

Wie können Arzneimittel aus dem Abwasser kostengünstig entfernt werden?

Dr.-Ing. Jörg Strunkheide

Institut Wasser und Boden e.V.
Hattingen

Aufbereitung von Prozessabwässern mit der IONERGY®-Technologie zur Reduktion von Arzneistoffen und Entkeimung – Fallbeispiel Kläranlage Bonn-Duisdorf

Dr.-Ing. Jörg Strunkheide, Hattingen

1 Hygienische Anforderungen bei der Brauchwassernutzung auf Kläranlagen

Da eine besondere Gefährdung für den Menschen bei direktem Kontakt mit kontaminiertem Wasser besteht, wird als Richtlinie bzw. Güteanforderung an die Gewässernutzung häufig die EG-Richtlinie über die Qualität der Badegewässer herangezogen (EWG, 2006). Die hier genannten mikrobiologischen Richtwerte lassen sich auf die Anforderungen an die mikrobiologische Abwassergüte übertragen. Bei Kläranlagen wird neben Brunnenwasser in vielen Fällen gereinigtes Abwasser anstatt teures Trinkwasser als Betriebswasser (z.B. für Reinigungsvorgänge) genutzt. Dieses wird aus dem gereinigten Abwasser entnommen und in einer Behandlungstechnologie (z.B. Filtration mit nachgeschalteter UV-Entkeimung) für den gesundheitlich unbedenklichen Gebrauch beispielsweise für Reinigungsvorgänge aufbereitet.

Escherichia coli und Darmenterokokken sind im Prinzip ausschließlich auf Verunreinigungen durch Fäkalien menschlicher und tierischer Herkunft zurückzuführen und signalisieren mit hinreichender Sicherheit ein Infektionsrisiko. In Deutschland wird in der Praxis als Qualitätskriterium gefordert, dass das aus gereinigtem Abwasser (Ablauf Nachklärung) aufbereitete Brauchwasser bezüglich der mikrobiologischen Parameter E.Coli und Enterokokken die **Leitwerte 100 cfu/100 ml** der alten EG-Badegewässerrichtlinie einhalten sollte.

2 Vorkommen von Arzneistoffen in Zu- und Abläufen von kommunalen Kläranlagen

Das „Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz)“ definiert im §2 Arzneimittel u.a. als “Stoffe oder Zubereitungen aus Stoffen, die dazu bestimmt sind, durch ihre Anwendung am oder im menschlichen oder tierischen Körper Krankheiten, Leiden, Körperschäden oder krankhafte Beschwerden zu heilen, zu lindern, zu verhüten oder zu erkennen”. Der Haupteintragspfad in die Umwelt für Humanarzneistoffe und deren Metabolite ergibt sich, bei bestimmungsgemäßen Gebrauch, über den Patienten bzw. Anwender in das kommunale Abwasser (private Haushalte, Krankenhäuser, Pflegeeinrichtungen usw.) und somit in die Kläranlage (siehe Bild 1) (LfU, 2006). Von hier gelangen Arzneistoffe und deren Metabolite über das gereinigte Kläranlagenabwasser in den Vorfluter (Fließgewässer) und über den Klärschlamm ist bei der Verwertung in Landwirtschaft und Landschaftsbau eine Kontamination des Bodens nicht auszuschließen (UBA, 2005). Aufgrund einer oder mehrerer der folgenden umweltrelevanten Eigenschaften der meisten Arzneistoffe ist eine potentielle Gefährdung von Mensch und Natur gegeben (Kümmerer, 2001):

- hohe Persistenz in der Umwelt,
- hohe Mobilität in der wässrigen Phase,
- umwelt- und gesundheitsschädigendes Potenzial.

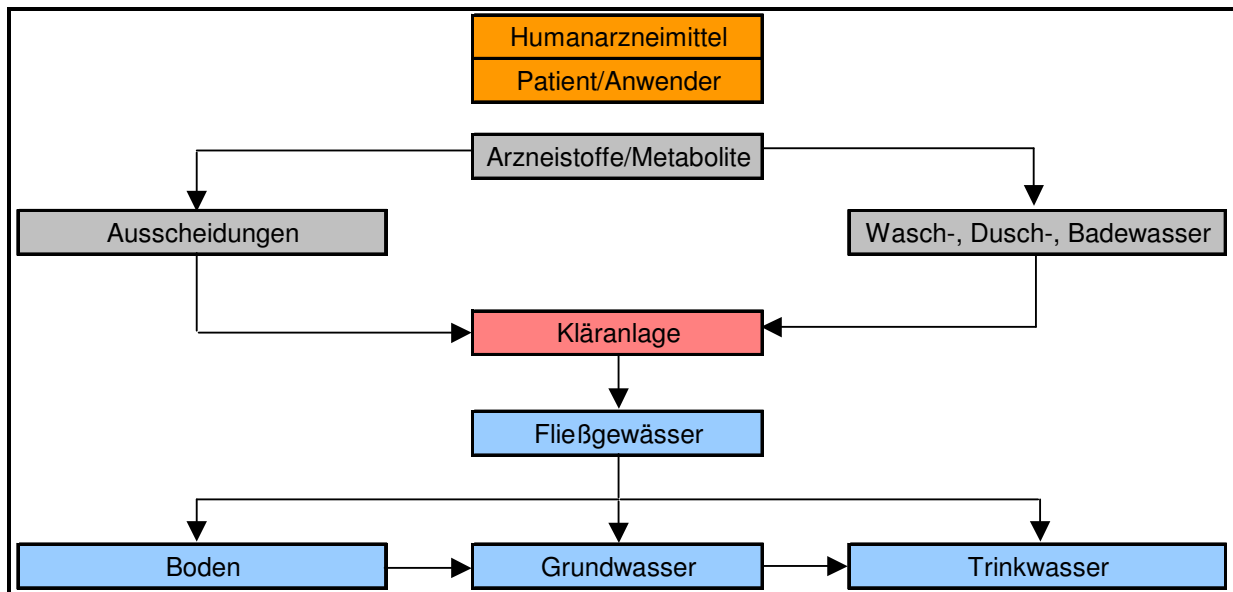


Bild 1: Haupteintragspfad von Humanarzneistoffen und deren Metaboliten in die Umwelt (LfU, 2006)

In Tabelle 1 ist für deutsche Kläranlagen eine Auswahl von nachgewiesenen Arzneistoffen mit Angabe der Schwankungsbreiten bezüglich der Konzentrationsangaben und Rückhalt aufbereitet.

Tabelle 1: Arzneistoffe in Kläranlagenabläufen (LfU, 2006)

Arzneistoffe	Kläranlagen-Ablauf-Konzentration [µg/l]	Rückhalt in Klärananlagen [%]
Acetylsalicylsäure	0,29 – 0,92	81
Clofibrinsäure	< BG – 4,55	6 bzw. 51
Bezafibrat	0,29 – 4,8	75 - >95
Diclofenac	> 0,10 – 10,0	15 – 69
Phenazon	0,042 – 0,13	33
Ibuprofen	< 0,05 – 3,7	90 – 99
Carbamazepin	0,92 - 22,0	kein Rückhalt bzw. max 10
Iopamidol	0,59 – 9,4	k. A.

3 Aufbau und Wirkungsmechanismen der IONERGY®-Technologie

Die elektrochemisch-physikalisch arbeitende IONERGY-Kompaktanlage (B 200) bestand im wesentlichen aus drei Komponenten (Bild 2):

- Elektroflockulationszelle (EF)
- IONERGY-Filtereinheit (Abwärtsfilter)
- nachgeschaltete UV-Einheit

Die patentierte Elektroflockulationszelle (Bild 3) stellt das eigentliche Kernstück des IONERGY®-Modules dar. Durch eine optimierte Beschichtung der Elektroden sowie Eisenspäne als Elektronendonator konnte eine großflächige Anode entwickelt werden, die auf engstem Raum Platz findet. Durch das pulsierende Eindüsen von Druckluft wird eine kontinuierliche Durchmischung des Eisenspanbettes sichergestellt. Die Kraft des Zeta-Potentials verhindert bei Abwasserinhaltsstoffen mit einer Teilchengröße von weniger als 20 µm ein Zusammenballen – diese Teilchen haben die gleiche elektrische Ladung und stoßen sich daher ab, so dass diese mit wirtschaftlichen Verfahren nicht filtrierbar sind. In der Elektroflockulationszelle wird das Klärabwasser (Ablauf Nachklärung) an Edelmetallanoden mit Eisenspänen (FESP) als Verbrauchsanoden elektroflockuliert. Dabei wird das Zeta-Potential der Feinstteilchen (< 20 µm) weitgehend zerstört und eine gut filtrierbare Flocke aus diesen zusammengeballten Teilchen mit Fe(OH)₃ erzeugt. Diese abfiltrierbaren Flocken werden dann in der nachgeschalteten Filtereinheit (Abwärtsfilter) zurückgehalten. Nach der Filtereinheit ist eine UV-Einheit zur Nachentkeimung installiert.

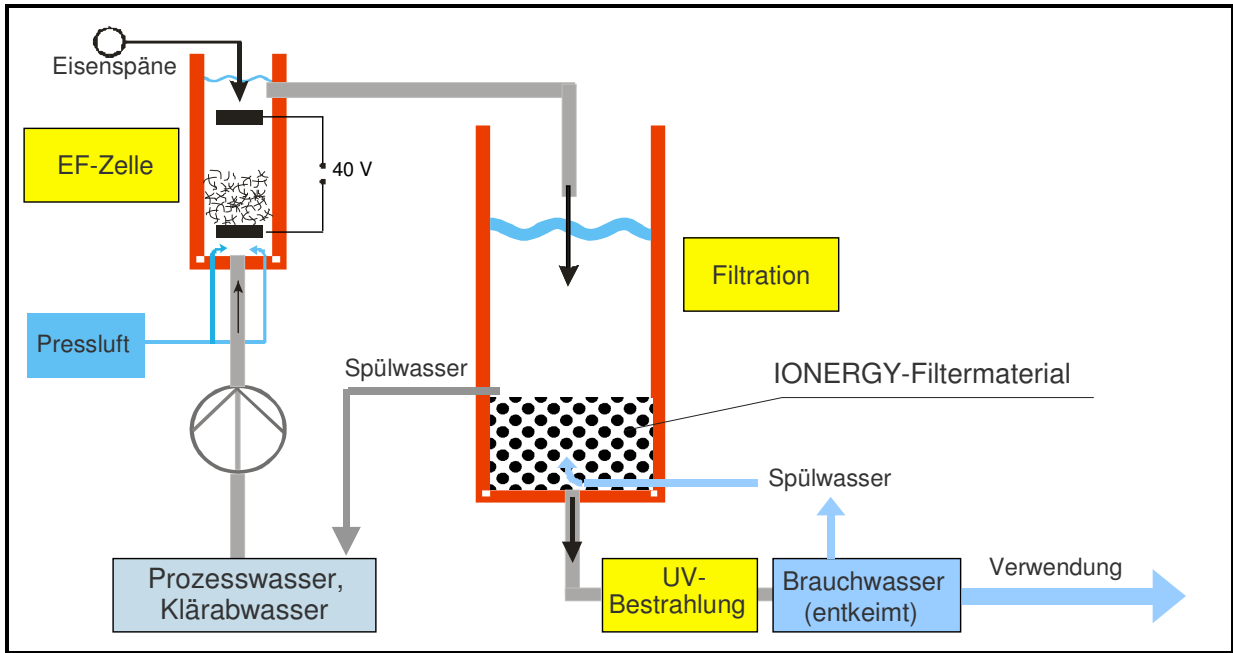


Bild 2: Vereinfachte Darstellung der Funktionseinheiten der IONERGY-Elektroflockulationsanlage

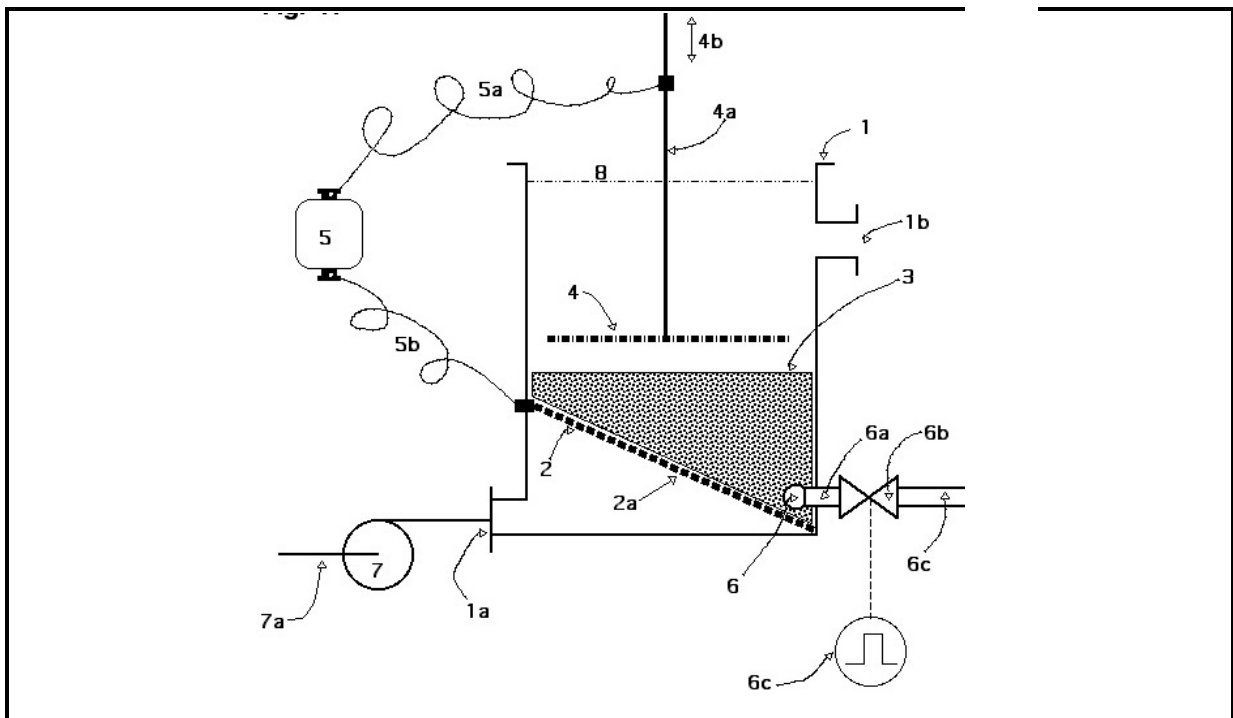


Bild 3: Schematische Darstellung der IONERGY-Elektroflockulationszelle4 Versuchsbetrieb auf der Kläranlage Bonn-Duisdorf

Die Abwasserreinigung auf der Kläranlage Bonn-Duisdorf mit einer Ausbaugröße von 30.000 EW erfolgt mit Hilfe des A (Hochlastbelebungs)/B (Schwachlastbelebungs) - Verfahrens. Der B-Stufe ist zum Rückhalt der feinstverteilten Abwasserinhaltsstoffe (Suspensa) eine Filtrationseinheit nachgeschaltet. Die Klärschlammbehandlung setzt sich aus den Prozessstufen Voreindicker, maschinelle Vorentwässerung mittels Siebband, Faulungsstufe (2 Faulbehälter), maschinelle Entwässerung des ausgefaulten Schlammes mittels Zentrifuge zusammen. Der entwässerte Schlamm wird anschließend der Verbrennungsanlage auf der Kläranlage Bonn-Salierweg zugeführt. Die Faulgasverwertung erfolgt mittels Heizkesselanlagen und Blockheizkraftwerken (BHKW). Zusätzlicher Fremdenergiebedarf wird über Erdgas abgedeckt. Zur Minderung der Geruchsemissionen wird die Abluft aus den abgedeckten Bauwerken über einen Biofilter (Rindenmulche) geführt. Die Durchführung des Versuchsbetriebes erfolgte mit personeller und technischer Unterstützung durch das Betriebspersonal der Kläranlage Bonn-Duisdorf.

4.1 Prozessziele und Verfahrenstechnische Einbindung

Die Untersuchungen wurden auf der 2-straßigen Kläranlage Bonn-Duisdorf in Nordrhein-Westfalen mit den folgenden Prozesszielen durchgeführt.

- Reduktion von Arzneimittelsubstanzen
- Desinfektion des Brauchwassers
- Reduktion des Feststoffanteils

Die Brauchwasserbehandlungsanlage IONERGY war in der Nähe der Nachklärbecken der B-Stufe gegenüber dem Biofilter platziert (Bild 4). Der mit der IONERGY®B-200-ANLAGE zu behandelnde Teilstrom ($10 \text{ m}^3/\text{h}$) wurde im Schacht vor der Filtration mittels Tauchpumpen entnommen und entspricht somit qualitativ dem Ablauf der Nachklärung. Das Rohabwasser wurde über eine Druckleitung vom Entnahmeschacht zur IONERGY®B-200-ANLAGE gefördert und dort mittels Pumpe in den Behandlungsprozess eingespeist (IWB, 2007).



Bild 4: IONERGY® B-200-ANLAGE (IWB, 2007)

4.2 Versuchszeitraum, Probenahmestellen und Analytikprogramm

Für die Erprobung der IONERGY-Technologie war ein Betriebsversuch mit 13 Analysenreihen auf der Kläranlage Bonn-Duisdorf durchgeführt worden.

Das Versuchsprogramm wurde in *zwei* Versuchsabschnitte unterteilt:

- *Versuchsabschnitt I:* Drei Vorversuche (Versuchsreihen 0.1, 0.2 und 0.3, zur Einstellung der Versuchsrandbedingungen (Betriebsspannung in der Elektroflockulationszelle: 40 Volt)
- *Versuchsabschnitt II:* Zehn Versuche (Versuchsreihen 1 bis 10) zur Überprüfung der Versuchsrandbedingungen und der erzielten Ergebnisse im Dauerbetrieb

Die Probenahme erfolgte an den folgenden Messstellen:

- *Messstelle A:* im gereinigten Abwasser (Ablauf Nachklärung) als Nullprobe vor der Elektroflockulationszelle
- *Messstelle B:* direkt nach der Elektroflockulationszelle (vor dem Abwärtsfilter)
- *Messstelle Z:* direkt nach dem Filter (vor der UV-Behandlung)
- *Messstelle C:* in der behandelten Probe (nach Passage der IONERGY-Technologie, d.h. direkt nach der UV-Einheit).

Das begleitende Analytikprogramm schloss neben der im Rahmen der Eigenüberwachung erfassten „Standardanalytik“ im Ablauf der Nachklärung folgende Parameter mit ein:

- Mikrobiologische Parameter (Messstelle A, Z und C):
- E.Coli [cfu/100 ml]
- Enterokokken [cfu/100 ml]
- Feststoff-Parameter (Messstelle A, B und C):
- Abfiltrierbare Stoffe (filtriert über 20 µm bzw. 1 µm (Glasfaserfilter))
- Arzneimittel-Substanzen (Messstelle A und C):

4.3 Ergebnisse

Reduktion der Arzneimittel

Die ermittelten Arzneistoffkonzentrationen der Gruppe I und II waren zum Teil deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze, im Bereich von einigen µg/l, nachweisbar. Die Höhe der erzielten Eliminationsrate war abhängig von der betrachteten Arzneisubstanz und schwankte zwischen 0 und nahezu 100 %. Die Minima, Maxima und Mittelwerte der gemessenen Arzneistoffkonzentrationen sind für die Substanzen, deren Werte an der Messstelle A oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, in der Tabelle 2 für die 5 durchgeführten Arzneimittel-Analytikreihen zusammengefasst (Für die Berechnung des arithmetischen Mittelwertes der Arzneistoffkonzentrationen erfolgte bei Analysen mit dem Ergebnis „kleiner Bestimmungsgrenze“ (" $<BG$ ") die Verwendung des Zahlenwertes der Bestimmungsgrenze (BG) bei allen Auswertungen.). Die erzielten mittleren Eliminationsraten der Arzneisubstanzen sind in Bild 5 aufbereitet. Insgesamt konnte ein signifikanter Abbau der Arzneimittel-Substanzen nachgewiesen werden.

Die Arzneisubstanzen Clofibrinsäure (Antiarteriosklerotikum), Clarithromycin (Antibiotikum), Erythromycin (Antibiotikum), Roxithromycin (Antibiotikum), Metronidazol (Chemotherapeutikum), Trimethoprim (Chemotherapeutikum) und Diclophenac (Antiphlogisticum) wurden am besten ($>70\%$) durch die IONERGY-Technologie zurückgehalten.

Tabelle 2: Arzneimittel-Analytikwerte (Minimum, Maximum und Mittelwert über die 5 Versuchsreihen) (IWB, 2007)

Parameter	Zulauf IONERGY (Messstelle A)			Ablauf IONERGY (Messstelle C)		
	Minimum [µg/l]	Maximum [µg/l]	Mittelwert [µg/l]	Minimum [µg/l]	Maximum [µg/l]	Mittelwert [µg/l]
Clofibrinsäure	0,010	6,800	2,678	0,010	0,500	0,238
Clarithromycin	0,050	0,210	0,132	0,001	0,003	0,001
Clindamycin	0,050	0,262	0,128	0,050	0,057	0,051
Erythromycin	0,051	0,140	0,092	0,001	0,021	0,010
Roxithromycin	0,001	0,060	0,027	0,001	0,001	0,001
Carbamazepin	0,390	1,560	0,950	0,320	1,270	0,664
Phenazon	0,020	0,074	0,039	0,009	0,043	0,019
Atenolol	0,069	0,200	0,140	0,010	0,150	0,087
Metoprolol	0,150	0,390	0,246	0,110	0,230	0,170
Sotalol	0,180	0,640	0,391	0,116	0,390	0,249
Metronidazol	0,075	0,310	0,173	0,010	0,047	0,028
Sulfamethoxazol	0,170	1,700	0,875	0,150	0,690	0,403
Trimethoprim	0,035	0,160	0,106	0,001	0,040	0,022
Bezafibrat	0,001	0,230	0,123	0,001	0,190	0,085
Iopamidol	0,520	3,600	1,656	0,230	1,200	0,895
Primidon	0,180	0,570	0,348	0,160	0,440	0,285
Diclophenac	0,130	0,810	0,468	0,045	0,192	0,108
Sulfadiazin	0,034	0,130	0,078	0,029	0,098	0,058
Sulfathiazol	0,001	0,066	0,032	0,001	0,040	0,016
Lidocain	0,086	0,420	0,188	0,050	0,140	0,100
Iohexol	0,100	0,310	0,168	0,100	0,100	0,100
Iopromid	0,160	0,380	0,260	0,010	0,240	0,114

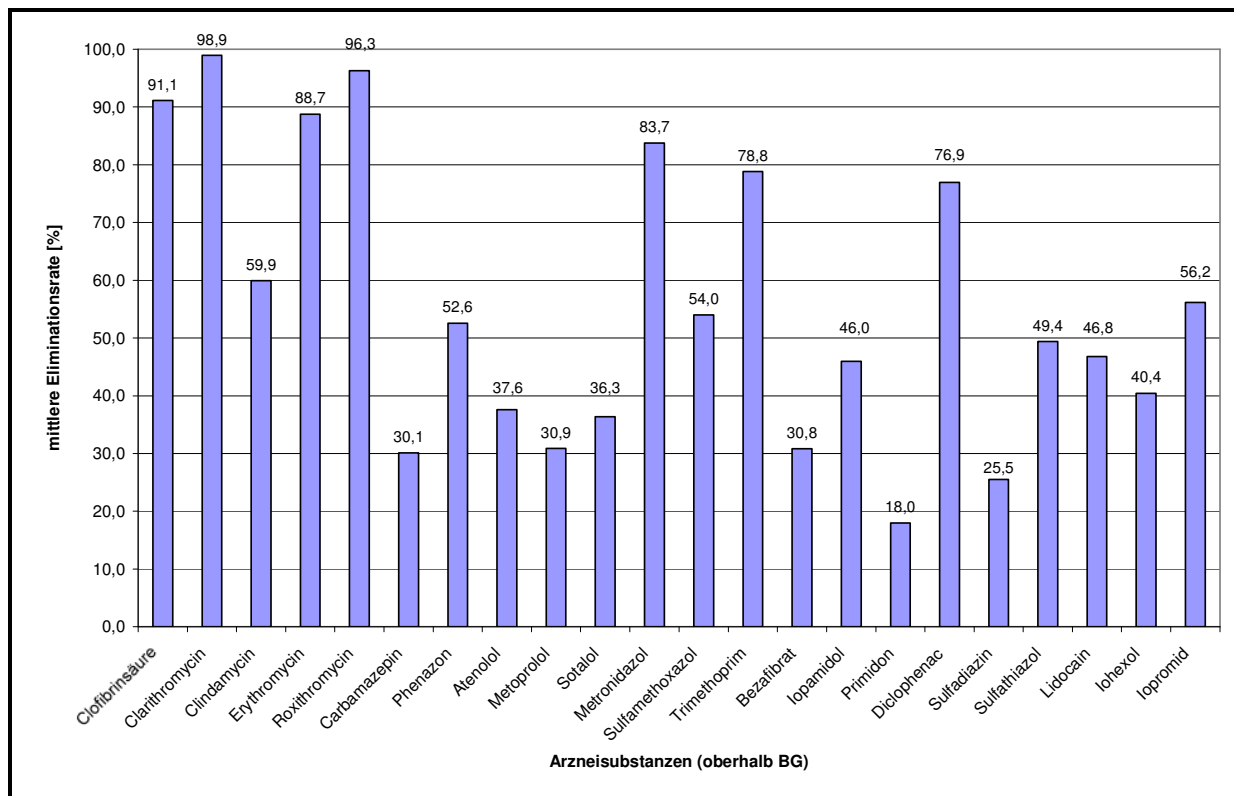


Bild 5: Mittlere Eliminationsraten der Arzneisubstanzen (berechnet über die 5 Versuchsreihen) (IWB, 2007)

Reduktion der mikrobiologischen Parameter (Desinfektion des Brauchwassers)

Die Werte für E.Coli (Tabelle 3) und Enterokokken (Tabelle 4) der Wasserproben nach Passage des IONERGY-Filters lagen oberhalb der für die Beurteilung der Brauchwasserqualität etablierten Leitwerte von 100 cfu/100 ml. Der Ablauf an der Messstelle C (nach der UV-Zelle) war auch im gesamten Versuchsabschnitt vollständig keimfrei.

Tabelle 3: E.Coli-Analysenwerte (IWB, 2007)

Versuchsreihe Nr.	E.Coli Messstelle Z (Ablauf Filter)	E.Coli Messstelle C (Ablauf UV)	Grenzwert (EWG, 2006)		Leitwert für Brauchwasser [cfu/100 ml]
	[cfu/100 ml]	[cfu/100 ml]	„Gute Qualität“ [cfu/100 ml]	„Ausgezeich- nete Qualität“ [cfu/100 ml]	
-					
1	2.175	0			
2					
3		0			
4	1.825	0			
5		0	500	250	100
6		0			
7	810	0			
8		0			
9		0			
10	<200	0			

Tabelle 4: Enterokokken-Analysenwerte (IWB, 2007)

Versuchsreihe Nr.	Enterokokken Messstelle Z (Ablauf Filter)	Enterokokken Messstelle C (Ablauf UV)	Grenzwert (EWG, 2006)		Leitwert für Brauchwasser [cfu/100 ml]
	[cfu/100 ml]	[cfu/100 ml]	„Gute Qualität“ [cfu/100 ml]	„Ausgezeich- nete Qualität“ [cfu/100 ml]	
-					
1	228	0			
2					
3		0			
4	292	0			
5		0	200	100	100
6		0			
7	112	0			
8		0			
9		0			
10	285	0			

Reduktion des Feststoffanteils

Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, kam es durch den Prozess der Elektroflokkulation zu einem signifikanten Anstieg der abfiltrierbaren Stoffe (Messstelle B) aus zusammengeballten Teilchen mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die gut filtrierbaren Flocken wurden im Abwärtsfilter weitestgehend zurückgehalten, so dass der Ablauf an Messstelle C quasi feststofffrei und somit konform mit den Nullwerten der Mikrobiologie war.

Tabelle 5: Feststoff-Analytwerte (filtriert über 1 µm Glasfaserfilter) (IWB, 2007)

Versuchsreihe	Abfiltrierbare Stoffe (105 °C)	Abfiltrierbare Stoffe (105 °C)	Abfiltrierbare Stoffe (105 °C)
Nr.	Messstelle A (Zulauf)	Messstelle B (Ablauf EF-Zelle)	Messstelle C (Ablauf UV)
-	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
1	3,7		<2
2	2,1		<1
3	2,3		<2
4	3,6	39,0	<2
5	4,1	17,3	<2
6	5,0	34,0	<2
7	5,0	46,0	<2
8	3,0	42,0	<2
9	5,0	17,0	<2
10	2,0	120,0	<2

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die spezifischen Betriebs- und Kapitalkosten der IONERGY B 200 – Anlage sind in der Tabelle 6 aufbereitet und liegen mit **0,15 €/m³** deutlich unter den am Markt platzierten Konkurrenzverfahren. Bei Ultrafiltrationsanlagen mit nachgeschalteten Behandlungsstufen wie beispielsweise Aktivkohleeinheiten oder eine Ozonung kombiniert mit UV-Licht liegen die Kosten bei gleicher Leistungsfähigkeit deutlich oberhalb von 0,40 €/m³.

Tabelle 6: Spezifische Betriebs- und Kapitalkosten der IONERGY B 200 - Anlage

Betriebskosten (netto)	Einheit	Bemerkung	
Durchflussmenge	m ³ /a	73.000	200 m ³ /d
Energiekosten			
Rohwasser-Beschickungspumpe	kWh/m ³	0,033	
Rückspülpumpe	kWh/m ³	0,033	
Elektroflokkulation	kWh/m ³	0,100	
UV-Zelle	kWh/m ³	0,050	
Summe spezifischer Energieverbrauch	kWh/m ³	0,216	
Kosten pro kWh	€/kWh	0,08	
Summe spezifische Energiekosten	€/m ³	0,017	
Verbrauch Eisenspäne			
spezifischer Eisenverbrauch	g/m ³	10	
Eisenkosten	€/kg Eisen	0,3	
spezifische Eisenkosten	€/m ³	0,003	
Verbrauch Filtermaterial			
spezifischer Filtermaterialverbrauch	g/m ³	18	
Filtermaterialkosten	€/kg	0,65	
spezifische Filterkosten	€/m ³	0,012	
Personalkosten			
Kontrolle/Reinigung	h/a	61	10 min/d
Kosten pro Jahr (30 €/h)	€/a	1.825	
spezifische Personalkosten	€/m ³	0,025	
Einsparung Fällmittel in der Kläranlage			
(Substitution von FeCl ₂ zur P-Fällung bei Rückführung des Rückspülwassers in die Belegung)	€/m ³	0,010	
spezifische Betriebskosten			
	€/m ³	0,047	
Kapitalkosten (netto)			
Gesamtinvestitionskosten IONERGY B 200 - Anlage	€	100.000	
Kapitalwiedergewinnungsfaktor KFAKR(i,n) (Realzinssatz: 4,5 %; Nutzungsdauer: 20 Jahre)	-	0,07688	
Kapitaljahreskosten (AfA+Zins)		7.687,61	
spezifische Kapitalkosten	€/m ³	0,105	
Summe spezifische Betriebs- und Kapitalkosten			
	€/m ³	0,15	

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die mit der IONERGY-Technologie erzielten Ergebnisse dokumentieren, dass neben der Reduktion von Arzneistoffen auch eine vollständige Reduktion der mikrobiologischen Parameter und der Feststoffe möglich ist. Der Wartungs- und Betriebsaufwand sowie die Investitions- und Betriebskosten sind im Vergleich zu Konkurrenzverfahren (z.B. Ultrafiltration) als gering einzustufen. Bemerkenswert dürfte für die Praxis die Erkenntnis sein, dass diese Ergebnisse bereits bei einer Betriebsspannung der Elektroflokkulationszelle von 40 Volt erzielt worden sind. Hier sollten noch durch weitere Betriebsversuche die Möglichkeiten der Variation der Freiheitsgrade der IONERGY-Technologie (Variation der Betriebsspannung oberhalb von 40 Volt, Belüftung, Reaktionszeit, Filtergeschwindigkeit) im Hinblick auf eine weitere Optimierung der Entfernung von Arzneistoffen untersucht werden. In der Praxis werden sich viele Anwendungsfälle ergeben – wie beispielsweise die Behandlung von Krankenhausabwässern, Grauwasseraufbereitung, industrielle

Prozesswasseraufbereitung (z.B.: Chemische Industrie, Farbherstellung / Lackieranlagen, Papierindustrie, Lebensmittelindustrie, Textilindustrie).

Auch wird es mit geringfügigen Modifikationen möglich sein, Arsen aus Trinkwasser bzw. Abwässern zu entfernen (Strunkheide und Höcherl, 2008). Die IONERGY-Technologie wird künftig mit einem zusätzlichen Reaktionsstank (Erhöhung der Flockulationsleistung) zwischen der Elektroflokkulationszelle und dem künftig als Druckbehälter betriebenen Filter ausgestattet, so dass dann neben einer weiteren Leistungssteigerung auch eine Unterbringung in einem Container möglich sein wird (z.B. als 500 EW oder 1.000 EW-Module).

Literatur

EWG: RICHTLINIE 2006/7/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 15. Februar 2006 über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG

IWB: Gutachten über einen Versuchsbetrieb zur wissenschaftlichen Analyse von betrieblichen und wirtschaftlichen Aspekten beim Einsatz des Brauchwasseraufbereitungssystems IONERGY®B-200 bei der Kläranlage Bonn-Duisdorf, Dezember 2007

Kümmerer, K.: Arzneimittel, Diagnostika und Desinfektionsmittel in der Umwelt – Beurteilung und Risikomanagement. UMSF – Z Umweltchem Ökotox 13 (5) 269-276.

LfU: Landesamt für Umweltschutz in Sachsen-Anhalt: Arzneistoffe in Zu- und Abläufen von kommunalen Kläranlagen des Landes Sachsen-Anhalt, Bericht zum Sondermessprogramm 2002-2004, Nr. 3/2006

Strunkheide, J.; Höcherl, A.: Aufbereitung von Prozessabwässern mit der IONERGY®-Technologie zur Reduktion von Arzneistoffen und Einkeimung– Fallbeispiel Kläranlage Bonn-Duisdorf, in wwt, Heft 4, S. 10-16, 2008

UBA: Arzneimittel in der Umwelt - Zu Risiken und Nebenwirkungen fragen Sie das Umweltbundesamt. UBA-Texte 29/05.

