Klärwerk Steinhäule in Ulm/Neu-Ulm (ZVK) konnten in enger Zusammenarbeit mit der LW markante Verbesserungen der Donauwasserqualität seit Mitte der 80er Jahre erreicht werden. In diesem Zusammenhang sind in erster Linie die Erfolge in Bezug auf eine Reduzierung der organischen Belastung, insbesondere des DOC (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff) und des AOX (adsorbierbares organisch gebundenes Halogen), durch die in der SZ in Ehingen eingeführten Verfahrensoptimierungen zu nennen. Weiterhin bedingt die Modernisierung der biologischen Stufe in der Großkläranlage Ulm/Neu-Ulm (ZVK), d. h. die Optimierung der Nitrifikation (mikrobieller Abbau des Ammoniums), eine deutliche Verbesserung der Qualität des Donauwassers im Hinblick auf seine Aufbereitung zu Trinkwasser.

Mit der Verbesserung der analytischen Möglichkeiten, die sich in den letzten Jahren durch eine rasante Entwicklung flüssigkeitschromatographischer Verfahren (LC) in Kopplung mit der Massenspektrometrie (MS) manifestierten, bestimmen immer wieder neue „moderne“ Substanzen die Diskussionen über Gewässerverunreinigungen.

So wird seit Ende der 90er Jahre vermehrt über das Vorkommen von beispielsweise Arznei- und Röntgenkontrastmitteln (AM und RKM) in der aquatischen Umwelt berichtet. AM-Rückstände sind aufgrund ihrer potentiellen biologischen Wirkung auf Wasserorganismen von Bedeutung. Röntgenkontrastmittel enthalten organisch gebundenes Iod und können einen erheblichen Anteil der adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen (AOX) in Krankenhaus- und kommunalem Abwasser repräsentieren [4]. Weiterhin sind Röntgenkontrastmittel bedingt durch ihre großen Einsatzmengen und hohe Persistenz in der Umwelt von Interesse [5].

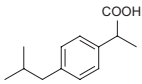
Positivbefunde dieser Substanzen in Kläranlagenabläufen und letztlich auch in Oberflächengewässern lassen auf eine unzureichende Elimination bei der konventionellen mechanischen und biologischen Abwasserreinigung schließen [6–11]. Im Sinne eines vorbeugenden Gewässer- und Trinkwasserschutzes sollten die Einträge dieser anthropogenen Stoffe in die Umwelt weitgehend minimiert werden, unabhängig von der Tatsache, dass sie in toxikologisch nicht relevanten Konzentrationen vorliegen. Die Fortentwicklung der bestehenden Abwasserreinigungstechniken ist deshalb langfristig unabdingbar.

Eine effektive Möglichkeit, organische Spurenstoffe aus Wasser zu entfernen, ist die Behandlung mit Aktivkohle. Umfangreiche Studien belegen, dass durch die Kombination aus Ozonung und Aktivkohlefiltration eine große Zahl an Spurensubstanzen erfolgreich oxidativ abgebaut bzw. adsorbtiv entfernt werden kann [12]. Entsprechende Untersuchungen des Betriebs- und Forschungslaboratoriums an der Großanlage im Wasserwerk Langenau bestätigen, dass alle bisher im Donaurohwasser nachgewiesenen Arzneimittel entfernt werden können. Beispielsweise waren die am häufigsten und in den höchsten Konzentrationen vorkommenden Arzneimittel Carbamazepin und Diclofenac nach der Ozonung bereits nicht mehr nachweisbar [13].

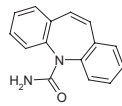
Der Einsatz von Aktivkohle wird nicht nur in der Wasseraufbereitung erfolgreich eingesetzt, sondern sie findet auch z. B. bei der Gas- und Luftreinigung sowie in der chemischen oder pharmazeutischen Industrie ihre Anwendung [14]. Im Bereich der Abwassertechnik wird Aktivkohle zur Elimination von Farbstoffen in der Textilveredelungsindustrie eingesetzt. Weiterhin wurde beschrieben, dass eine effektive Entfernung von organischen Stoffen durch den Einsatz von Pulveraktivkohle bei der Behandlung von kommunalem Abwasser möglich ist [15 und 16].

Die genannten Erkenntnisse zu Grunde legend, wurde auf dem Gelände des ZVK Steinhäule eine halbtechnische Versuchsanlage errichtet, um die erweiterte Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser mit einem Kombinationsverfahren, bestehend aus Pulveraktivkohlebehandlung und Flockung mittels Aluminiumchlorid, zu optimieren. Ziel des weiterhin laufenden Projektes ist es, einen CSB-Schwellenwert von 20 mg/L im Abwasser dauerhaft zu unterschreiten, wodurch eine Befreiung von der Abwasserabgabe ermöglicht werden würde. Den Bau und die Betreuung der Pilotanlage auf dem Gelände des Klärwerks in Neu-Ulm übernahm die Hochschule Biberach. Umfassende analytische Untersuchungen in Bezug auf das Vorkommen von Arznei- und Röntgenkontrastmitteln in der Kläranlage und in der Donau fanden u. a. im Betriebs- und Forschungslaboratorium

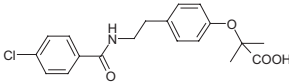
Ibuprofen (Analgetika/Antiphlogistika)



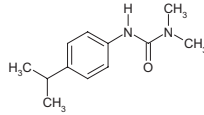
Carbamazepin (Antiepileptikum)



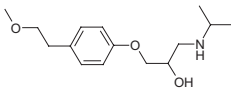
Bezafibrat (Lipidsenker)



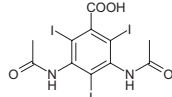
Isoproturon (Pestizid)



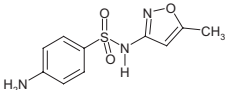
Metoprolol (B-Rezeptorenblocker)



Amidotrizoesäure (ionisches Röntgenkontrastmittel)



Sulfamethoxazol (Antibiotikum)



Iomeprol (Nicht-ionisches Röntgenkontrastmittel)

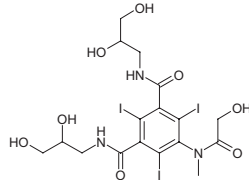


Bild 1  
Strukturformeln von ausgewählten  
Arznei- und Röntgenkontrastmitteln  
sowie von Pestiziden

der LW statt. Weiterhin wurde untersucht, in welchem Umfang organische Spurenstoffe bei der erweiterten Abwasserreinigung entfernt werden können. In Bild 1 werden die Strukturformeln einiger untersuchter Substanzen dargestellt.

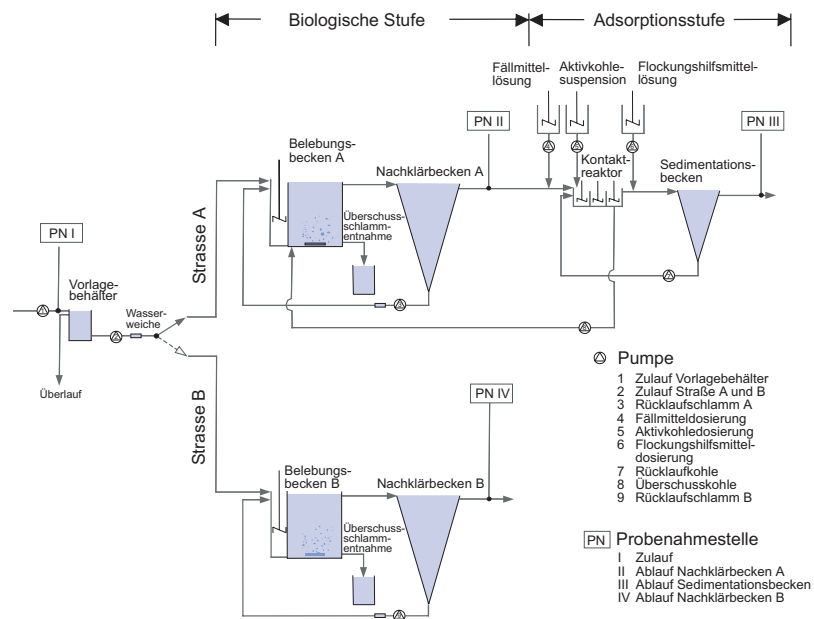
## 2. Erweiterte Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser

Auf dem Gelände des Zweckverbandes Klärwerk Steinhäule in Neu-Ulm wird seit Anfang 2004 eine halbertechnische Versuchsanlage im Maßstab 1 : 12.000 zur erweiterten Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser betrieben, wobei zwei Abwasserbehandlungsvarianten im Parallelbetrieb realisiert werden konnten (Bild 2). Dadurch wird die Möglichkeit geschaffen, nach Erweiterung der biologischen Reinigung durch ein Kombinationsverfahren bestehend aus Aktivkohledosierung und Flockung (Straße A) mit einer konventionellen biologischen Reinigung (Straße B) zu vergleichen. Beide Straßen werden mengenproportional zum Zufluss des Klärwerks Steinhäule über eine Exzentrerschnellenpumpe (2) und eine Wasserweiche mit Rohabwasser aus dem Vorlagebehälter beschickt. Der Vorlagebehälter wird kontinuierlich mit Abwasser, welches zuvor in einem Sand- und Fettfang sowie mittels Feinrechen gereinigt wurde, befüllt (1).

Beide biologischen Reinigungsstufen sind gleichartig je aus einem Belebungsbecken und einem Nachklärbecken aufgebaut. Beide Belebungsbecken unterteilen sich in eine vorgeschaltete Denitrifikationszone (DN) und eine belüftete Nitrifikationszone (N). Der im Nachklärbecken abgesetzte Schlamm wird kontinuierlich in die Denitrifikationszone des Belebungsbeckens zurückgeführt (3 und 9).

Die der biologischen Reinigungsstufe nachgeschaltete Adsorptionsstufe der Straße A besteht aus einem aus drei gleich großen Kaskaden aufgebauten Kontaktreaktor und einem Sedimentationsbecken. Um die Sedimentation der Pulveraktivkohle zu verbessern, wird dem biologisch gereinigten Abwasser bereits vor dem Kontaktreaktor Fällmittel ( $AlCl_3$ ) zum Aufbau einer abtrennbaren Flocke zudosiert (4). Die frische Pulveraktivkohlesuspension wird über eine Schlauchpumpe in den Einlaufbereich der ersten Kaskade des Kontaktreaktors (5) zugesetzt. Des Weiteren wird nach dem Kontaktreaktor Flockungshilfsmittel (Praestol®) zudosiert, um die Abtrennung der Kohlesuspension zu verbessern (6).

Bild 2  
Verfahrensschema der  
halbtechnischen Versuchsanlage  
zur erweiterten Abwasser-  
behandlung mittels Pulveraktiv-  
kohle und Flockungsmittel



Zur besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität wird der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Pulverkohle-Schlamm“ zur Mehrfachbeladung als „Rücklaufkohle“ bzw. „Überschusskohle“ wieder in die erste Kaskade des Kontaktreaktors (7) sowie in die Nitrifikationszone des Belebungsbeckens geleitet (8). Durch die Entnahme des Überschussschlammes aus dem Belebungsbecken wird beladene Kohle aus der Anlage abgezogen.

### 3. Projektbegleitende analytische Untersuchungen im Betriebs- und Forschungslaboratorium der Landeswasserversorgung

#### 3.1 Entwicklung von Nachweismethoden zur Bestimmung von RKM und AM in unterschiedlichen Matrices

Um Spurenverunreinigungen in Wasserproben der Bestimmung mittels chromatographischer Methoden und anschließender massenspektrometrischer Detektion zugänglich zu machen, ist unter Verwendung der üblicherweise zur Verfügung stehenden Analysensysteme in aller Regel eine Anreicherung unumgänglich. Dabei hat sich in den letzten Jahrzehnten die Festphasen-Extraktion (SPE) gegenüber der Flüssig/flüssig-Extraktion (LLE) etabliert [17]. Die Vorteile der Festphasen-Extraktion sind der geringe Lösemittelverbrauch, die Möglichkeit zur Zeitersparnis durch Automatisierung und die spezifische Anreicherung von chemisch unterschiedlichen Analyten.

Als chromatographische Verfahren stehen die Flüssigkeitschromatographie (LC) und die Gaschromatographie (GC) zur Verfügung, wobei die GC in den Anfängen der Spurenanalytik aufgrund der hohen Trennleistung und des Vorhandenseins sehr empfindlicher Detektoren die Methode der Wahl darstellte. Sie zeigt jedoch deutliche Nachteile gegenüber der LC in Bezug auf den Umfang der zu bestimmenden Substanzpalette. So lassen sich mittels GC lediglich unpolare, unzersetzt verdampfbare bzw. derivatisierte polare Substanzen analysieren. Mittels flüssigkeitschromatographischer Verfahren wie der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) [18] und der Hochleistungsdünnschichtchromatographie (HPTLC) [19] kann jedoch ein deutlich erweiterter Polaritätsbereich abgedeckt werden, so dass beispielsweise eine große Anzahl an Arznei- und insbesondere Röntgenkontrastmitteln mit der HPLC bestimmt werden können. Als bevorzugte Detektionssysteme dienen seit einigen Jahren Massenspektrometer (MS).

Unterschiede in der chemischen Struktur und den Eigenschaften von relevanten Spurenstoffen machen die Entwicklung verschiedener Untersuchungsverfahren notwendig. Der Analytiker ist jedoch stets bestrebt, eine möglichst große Zahl chemisch unterschiedlicher Substanzen in so genannten „Multimethoden“ gemeinsam zu erfassen. Im Falle der vorliegenden Auswahl (siehe Tabelle 1) gelang dies für eine größere Anzahl an pharmazeutischen Wirkstoffen und einigen weiteren Substanzen (z. B. Pestiziden und dem Desinfektionsmittel Triclosan). Dabei kommt als Anreicherungsverfahren die SPE und zur Trennung die HPLC zum Einsatz. Es war lediglich notwendig, für die Röntgenkontrastmittel ein spezielles Analyseverfahren zu erstellen.

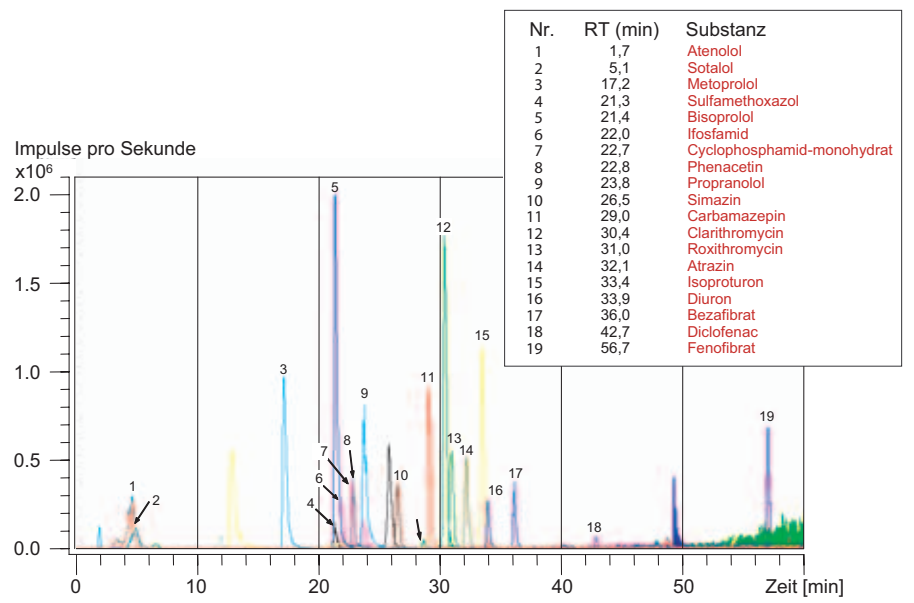
Substanz	Indikation	Substanz	Indikation
Diclofenac Fenoprofen Ibuprofen Ketoprofen Phenacetin	Analgetika/Antiphlogistika	Carbamazepin	Antiepileptikum
Bezafibrat Clofibrinsäure Fenofibrat Gemfibrozil	Lipidsenker	Triclosan	Desinfektionsmittel
Atenolol Bisoprolol Metoprolol Propranolol Sotalol	β-Blocker	Atrazin Diuron Isoproturon Simazin	Pestizide
Clarithromycin Roxithromycin Sulfamethoxazol	Antibiotika	Cyclophosphamid- monohydrat Ifosfamid	Zytostatika
		Amidotrizoesäure Iohexol Iomeprol Iopamidol Iopromid	Röntgenkontrastmittel

Tabelle 1  
Ausgewählte Arznei- und Röntgenkontrastmittel sowie weitere relevante Spurenverunreinigungen

Die Etablierung der oben genannten Multimethoden gelang im Rahmen von zwei Diplomarbeiten [20 und 21]. Es ist besonders zu erwähnen, dass Methoden für unterschiedlich belastete Wässer von Laborreinstwasser bis hin zu Abwässern im Kläranlagenzulauf entwickelt wurden. Dazu musste zunächst der Extraktionsschritt optimiert werden, wobei verschiedene Festphasen-Materialien und Anreicherungs- bzw. Elutionsbedingungen wie pH-Wert und Lösemittel unterschiedlicher eluotroper Eigenschaften Anwendung fanden.

Die Trennung der pharmazeutischen Substanzen mittels HPLC wurde in Anlehnung an Informationen aus der Literatur mit Hilfe einer polar modifizierten Umkehrphase und Wasser-Acetonitril mit Essigsäure-Acetatpuffer als Fließmittel entwickelt [22]. Innerhalb von ca. 60 Minuten Chromatographiezeit können die ausgewählten Substanzen getrennt werden. In Ergänzung zur nachfolgenden hochselektiven Detektion mittels Massenspektrometrie macht dies auch eine hinreichend eindeutige Identifizierung von isomeren Verbindungen, d. h. Substanzen mit gleicher chemischer Summenformel, jedoch unterschiedlicher Strukturformel, möglich. Im Falle der Pharmazeutika ist, bedingt durch die chemische Diversität der ausgewählten Substanzen, eine Bestimmung im positiven sowie im negativen Detektionsmodus notwendig. Dazu muss jeder Wasserextrakt zweimal unter spezifischen Bedingungen mittels HPLC-MS analysiert (Bild 3 und 4) werden. Die Bestimmungsgrenzen der Verfahren wurden über das Signal-zu-Rausch-Verhältnis ( $S/N = 9$ ) für jede Matrix ermittelt und können deshalb für jede Substanz und Matrix unterschiedlich sein. Tendenziell ergaben sich für höher belastete Wässer ebenfalls höhere Bestimmungsgrenzen.

Bild 3  
HPLC-MS-Chromatogramm von  
15 ausgewählten Arzneimitteln  
und 4 Spurenverunreinigungen  
im positiven Detektionsmodus



Zur Bestimmung von Röntgenkontrastmitteln in Wasser war – wie bereits erwähnt – aufgrund ihrer hohen Polarität die Etablierung einer speziellen Analysemethode erforderlich. In der Literatur beschriebene Verfahren [23–25] konnten auf die dem Betriebs- und Forschungslaboratorium zur Verfügung stehenden Geräte übertragen und bereits erfolgreich zur Überwachung von Donauwasser, Grund- und Trinkwasser eingesetzt werden [18, 20, 26].

Ein typisches Chromatogramm von fünf relevanten Röntgenkontrastmitteln, dargestellt in Bild 5, zeigt u. a. die Auftrennung von Strukturisomeren der Substanzen Iohexol, Iomeprol und Iopromid. Die vollständige Trennung der fünf Kontrastmittel gelingt unter Anwendung hoher Wassergehalte im Fließmittel und einem Zusatz von Ameisensäure. Dies führt zur Chromatographie der Verbindung Amidotrizoesäure in einen freien Bereich (ca. 26 min) zwischen den Substanzen Iomeprol und Iopromid.

Inzwischen ist es möglich, durch den Einsatz von HPLC-MS-Systemen der neuesten Generation, Röntgenkontrastmittel direkt, d. h. ohne vorhergehende Anreicherung, im Ultraspurenbereich zu analysieren [27].

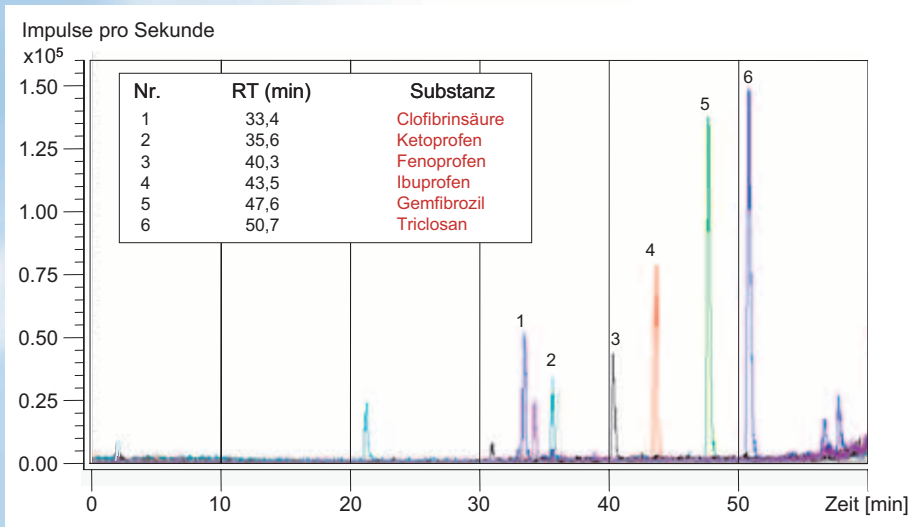


Bild 4  
HPLC-MS-Chromatogramm  
von 5 ausgewählten Arzneimitteln  
und Triclosan im negativen  
Detektionsmodus

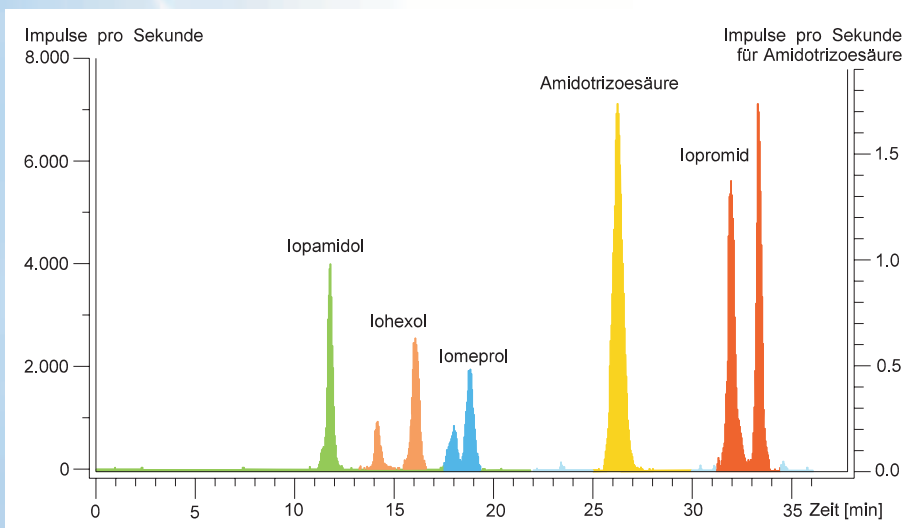


Bild 5  
HPLC-MS-Chromatogramm  
relevanter Röntgenkontrastmittel  
im positiven Detektionsmodus

### 3.2 Ergebnisse der Untersuchungen an der Pilotanlage zur erweiterten Abwasserbehandlung

Zur Beurteilung und zum Vergleich der Reinigungsleistungen von konventioneller sowie erweiterter Abwasserbehandlung mittels Pulveraktivkohle und Flockung wurden der Zu- und Ablauf des Klärwerks Steinhäule sowie der Ablauf der Versuchsanlage beprobt. Die Zielsetzung einer Verminderung der CSB-Konzentrationen im Ablauf der Versuchsanlage bis unterhalb des Schwellenwertes von 20 mg/L konnte bereits bei einer Aktivkohledosierung von 10 mg/L dauerhaft sichergestellt werden. Durchschnittlich wurde dabei eine Verminderung der organischen Restbelastung um 45 % festgestellt [28].

Der Vergleich hinsichtlich organischer Spurenstoffe (Tabelle 2) fand anhand von membranfiltrierten (0,45 µm) 24- und 48-Stunden-Mischproben statt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine Vielzahl dieser Substanzen bei der konventionellen Abwasserreinigung nur unvollständig entfernt wird. Beispielsweise sind hier Diclofenac, Ibuprofen, Carbamazepin, Metoprolol sowie alle untersuchten Röntgenkontrastmittel zu nennen. Besonders auffällig sind die relativ hohen Gehalte an Röntgenkontrastmitteln im Ablauf der konventionellen Reinigungsstufe, wobei die höchste durchschnittliche Konzentration von 22 µg/L für die nichtionische Substanz Lomeprol bestimmt werden konnte.

Im Unterschied zur konventionellen biologischen Reinigung führt die erweiterte Abwasserbehandlung zu einer deutlichen Senkung der Restkonzentrationen. Bei den Arzneimitteln lagen die meisten Gehalte bereits unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze.

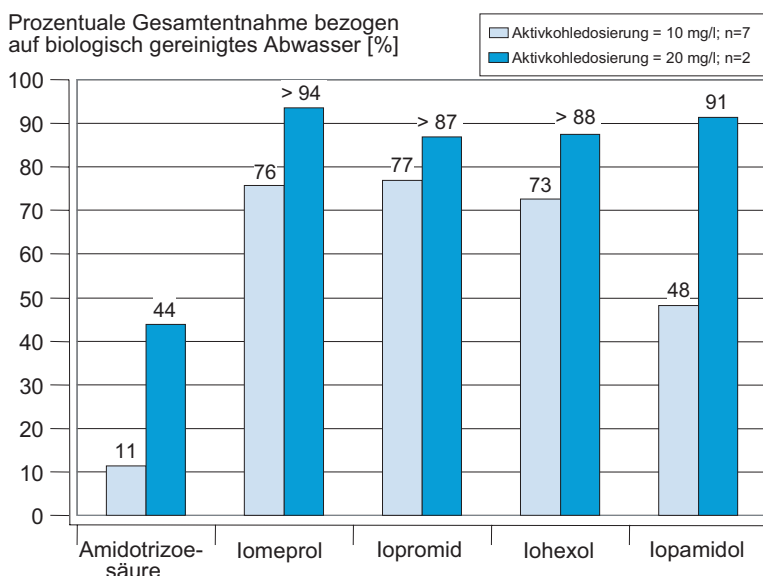
Die statistischen Auswertungen der Daten mittels Hauptkomponentenanalyse ergaben, dass mit Hilfe der erweiterten Abwasserbehandlung mit Aktivkohle und Flockung gleichförmig niedrige Restkonzentrationen der Einzelstoffe unabhängig von den Konzentrationen im Ablauf der biologischen Reinigung erreicht werden können. Dieses Phänomen konnte ebenfalls von Matsui et al. (2003) beim Einsatz von Pulveraktivkohle zur Entfernung von weiteren organischen Spurenstoffen, wie beispielsweise Triazin, beobachtet werden [29]. Des Weiteren waren die Ablaufwerte der konventionellen Reinigungsstufe von der Ausgangsbelastung des Zulaufs abhängig. Die Abbauraten in der Gesamtanlage (konventionelle biologische Reinigung mit nachgeschalteter Versuchsanlage) lagen meist bei 90 % bis nahezu 100 %.

Tabelle 2  
Vorkommen von Arznei- und Röntgenkontrastmitteln sowie weiteren relevanten Spurenverunreinigungen im Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm (Angaben in µg/L\*)

Substanz	Zulauf des Klärwerks	Ablauf der konventionellen Reinigung	Ablauf der Versuchsanlage**
Diclofenac	2,5	2,1	<0,4
Fenoprofen	<1,5	<0,6	<0,3
Ibuprofen	6,5	0,93	0,17
Ketoprofen	<2,0	<0,9	<0,3
Phenacetin	0,77	<0,2	<0,07
Bezafibrat	0,96	<0,3	<0,1
Clofibrinsäure	<1,1	<0,4	<0,2
Fenofibrat	-	<0,3	<0,1
Gemfibrozil	<0,7	<0,3	<0,1
Atenolol	3,1	<1,0	<0,5
Bisoprolol	0,57	0,28	<0,05
Metoprolol	2,9	1,7	0,05
Propranolol	0,63	<0,2	<0,07
Sotalol	<4,9	<3,8	<1,1
Clarithromycin	1,4	0,62	<0,1
Roxithromycin	0,75	<0,5	<0,2
Sulfamethoxazol	2,1	0,77	<0,4
Carbamazepin	5,4	3,2	0,14
Triclosan	<1,6	<0,4	<0,1
Atrazin	0,60	<0,3	<0,1
Diuron	0,76	<0,4	<0,2
Isoproturon	1,9	0,30	<0,04
Simazin	<1,5	<0,7	<0,3
Cyclophosphamid-monohydrat	<0,8	<0,4	<0,3
Ifosfamid	<1,7	<0,7	<0,3
Amidotrizoesäure	- ***	11	9,3
Iohexol	-	12	2,6
Iomeprol	-	22	4,2
Iopamidol	-	14	6,0
Iopromid	-	13	2,4

\* Mittelwerte aus N = 3 für Arzneimittel und Spurenverunreinigungen bzw. N = 7 für Röntgenkontrastmittel  
\*\* Dosierung von 10 mg/L Pulveraktivkohle \*\*\* RKM sind im Zulauf bisher aufgrund von Matrixeffekten nicht auswertbar.

Bild 6  
Entfernung von Röntgenkontrastmitteln bei der erweiterten Behandlung von biologisch gereinigtem Abwasser mittels Pulveraktivkohle und Flockungsmittel



Auch die hochpolaren Substanzen wie Röntgenkontrastmittel, die tendenziell schlechter an Aktivkohle adsorbieren, wurden bei der erweiterten Abwasserbehandlung mit Ausnahme der ionischen Amidotrizoesäure gut adsorbiert [Bild 6]. Die geringe Entfernung des ionischen Kontrastmittels ist auf das Vorhandensein einer zusätzlichen Säurefunktion zurückzuführen. Für eine Verminderung der Konzentrationen um über 90 % ist im Falle der Röntgenkontrastmittel jedoch eine erhöhte Aktivkohledosierung von 20 mg/L notwendig.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Entfernung eines großen Teils der organischen Restverschmutzung aus dem mechanisch und biologisch gereinigten Abwasser, darunter auch der untersuchten Arznei- und Röntgenkontrastmittel sowie weiterer relevanter Spurenstoffe, zum vorbeugenden Gewässer- und Trinkwasserschutz beiträgt.

#### 4. Ausblick

Der Zweckverband Landeswasserversorgung untersucht seit vielen Jahren die Qualität seiner zur Trinkwassergewinnung genutzten Rohwässer umfassend mit modernsten Methoden auch im Hinblick auf „aktuelle“ Spurenstoffe wie beispielsweise Arznei- und Röntgenkontrastmittel. Entsprechend dem LW-Leitbild gilt: „Nur wer die Qualität seines Rohwassers umfassend überwacht, kann Gefahren für das Trinkwasser rechtzeitig erkennen!“

Es ist deshalb notwendig, aktiv und federführend bei der Entwicklung neuartiger Analytik zum Nachweis bisher noch unbekannter Substanzen mitzuwirken. Dazu nutzt die Landeswasserversorgung die Möglichkeit, Studenten im Rahmen von Diplom- und Doktorarbeiten auszubilden.

Weiterhin ist es für die Landeswasserversorgung von großer Bedeutung, vorausschauend Qualitätsbeeinflussungen ihrer Ressourcen möglichst frühzeitig, am besten schon bei ihrer Entstehung, zu erkennen und Maßnahmen zu treffen, vorhandene Verunreinigungen bereits vor der Nutzung des Rohwassers zur Trinkwassergewinnung abzubauen. Die LW wird dadurch einer der grundlegenden Erkenntnisse im Gewässerschutz, dass man davon wegkommen muss, immer hinter den Problemen herzulaufen, gerecht und leistet somit einen bedeutenden Beitrag zur Sicherung der Rohwasserqualität.

Auch wenn die Arznei- und Röntgenkontrastmittel in den gefundenen Konzentrationen keine humantoxikologische Relevanz besitzen, sollten mittelfristig Wege gefunden werden, beispielsweise im Falle der Röntgenkontrastmittel durch zentrale Entsorgung in den Kliniken, den Eintrag dieser Substanzen in die Gewässer zu minimieren. Zusätzlich sollten Verfahren entwickelt werden, mit denen die vorab genannten Stoffe, aber auch weitere anthropogen verursachte persistente, polare organische Schadstoffe, so genannte P3-Substanzen, bereits in den Kläranlagen effektiver entfernt werden können.

Die Landeswasserversorgung wird deshalb auch in Zukunft Projekte, wie das oben geschilderte Forschungsvorhaben in der Großkläranlage Ulm/Neu-Ulm, analytisch unterstützen und ist weiterhin bestrebt, durch eigene Untersuchungen und den daraus abgeleiteten Erkenntnissen im Sinne eines modernen Ressourcenmanagements zu einer weiteren Verbesserung der Wasserbeschaffenheit der Donau beizutragen.

#### Literatur

- [1] Werner, G. (1985), Ergebnisse einer zehnjährigen Untersuchung der Beschaffenheit des Donauwassers durch die Landeswasserversorgung, Schriftenreihe des Zweckverbandes Landeswasserversorgung, Heft 5, 11–28
- [2] Weber, W. H., Wölfel, P. (1992), Die Entwicklung der Beschaffenheit des Donauwassers oberhalb von Leipheim in den letzten 20 Jahren, Schriftenreihe des Zweckverbandes Landeswasserversorgung, Heft 12, 19–26
- [3] Weber, W. H., Wölfel, P., Brauch, H.-J., Fleig, M. (1994), Neuere Ergebnisse über die Beschaffenheit der Donau oberhalb von Leipheim, AWBR-Jahresbericht, Kapitel 4, 115–130
- [4] Haiß, A., Hubner, P., Zipfel, J., Kümmerer, K. (1998), European Hospitals as emittents of AOX, *Vom Wasser* 91, 315–323
- [5] Kalsch, W. (1999), Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide, *Science of the Total Environment* 225, 143–153
- [6] Sacher, F., Lochow, E., Bethmann, D., Brauch, H.-J. (1998), Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern, *Vom Wasser* 90, 233–243
- [7] Ternes, T. A. (1998), Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers, *Water Research* 32(11), 3245–3260
- [8] Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llupart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., Ternes, T. (2004), Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Research* 38: 2918–2926

- [9] Ternes, T. A., Hirsch, R. (2000), Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment, *Environmental Science and Technology* 34, 2741–2748
- [10] Putschew, A., Jekel, M. (2001), Iodierte Röntgenkontrastmittel im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf, *Vom Wasser* 97, 103–114
- [11] Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999), Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, *Environmental Health Perspectives* 107 (Suppl 6), 907–944
- [12] Ternes, T. A., Meissenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N. (2002), Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environmental Science and Technology* 36, 3855–3863
- [13] Weber, W. H. (2004), Überwachung der Rohwasserqualität und Kontrolle der Wasserverteilung aus Sicht eines Fernwasserversorgers, *Schriftenreihe des Zweckverbandes Landeswasserversorgung*, Heft 23, 60–73
- [14] von Kienle, H., Bäder, E. (1980), *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*, Ferdinand-Enke Verlag, Stuttgart
- [15] Menzel, U. (1997), Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 143
- [16] Nicolet-Mißbeck, L. (2000), Untersuchungen zur Mehrfachbeladung von Pulveraktivkohle in der Abwasserreinigung, *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Band 159
- [17] Weber, W. H. (1988), Pflanzenschutzmittel und ähnliche Stoffe in Grund- und Trinkwasser: Tendenzen bei der Analytik aus Sicht der chemischen Untersuchungsanstalten, *Schriftenreihe des Instituts für Wasser-, Boden und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes*, 79, 183
- [18] Seitz, W., Weber, W. H., Flottmann, D., Schulz, W. (2004), Iodierte Röntgenkontrastmittel in Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik* 55 (12), 456–460
- [19] Weber, W. H., Seitz, W., Aichinger, A. (2005), Ultrapurenanalytik von Glyphosat und AMPA in Wasser mittels HPTLC, *Camag Bibliography Service*, 95, 5–7
- [20] Seitz, W. (2003), Entwicklung einer Methode zur Ultrapurenanalytik von iodierten Röntgenkontrastmitteln mittels HPLC/ESI/MSn in Wasser, *Diplomarbeit*, Hochschule Aalen, Betriebs- und Forschungslaboratorium, Zweckverband Landeswasserversorgung
- [21] Lucke, T. (2005), Methodenentwicklung zur Analytik von Arzneimittelrückständen und anderen relevanten Spurenverunreinigungen in Abwasser mittels HPLC-MS, *Diplomarbeit*, Hochschule Aalen, Betriebs- und Forschungslaboratorium, Zweckverband Landeswasserversorgung
- [22] Reupert, R., Brausen, G. (2003), Multiverfahren zur Bestimmung relevanter Arzneimittelwirkstoffe, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 9, 900–904
- [23] Hirsch, R., Ternes, T. A., Lindart, A., Haberer, K., Wilken, R.-D. (2000), A sensitive method for the determination of iodine containing diagnostic agents in aqueous matrices using LC-electrospray-tandem-MS detection, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 366, 835–841
- [24] Sacher, F., Lange, F. Th., Brauch, H.-J., Blankenhorn, I. (2001), Pharmaceuticals in groundwaters – Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany, *Journal of Chromatography A* 938, 199–210
- [25] Putschew, A., Schittko, S., Jekel, M. (2001), Quantification of triiodinated benzene derivatives and X-ray contrast media in water samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 930, 127–134

- [26] Seitz, W., Albert, R., Weber, W. H., Maier, D. (2005), Ergebnisse eines Monitoring-Programms zum Vorkommen von iodierten Röntgenkontrastmitteln in der Donau, Poster und Tagungsbandbeitrag, 71. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Mergentheim, 2.–4. Mai
- [27] Seitz, W., Weber, W. H. (2005), Optimierung der Analytik von Röntgenkontrastmitteln in Oberflächen- und Abwasser mittels SPE und LC-MS/MS, Vortrag und Tagungsbandbeitrag, 4. Kolloquium „Anwendung der LC-MS in der Wasseranalytik“, Technische Universität Berlin, 30.–31. Mai
- [28] Metzger, S., Kapp, H., Seitz, W., Weber, W. H., Hiller, G., Süßmuth, W. (2005), Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle, GWF Wasser Abwasser, 638–645
- [29] Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., Matsushita, T. (2003), Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Research* 37, 4413–4424