

Arbeitsbereich Allgemeine und Theoretische Ökologie  
Zentrum für Umwelttechnik und nachhaltige Technologien UFT  
der Universität Bremen

**Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur  
Eliminierung von Arzneimittelrückständen im Ablauf  
kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen  
(1. Phase)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 28722 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Projektbearbeitung  
Dr. Ingo Dobner & Dr. Antje Siol  
Projektverantwortliche  
Prof. Dr. Juliane Filser, Prof. Dr. Jürgen Warrelmann

Februar 2013

Prof. Dr. Juliane Filser

Phon ++49 421-218-63470  
Mail [filser@uni-bremen.de](mailto:filser@uni-bremen.de)

Prof. Dr. Jürgen Warrelmann

Phon ++49 421-218-63304  
Mail [jwa@uni-bremen.de](mailto:jwa@uni-bremen.de)

Dr. Ingo Dobner

Phon ++49 421-218-63357  
Mail [dobner@uni-bremen.de](mailto:dobner@uni-bremen.de)

Dr. Antje Siol

Phon ++49 421-218-63309  
Mail [asiol@uni-bremen.de](mailto:asiol@uni-bremen.de)

Zentrum für Umweltforschung und  
nachhaltige Technologien, **UFT**  
Leobener Straße 1  
28359 Bremen  
Phon ++49 421-218 63301  
Fax ++49 421-218 63302  
[www.uft.uni-bremen.de](http://www.uft.uni-bremen.de)

**Projektbeginn** Januar 2012  
**Projektlaufzeit** 12 Monate

Bremen, im Feb. 2013

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



AZ	<b>28722</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	<b>119.510 €</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Entwicklung eines innovativen Pflanzenfilters zur Eliminierung von Arzneimittlrückständen im Ablauf kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen (1. Phase)</b>			
<b>Stichworte</b>		Abwasser, Arzneimittlrückstände, Bodenfilter, Kläranlage, Mykorrhiza			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
<b>12 Monate</b>		<b>01.01.2012</b>		<b>31.12.2012</b>	
				Projektphase(n)	
				<b>1</b>	
Zwischenberichte					
<b>Bewilligungsempfänger</b>		Universität Bremen Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien (UFT) Leobener Str. 28359 Bremen			Tel 0421-218-63304 Fax 0421-218-63302 Projektleitung Prof. Dr. Jürgen Warrelmann Bearbeiter Dr. Ingo Dobner/Dr. Antje Siol
<b>Kooperationspartner</b>		Zweckverband Wasserversorgung SULINGER LAND, D-27232 Sulingen Abwassertechnik & Landschaftsbau Dittrich, D-27254 Staffhorst Limnologisches Institut Dr. Nowak, D-28870 Ottersberg ukon Umweltkonzepte GbR, D-30539 Hannover			

### ***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Gegenstand und Ziel des Forschungsvorhabens war es, das zukünftige Anwendungsspektrum für bepflanzte Bodenfilter auf die Eliminierung von Arzneimittlrückständen aus Abläufen kleiner Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen zu erweitern. Das Problem von Arzneimittlrückständen und endokrin wirksamen Substanzen im Abwasser und deren Verbleib in Kläranlagen hat sich in den letzten Jahren deutlich verschärft. Aufgrund der eingetragenen Frachten, ihrer Persistenz, Eigenschaften und Wirkungen besitzen sie ein erhebliches Gefährdungspotenzial für die Umwelt.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Der innovative Forschungsansatz des Projektes lag darin, dass hier eine im Zusammenhang mit Bodenfiltern völlig neue Substanzklasse in Form von Arzneimittelwirkstoffen eliminiert werden sollte und dabei erstmalig Pflanzenkohle als hocheffizientes Adsorbens zum Einsatz kam. Neben guter Bindungseigenschaften für Schadstoffe besitzt Biokohle ein exzellentes Wasserspeichervermögen, sorgt für eine bessere Substratdurchlüftung und fördert das Wachstum von Bodenorganismen und Pflanzen. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die von Umweltbehörden als umweltrelevant eingestuftes Arzneiwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin, 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie ausgewählte Metaboliten. Die Projektdurchführung sah in einer ersten Phase zunächst Lysimeterstestläufe mit unterschiedlichen Bodenfiltervarianten vor, um möglichst optimale Substratkombinationen bezüglich ihrer Reinigungsleistung zu ermitteln (Dimension ca. 1 m<sup>3</sup> je Lysimeter). Hierzu wurden die Filtervarianten mit originären Klärwerksabläufen beaufschlagt und auf ihre Wirksamkeit getestet. Versuchsstandort war die Kläranlage Sulingen des Zweckverbandes Wasserversorgung Sulinger Land. Begleitet wurden die Freilandversuche durch ergänzende Laborexperimente mit Bodensäulen, um ggf. Aussagen zur Rückhaltekapazität der Filter gegenüber den Testsubstanzen machen zu können. In einer sich anschließenden zweiten Projektphase sind auf dem Gelände der Kläranlage Sulingen Untersuchungen mit einer Kleinfilteranlage im technischen Maßstab (10-15qm) vorgesehen.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die Ergebnisse zeigten, dass die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte mit Pflanzenkohle wirksam zurückgehalten werden. Für die Stoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac wurden aktuell diskutierte und mittelfristig zu erwartende Qualitätsnormen in den Eluaten größtenteils eingehalten. Auch bei erheblicher Intensivierung der hydraulischen Beschickung durch zusätzliche Bewässerungskampagnen behielten die Filter ihr Rückhaltevermögen. Hinsichtlich der Höhe der Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat wurde bisher kein eindeutiger Unterschied bei der Reinigungsleistung beobachtet. Das Hormon 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol blieb von einer Beurteilung bisher ausgenommen, da es sich aufgrund sehr niedriger Konzentrationen mit den bisherigen Elutions- und Nachweismethoden noch nicht sicher quantifizieren ließ. Von der Filterbepflanzung bewirkte Effekte bei der Abreicherung der Arzneirückstände in den Filtereluaten konnten bisher nicht beobachtet werden. Möglicherweise wurden solche Effekte vom Sorptionspotenzial der eingesetzten Pflanzenkohle überdeckt. Die begleitend zu den Freilandversuchen durchgeführten Dotierungsversuche mit Bodensäulen im Labor unter Beaufschlagung einer hypothetisch errechneten 10Jahres-Fracht der Testsubstanzen zeigten ein hohes Sorptionspotenzial und große Rückhaltekapazitäten für die Pflanzenkohlesubstrate mit einer sehr geringen Wiederfindung der applizierten Substanzen in den Eluaten und Substraten der Säulen. Diesbezüglich könnten fortführende Dotierungsexperimente mit höherer Wirkstoffapplikation (z. B. 20Jahres-Fracht) wichtige Erkenntnisse zu Sorptionsgrenzen und Durchbruchverhalten dieser Substratkombinationen liefern.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Zur Verbreitung der bisherigen Vorhabensergebnisse sind Publikationen in den Fachzeitschriften KA Korrespondenz Abwasser Abfall, Water Research (Schwerpunkt Verfahrenstechnische Aspekte der Reduktion durch Pflanzenfilter) und Talanta bzw. Journal of Chromatography (chemische Aspekte) vorgesehen. Darüber hinaus soll der Abschlussbericht der Öffentlichkeit über das Internetportal Wasser-Wissen (Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen) und über die Publikationsdatenbank des UBA zugänglich gemacht werden.

## **Fazit**

Durch die Beigabe von Pflanzenkohle konnte ein effizienter Wirkstoffrückhalt nachgewiesen werden. Das beobachtete Leistungsvermögen soll im Anschlussvorhaben mit einer Kleinflteranlage im technischen Maßstab (10 – 15 m<sup>2</sup>) bestätigt werden. Ein auf die Bepflanzung zurückzuführender und erkennbarer Reinigungseffekt ist mit fortschreitender Etablierung der Vegetation im Filter (v. a. Durchwurzelung) zu erwarten. Eine Fortführung der Experimente mit der bestehenden Lysimeteranlage (Variantenversuche) wird im vorgesehenen Anschlussvorhaben (Phase II) daher angestrebt. Eine Fortführung der Dotierungsversuche (Bodensäulen) mit höherer Beaufschlagung von Wirkstoffen soll zudem weitere Erkenntnisse über Adsorptionsvermögen, Stoffdurchbrüche und Remobilisierungsprozesse, gerade auch in Hinblick auf den Pflanzenkohleanteil im Filtersubstrat, geben. Die Wiederfindung der Arzneiwirkstoffe aus dem Kompartiment Wasser gelingt in guter bis befriedigender Qualität. Aus den Kläranlagenausläufen ist die Wiederfindung jedoch entscheidend von der Probenvorbereitung abhängig. Schwebstoffanteile müssen effizient entfernt werden, denn sie bedingen störende Matrixeffekte, dies gilt besonders für die Hormone. Es bedarf weiterer Untersuchungen zur Validierung der Probenvorbereitung und Remobilisierung aller in diesem Vorhaben untersuchten Arzneistoffe und ihrer Metabolite aus Böden und Substraten. Besonderes Augenmerk muss dabei auf den Nachweis der Hormone gerichtet werden. Mit 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol als Leitsubstanz befindet sich die instrumentelle Analytik im Grenzbereich ihrer Leistungsfähigkeit. Störende Effekte durch Schweb- und Huminstoffe gilt es zu minimieren, um hier zu sicheren Ergebnissen zu gelangen.

## Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	
Inhaltsverzeichnis	
Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen	
Abkürzungen	
Danksagung	
Zusammenfassung	
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung/Veranlassung	1
1.2 Stand der Technik	2
1.3 Bepflanzte Bodenfilter als mögliche Alternative	3
1.4 Angestrebtes Ziel des Vorhabens und Projektstruktur (Phasen I und II)	3
1.5 Verfahrensprinzip	5
1.6 Auswahl des Wirkstoffspektrums	8
1.7 Kläranlage Sulingen als Standort der Testfilter	10
<b>2. Material und Methoden</b>	<b>11</b>
2.1 Material	12
2.1.1 Chemikalien	12
2.1.2 Labor- und Freilandmaterial (allg. Untersuchungen u. Best. Standardparameter)	12
2.2 Methoden	13
2.2.1 Wasseruntersuchungen	13
2.2.1.1 Arzneiwirkstoffe und Metaboliten	13
2.2.1.2 Abwasserparameter	16
2.2.1.3 Bestimmung der Koloniebildenden Einheiten (KbE) aus Wasserproben	16
2.2.2 Substratuntersuchungen	16
2.2.2.1 Arzneiwirkstoffe und Metaboliten	16
2.2.2.2 Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ -Wert)	17
2.3 Lysimeterversuche	17
2.3.1 Chronologie der Lysimeteruntersuchungen	17
2.3.2 Technische Ausstattung der Lysimetertestanlage	18
2.3.3 Beschreibung der verwendeten Lysimetersubstrate	18
2.3.4 Auswahl des Pflanzenspektrums	20
2.3.5 Bepflanzung der Lysimeter	21
2.3.6 Beschaffenheit der untersuchten Filtervarianten	22
2.3.7 Lysimeterbewässerung	24
2.3.8 Wasseruntersuchungen	24
2.3.9 Substratuntersuchungen	25
2.3.10 Untersuchungen an der Filterbepflanzung	25
2.4 Laborversuche mit kleinskaligen Filtersäulen	26
2.4.1 Versuchsaufbau	26
2.4.2 Dotierung	26
2.4.3 Beaufschlagung, Betriebsphase und Eluatbeprobung	27
2.4.4 Substratbeprobung	27
<b>3. Ergebnisse</b>	<b>29</b>
3.1 Lysimeterversuche	29
3.1.1 Untersuchte gewässertypische Standardparameter	29
3.1.2 Keimzahlbestimmung	32
3.1.3 Arzneiwirkstoffe in den Lysimetereluaten	33
3.1.4 Arzneiwirkstoffe in den Lysimetersubstraten	38
3.1.5 Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert	40
3.1.6 Filterbepflanzung	40
3.2 Säulenversuch	43

3.2.1	Wirkstoffkonzentrationen in den Eluaten der Versuchssäulen	43
3.2.2	Wirkstoffkonzentrationen in den Substraten der Versuchssäulen	45
<b>4.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>47</b>
4.1	Untersuchung gewässertypischer Standardparameter	47
4.2	Keimzahlen	50
4.3	Arzneiwirkstoffe in den Wasserproben	51
4.3.1	Aufbereitung und Messung der Wasserproben	51
4.3.2	Reinigungsleistung der Lysimeter	52
4.3.3	Eluate der Versuchssäulen	54
4.4	Substratuntersuchungen	55
4.5	Bedeutung der mykorrhizierten Filterbepflanzung	56
4.5.1	Wachstum der Pflanzen	56
4.5.2	Reinigungsbeitrag mykorrhizierter Pflanzen durch Schadstoffaufnahme	56
4.5.3	Reinigungsbeitrag mykorrhizierter Pflanzen durch Degradation im Boden	57
4.5.4	Entwicklung der Mykorrhiza	57
4.6	Fazit und Gegenüberstellung der Forschungsergebnisse mit der ursprünglichen Zielsetzung des Projektes	58
4.7	Öffentlichkeitsarbeit	60
<b>5.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>61</b>
	Anhang	

## Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

### Abbildungen

Abb. 1:	Ausschnitt aus einer mykorrhizierten Feinwurzel von <i>Lythrum salicaria</i>	S. 8
Abb. 2:	Körnungslinien verschiedener Wesersande (0 – 2 mm)	S.18
Abb. 3:	Hochporöse Pflanzenkohle mit einer Körnung von 2 – 10 mm	S.19
Abb. 4:	Pflanzplan, Lysimeteraufsicht als 0,20-Meter-Raster	S.21
Abb. 5:	Vermischung verschiedener Substratkomponenten für die Lysimeterbefüllung	S.22
Abb. 6:	Einbringen des Substratgemisches aus Sand und Pflanzenkohle	S.22
Abb. 7:	Lysimeteranlage mit Beschickungs- und Ablaufsystem	S.22
Abb. 8:	Betriebsbereiter Versuchsfilter	S.22
Abb. 9:	Aufbau und Ausstattung der Filtervarianten 1 - 5, Ansicht im Profil	S.23
Abb. 10:	Blick in den Ablaufschacht der Nachklärung	S.24
Abb. 11:	Kleinskalige Filtersäule	S.26
Abb. 12:	Ausplattierte Wasserproben	S.32
Abb. 13:	Kräftig entwickelte Filtervegetation im Juli 2012	S.41
Abb. A:	Entwicklung der pH-Werte im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 von Mai - November 2012	Anhang
Abb. B:	Entwicklung der Temperatur im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 von Mai - November 2012	Anhang
Abb. C:	Entwicklung des Sauerstoffgehaltes im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 von Mai - November 2012	Anhang

### Tabellen

Tab. 1:	Ermittelte Arzneimittelkonzentrationen im Klärwerksablauf – Projektvorbereitung	S.10
Tab. 2:	Untersuchte Arzneiwirkstoffe, deren Metabolite sowie Standardparameter	S.11
Tab. 3:	Probenvorbereitung Variante I	S.14
Tab. 4:	Probenvorbereitung Variante II	S.14
Tab. 5:	Probenvorbereitung Variante III	S.15
Tab. 6:	Wiederfindung nach Dotierung auf unbelastetem Sand und Substrat	S.17
Tab. 7:	Physikalisch-chemische Eigenschaften der eingebauten Pflanzenkohle	S.19
Tab. 8:	Physikalisch-chemische Eigenschaften des eingebauten Fertigkompostes	S.20
Tab. 9:	Dotierung der Versuchssäulen mit hypothetischen 10Jahresfracht	S.27
Tab. 10:	Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und im Ablauf der Filtervarianten	S.29
Tab. 11:	Ermittelte Abwasserparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beprobungsphase von Mai - November 2012	S.31
Tab. 12:	Ermittelte Gesamtkeimzahlen (KbE) im Zulauf und in den Abläufen der Lysimetervarianten	S.32
Tab. 13:	Carbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.33
Tab. 14:	Carbamazepin-10,11-epoxid im Zulauf u. Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.34
Tab. 15:	trans-10,11,-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin im Zulauf u. Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.34
Tab. 16:	Sulfamethoxazol im Zulauf u. Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.35
Tab. 17:	N4-Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf u. Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.35
Tab. 18:	Ciprofloxacin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.36
Tab. 19:	Diclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.36
Tab. 20:	4'-Hydroxydiclofenac im Zulauf u. Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.37
Tab. 21:	5-Hydroxydiclofenac im Zulauf u. Abläufen der Filtervarianten 1 - 5	S.37
Tab. 22:	Hochlastbeschickung im Juli und September 2012	S.38

Tab. 23: Ermittelte Arzneiwirkstoffkonzentrationen in oberflächennahen Substrattiefen der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 im Monat August 2012	S.39
Tab. 24: Ermittelte Arzneiwirkstoffkonzentrationen als Einzelfunde in verschiedenen Substrattiefen der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 im Monat November 2012	S.39
Tab. 25: Ermittelte hydraulische Durchlässigkeitswerte ( $k_f$ -Werte) verschiedener Lysimetervarianten	S.40
Tab. 26: Oberirdische Biomasse der Lysimetervegetation im Oktober 2012	S.40
Tab. 27: Mykorrhizainfektionen in den Wurzeln der Filtervegetation im Herbst 2012	S.42
Tab. 28: Ermittelte Elution der dotierten Arzneiwirkstoffe aus den Versuchssäulen 1 - 3	S.43
Tab. 29: Carbamazepin im Sickerwasser der Säulenvarianten in den Versuchsphasen	S.44
Tab. 30: Diclofenac im Sickerwasser der Säulenvarianten in den Versuchsphasen	S.44
Tab. 31: Sulfamethoxazol im Sickerwasser d. Säulenvarianten in den Versuchsphasen	S.45
Tab. 32: Nachweis von Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten in verschiedenen Substrattiefen der Säulenvarianten 1 - 3	S.46
Tab. 33: Beziehung des TOC zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.48
Tab. 34: Beziehung des CSB zum Trophiegrad von Stillgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.48
Tab. 35: Beziehung des BSB <sub>5</sub> zum Trophiegrad von Fließgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA	S.49
Tab. 36: Beziehung von Ammonium und Nitrat zu den Gewässergüteklassen d. LAWA	S.49
Tab. 37: Beziehung des Phosphatgehaltes zur Gewässergüteklasse der LAWA	S.50
Tab. 38: Beziehung von Keimzahlen (KbE) zum Trophiegrad von Stillgewässern	S.50



## Verwendete Abkürzungen

ACN	Acetonitril
amu	atom mass unit
°C	Grad Celsius
C8	n-Octan
DAD	Dioden-Array-Detektor
Ace-SMX	Acetyl-Sulfamethoxazol
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AMK	abflussgewichtete mittlere Konzentration
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf (5Tage)
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, Silylierungsreagenz
CBZ	Carbamazepin
CBZ-Epo	Carbamazepin-10,11-epoxid
CBZ-dihy	trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin
CH <sub>3</sub> COOH	Essigäure
CIP	Ciprofloxacin
cm	Zentimeter
conc.	konzentriert
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DIC	Diclofenac
DIN	Deutsche Industrie Norm
EE	17- $\alpha$ -Ethinylestradiol
EI	Electron Impact Ionization
g	Gramm
GC-MSD	Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion
GmbH	Gemeinschaft mit beschränkter Haftung
h	Stunde
HCl	Salzsäure
HP	Hewlett-Packart (firmiert jetzt unter Agilent)
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie <b>H</b> igh <b>P</b> ressure <b>L</b> iquid <b>C</b> hromatography
IS	Interner Standard
KbE	Kolonie bildende Einheiten
k <sub>f</sub> -Wert	Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert
kg	Kilogramm
KOH	Kaliumhydroxid, Kalilauge
l	Liter
LC-MS/API	Liquid Chromatography Coupled with <b>A</b> tmospheric <b>P</b> ressure <b>I</b> onization <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry
m <sup>2</sup>	Quadratmeter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
$\mu$	Mikro-
mg	Milligramm
mm	Millimeter
M-%	Masseprozent
MeOH	Methanol
MSTFA	N-methy-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, Silylierungsreagenz
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
N <sub>2</sub>	Stickstoff, elementar
n.b.	nicht bestimmt
NIST	National Institut of Standards and Technology
n.n.	nicht nachgewiesen
ng	Nanogramm
organ.	organisch
PE-HD	Poly-Ethylen high density
pH-Wert	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität

PMDS	Polymethyldisiloxan
PTFE	Polytetrafluorethylen
QN	Qualitätsnorm
RC	Regenerat-Cellulose
RRF	relative response factor
s	Sekunde
S	Siemens
SIM	Single Ion Mode
SMX	Sulfamethoxazol
SPE	Festphasenextraktion <b>Solid Phase Extraction</b>
SPME	Festphasenmikroextraktion <b>Solid Phase Microextraction</b>
t	Tonne
TMCS	Trimethylchlorosilane, Silylierungsreagenz
TOC	total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
-tms	funktionelle Schutzgruppe Trimethylsilan
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
Vol.-%	Volumenprozent
4'-Hy-DIC	4'-Hydroxy-Diclofenac
5-Hy-DIC	5-Hydroxy-Diclofenac

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchten wir allen Fördereinrichtungen, Firmen und Personen danken, die zum Gelingen des Forschungsvorhabens beigetragen haben.

Dieses Projekt wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt finanziell großzügig gefördert (AZ 28722). Dafür bedanken wir uns bei der entsprechenden Einrichtung ausdrücklich.

Die Projektbearbeiter danken den beteiligten Kooperationsfirmen

WASSERVERSORGUNG SULINGER LAND  
ABWASSERTECHNIK DITTRICH  
INSTITUT DR. NOWAK  
UKON UMWELTKONZEPTE GBR

für die gute Zusammenarbeit und die großzügige Bereitstellung von Geräten, Materialien und Dienstleistungen.

Bei Herrn Dr. B. Schottdorf bedanken wir uns besonders für die kostenlose Bereitstellung der Pflanzenkohle.

Ein besonderer Dank gilt den tatkräftigen Mitarbeitern, Auszubildenden und studentischen Hilfskräften in den Laboren und in der Verwaltung für die umfangreiche, kompetente und hilfreiche Mitarbeit:

Auszubildende zur Chemielaborantin Cristina Ribago  
Studentische Hilfskräfte Saskia Fritsch, Vanessa Kremer  
Frau Ruth Krumrey-Rosch, Frau Antje Matthews

Wir danken Herrn Michael Birkner für die hilfreiche Unterstützung bei anlagentechnischen Fragen.

Bei Frau Angelika Trambacz, Frau Marion Zimmermann und Herrn Werner Vogel möchten wir uns für den Erfahrungsaustausch, den freundlichen Umgang miteinander und für viele schöne Arbeitstage im Biologischen Garten der Universität Bremen bedanken.

## Zusammenfassung

Das Problem von Arzneimittelrückständen und endokrin wirksamen Substanzen im Abwasser und deren Verbleib in Kläranlagen hat sich in den letzten Jahren deutlich verschärft. Aufgrund der eingetragenen Frachten, ihrer Persistenz, Eigenschaften und Wirkungen besitzen sie ein erhebliches Gefährdungspotenzial für die Umwelt. Mit dem gegenwärtigen Stand der Technik lassen sich viele Stoffe in den Kläranlagen nur unzureichend abbauen oder zurückhalten. Auch innovative Techniken der „4. Reinigungsstufe“ befinden sich noch in der Erprobung oder sind bisher nicht sicher.

Eine besonders wirksame Alternative könnten bepflanzte Bodenfilter sein, die biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen nachgeschaltet sind. Die Untersuchungen dieses Forschungsvorhabens hatten daher als Ziel, ein hocheffizientes Bodenfilterverfahren mit einem hohen Reinigungsgrad gegenüber Arzneimittelrückständen zu entwickeln, das zudem in der Lage ist, derzeit diskutierte und mittelfristig zu erwartende Qualitätsnormen einhalten zu können.

In dem innovativen Filterverfahren wurde erstmalig Pflanzenkohle als hocheffizientes Adsorbens in Kombination mit besonders adaptierten Pflanzenspezies und speziell selektierten Mykorrhizapilzen eingesetzt. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die Arzneiwirkstoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin, Diclofenac, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie einige ihrer Metaboliten.

Das zwölfmonatige Teilprojekt (Phase I) beinhaltete Testläufe mit bepflanzten Filtervarianten (Dimension ca. 1 m<sup>3</sup> je Lysimeter) mit verschiedenen Beigaben von Zuschlagstoffen zur Ermittlung besonders leistungsfähiger Substratkombinationen. Beaufschlagt wurden die Filter mit originären Klärwerksabläufen. Der Standort der Freilandversuche war die Kläranlage in Sulingen des Zweckverbandes Wasserversorgung Sulinger Land.

Die Ergebnisse zeigten, dass die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte mit Pflanzenkohle wirksam zurückgehalten werden. Für die Stoffe Carbamazepin, Diclofenac und Sulfamethoxazol wurden die potenziellen Qualitätsnormwerte in den untersuchten Eluaten größtenteils eingehalten. Hinsichtlich der Höhe der Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat wurde bisher kein eindeutiger Unterschied bei der Reinigungsleistung beobachtet. Daher ist eine Fortführung der Versuche notwendig, um die leistungsfähigere Variante bezüglich der Pflanzenkohlebeigabe zu identifizieren. Das 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol blieb von einer Beurteilung bisher ausgenommen, da es sich aufgrund sehr niedriger Konzentrationen mit den bisherigen Nachweismethoden noch nicht sicher quantifizieren ließ.

Begleitend zu den Freilandversuchen wurden ergänzend Dotierungsversuche mit Filtersäulen im Labor unter Beaufschlagung einer hypothetisch errechneten 10Jahres-Fracht durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten ein hohes Adsorptionspotenzial und große Rückhaltekapazitäten für die Pflanzenkohlesubstrate mit einer sehr geringen Wiederfindung der applizierten Substanzen in den Eluaten der Säulen. Diesbezüglich könnten fortführende Dotierungsexperimente mit höherer Wirkstoffapplikation (z. B. 20Jahres-Fracht) wichtige Erkenntnisse zu Sorptionsgrenzen und Durchbruchverhalten dieser Substratkombinationen liefern. Hierzu müssten sich intensive Substratuntersuchungen mit effizienter Elutions- und Remobilisierungsvariation anschließen, da die Wiederfindungen der Arzneiwirkstoffe bisher unzureichend sind.

Die umfangreichen Vorbereitungen und die gemeinsame Durchführung der Arbeiten erfolgten in enger Zusammenarbeit mit den Projektkooperationspartnern Wasserversorgung SULINGER LAND, Abwassertechnik Dittrich, Institut Dr. Nowak (Analytik) und ukon Umweltkonzepte. Das Forschungsvorhaben wurde in großzügiger Weise von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

Zur Bestätigung der bisher erzielten Ergebnisse und zur weiteren Validierung analytischer Nachweismethoden ist die Durchführung eines weiteren Teilprojektes (Phase II) vorgesehen. Es beinhaltet u. a. den Testlauf einer 10 - 15 qm Filteranlage (favorisierte Substratkombination) sowie eine Fortführung der Lysimeterversuche und weitere Dotierungsversuche im Labor.

# 1. Einleitung

## 1.1 Problemstellung/Veranlassung

Das Problem von Arzneimittelrückständen und endokrin wirksamen Substanzen im Abwasser und deren Verbleib in Kläranlagen hat sich in den letzten Jahren deutlich verschärft. In Deutschland waren 2007 etwa 9500 Arzneimittelpräparate mit 3000 unterschiedlichen Wirkstoffen zur Anwendung beim Menschen zugelassen [Sal07]. Die bedeutendsten Arzneistoffgruppen bezüglich des Verbrauchs waren im Jahr 2009 die Analgetika mit 2.646.851 kg, die Antidiabetika mit 1.309.534 kg sowie die Antibiotika mit 571.000 kg [IHAG10 in UBA11]. Viele dieser Wirkstoffe werden aufgrund bestimmungsgemäßer Anwendung in erheblicher Menge in unveränderter Weise oder als pharmakologisch oder antibakteriell wirksame Metaboliten aus dem Körper wieder ausgeschieden. Bisher wurde Krankenhausabwässern aufgrund der darin enthaltenen Wirkstoffkonzentrationen eine besondere Bedeutung zugemessen. Verschiedene Untersuchungen geben jedoch Hinweise darauf, dass dies für viele Wirkstoffe nicht mehr uneingeschränkt Gültigkeit hat. Da die Aufenthaltszeiten der Patienten in den Krankenhäusern in den letzten Jahren immer kürzer wurden, nimmt immer mehr die Bedeutung häuslicher Abwässer zu [HF05]. Aufgrund ihrer Persistenz und anderer ungünstiger Eigenschaften lassen sich viele Stoffe in den Kläranlagen mit dem gegenwärtigen Stand der Technik nur unzureichend abbauen oder zurückhalten. Auch innovative Techniken einer „4. Reinigungsstufe“ befinden sich noch in der Erprobungsphase oder sind noch nicht sicher. Grundsätzlich besteht daher noch erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und praktischen Anwendungsreife solch neuer Verfahren. Kläranlagen gelten somit als Haupteintragungspfad für die Verbreitung von Arzneiwirkstoffen in Oberflächengewässer.

Für die aquatische Umwelt existiert bereits eine Vielzahl von Studien, die das Vorhandensein von Arzneiwirkstoffen in Gewässern dokumentieren [BLAC98 und BLAC03, in Sal07]. In einer umfassenden Literaturstudie des LANUV [LANUV07] wurden zahlreiche Humanarzneiwirkstoffe aufgrund ihrer Konzentrationen, ihres Umweltverhaltens und ihrer ökotoxikologischen Wirkungen auf Organismen als potenziell oder als eindeutig umweltrelevant identifiziert. Hierzu zählen insbesondere die Wirkstoffgruppen der Analgetika, Antiepileptika, Antibiotika, Röntgenkontrastmittel, Betablocker und Hormone. In Kläranlagenabläufen enthaltene Arzneiwirkstoffe stellen somit eine Gefahr für Oberflächengewässer und für das Grundwasser dar und finden sich inzwischen selbst in bedeutenden Trinkwasserressourcen [Gö10],[Tha11]. Neben der toxischen und endokrinen Wirkung vieler Stoffe auf Organismen besteht zudem die Gefahr der Bildung von Multiresistenzen bei Organismen gegenüber Antibiotika. Zunehmend geraten Arzneimittelwirkstoffe daher auch auf europäischer Ebene in das Blickfeld der Regulierung, so dass als Folge die Aufnahme von Stoffen wie Diclofenac, Carbamazepin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol in die Liste der „prioritären Substanzen“ nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie diskutiert wird.

In der Europäischen Union ist eine Reduktion der Belastungssituation mit gefährlichen Stoffen in Oberflächengewässern über die Wasserrahmenrichtlinie geregelt, die bis zum Jahr 2015 einen guten ökologischen Zustand aller Küsten- und Inlandgewässer fordert [EU-WRR00],[EU-WRR08]. Ein Mittel zum Erreichen dieses Zieles ist die Implementierung von Umweltqualitätsnormen (UQN) für Einzelsubstanzen, die ein Risiko für aquatische Organismen darstellen, basierend auf ökotoxikologischen Effektdaten (UQN als maximal akzeptable Umweltkonzentration). Der Umwelteintrag entsprechender Chemikalien ist in der Liste prioritärer Substanzen klassifiziert und soll bis zum Jahr 2025 oder fünf Jahre nach Aufnahme in die Liste soweit reduziert werden, dass die UQNs nicht überschritten werden. Am 31. Januar 2012 hat die EU-Kommission ihren jüngsten Vorschlag zur nächsten Überarbeitung der Richtlinie in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik vorgelegt. Verbunden mit dem Vorschlag soll die Liste um 15 Stoffe erweitert werden. Erstmals sollen auch die pharmazeutischen Wirkstoffe Diclofenac, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol und

Östradiol in die Liste aufgenommen werden. Das Antiepileptikum Carbamazepin steht weiterhin unter Beobachtung (Aufnahme in die „watch list“) und soll ggf. in eine spätere Überarbeitung der Richtlinie einbezogen werden. Bereits vor mehreren Jahren sind auf europäischer oder nationaler Ebene Vorschläge für UQNs ausgearbeitet worden, zum Beispiel Diclofenac: 0,1 µg/l, Carbamazepin: 0,5 µg/l, Sulfamethoxazol: 0,15 µg/l, 17-α-Ethinylestradiol 0,03 ng/l (ETOX Stand 2008 [UBA12]),[SO10],[ER09]. In abwasserbelasteten Gewässern überschreiten einige dieser Substanzen die vorgeschlagenen UQNs regelmäßig [SO10],[HLUG11]. Somit wird in absehbarer Zukunft ein strikter Handlungsbedarf zur Eliminierung von entsprechenden Arzneiwirkstoffen aus Kläranlagenabläufen bestehen.

## 1.2 Stand der Technik

Verschiedene neue Techniken zur Reduzierung von Arzneiwirkstoffen im Kläranlagenabfluss rücken derzeit ins Blickfeld, befinden sich zur Zeit aber noch in der Pilotphase und sind gegenwärtig noch ungenügend getestet bzw. ungenügend wirksam [Sal07],[BK10] Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Prozessweiterungen nach der konventionellen Behandlung. Erste Untersuchungen an Kläranlagen mit integrierten Membran-Bioreaktoren (MBR) unter Verwendung von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen haben gezeigt, dass sich bezüglich der Entfernbarkeit von organischen Stoffen im Spurenbereich einschließlich der Arzneimittelrückstände nur selten bessere Reinigungsleistungen gegenüber vergleichbaren konventionellen Kläranlagen erzielen lassen [PS08]. Die Aktivkohlefiltration, die bei der Trinkwasseraufbereitung mit Erfolg eingesetzt wird, befindet sich in der Abwasserbehandlung (teilweise mit einer Ozonierung gekoppelt) noch in der Erprobung bzw. in der Pilotphase [PS08],[Tha11], wird aber unter ökonomischen Gesichtspunkten aufgrund der hohen Kosten nur begrenzt zum Einsatz kommen können [PS08].

Die direkte Beimengung von Pulveraktivkohle in den Abwasserstrom als weiteres Adsorptionsverfahren kann verschiedene Arzneiwirkstoffe, Moschusduftstoffe oder östrogen aktive Substanzen zum Teil deutlich verringern [MS05],[NF07],[ZZ05], erfordert jedoch zusätzliche Investitionskosten. Seit dem Jahr 2004 wird beim Zweckverband Klärwerk Steinhäule eine Versuchsanlage betrieben, bei der einer biologischen Abwasserreinigung eine physikalische Reinigungsstufe unter Zugabe von Pulveraktivkohle nachgeschaltet ist [PS08]. Die nachgeschaltete Adsorptionsstufe besteht aus einem Kontaktreaktor bzw. Flockungsreaktor und einem Sedimentationsbecken mit Filtration. In diesem Verfahren muss dem Abwasser vor dem Kontaktreaktor Fällmittel zum Aufbau einer abtrennbaren Flocke sowie Flockungshilfsmittel zur anschließenden Abtrennung des feinen Kohlestaubs zudosiert werden. Bei entsprechenden Verfahren werden große Mengen an Aktivkohle benötigt, derzeit werden Dosierungen von 10 – 20 mg/l angegeben [MS05],[NF07]. Zudem erhöht sich das Klärschlammaufkommen um 5 – 15%. Darüber hinaus ist eine thermische Verwertung des Schlammes notwendig, da die adsorbierten Reststoffe letztlich in diesen verlagert werden [SO10]. Sowohl bei der Beimengung von Pulveraktivkohle als auch bei der Aktivkohlefiltration ist es angezeigt, vorab bereits eine möglichst weitgehende Entfernung organischer Inhaltsstoffe sicherzustellen, um eine frühe Belegung der Aktivkohle (konkurrierende Adsorption) zu vermeiden [BK10].

Die Ozonierung bzw. Ozonung als zusätzliche Komponente der Abwasserbehandlung ist zur Zeit aus Kostengründen unrealistisch und führt zur Bildung von Abbauprodukten, die analytisch bisher nicht erfasst werden bzw. über deren Toxizität wenig bekannt ist. Eine Ozonierung sollte deshalb nicht ohne nachfolgende Aktivkohlefiltration betrieben werden [PS08] oder eine abschließende Stufe mit biologischer Aktivität, z. B. eine Sandfiltration, nachgeschaltet sein [AS10]. In diesem Verfahrensbereich besteht derzeit ein noch erheblicher Forschungsbedarf [BK10]. Die Anwendung der Photooxidation (Photodegradation) als Verfahren ist für stark belastete Industrieabwässer in der Erprobung. Eine Anwendung bei der Behandlung kommunaler Abwässer im größeren Maßstab steht auch im Hinblick auf den hohen Energiebedarf zurzeit nicht zur Debatte, zumal eine alleinige

UV-Bestrahlung als nachgeschaltete Stufe ohne Kombination mit weiteren Verfahren keine signifikante Elimination der Spurenstoffe bewirkt [BK10].

Resümierend bleibt festzustellen, dass es im Bereich der Abwasserbehandlung bislang keine überzeugende und sichere Technologie zur Entfernung von Arzneimittelwirkstoffen gibt. Auch ist ein ökonomisch vertretbarer Einsatz oben beschriebener Verfahren nach methodischer Ausreifung wegen zusätzlicher technischer Aufwendungen bzw. Aufrüstungen eher im Bereich mittlerer und größerer Kläranlagen zu erwarten.

### 1.3 Bepflanzte Bodenfilter als mögliche Alternative

Eine besonders wirksame, sehr kostengünstige und dabei energieschonende **Alternative** zu den aufgezeigten Verfahren könnten bepflanzte Bodenfilter sein, die biologischen Reinigungsstufen von Kläranlagen nachgeschaltet sind [DWA09]. Bodenfilter werden bisher größtenteils zur Behandlung von Niederschlagswasser aus Trennsystemen oder von Straßenabflüssen eingesetzt. Auch bei der Reinigung von kommunalem Schmutzwasser in Mischsystemen gewinnen sie zunehmend an Bedeutung. Vielversprechende Ansätze zum wirkungsvollen Rückhalt von Arzneimittelwirkstoffen aus Abwässern konnten inzwischen durch Experimente mit verschiedenen Bodenfiltersystemen aufgezeigt werden. So ließ sich Diclofenac nach Filterpassage zu 70 – 90 % entfernen, Carbamazepin um bis zu 30 % [MB07],[MB09]. In der Regel beschränkten sich die Untersuchungen hierbei auf die Verwendung einfacher Sandfilter, teils unbepflanzt oder konventionell mit Schilf (*Phragmites australis*) bestanden. Trotz erster Erfolge bleibt festzustellen, dass hinsichtlich der zu erwartenden Einführung strenger Umweltqualitätsnormen die bisher erzielten Reinigungsleistungen solcher Filtersysteme zukünftig gestellte Anforderungen wohl noch nicht erfüllen können und somit eine Weiterentwicklung bzw. eine Optimierung gängiger Filterverfahren erfordert.

Zur Lösung dieses Problems könnte ein neuartiges Bodenfilterprinzip beitragen, das am UFT (Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologien der Universität Bremen) in enger Kooperation mit der Hochschule Bremen entwickelt wurde. Hierbei handelt es sich um ein kostengünstiges, wartungsarmes Hochleistungspflanzenfiltersystem, das bei geringem Flächenbedarf große Durchflussvolumina effizient reinigt [DH07],[HM08],[DH08],[DH11]. Im Rahmen zweier Forschungsprojekte (AiF 13601 N und AiF 15508 N) wurde dieser neuartige bepflanzte Bodenfilter, der ursprünglich zur Reinigung belasteter Oberflächenabflüsse (Straßenabflüsse, Dachabflüsse etc.) konzipiert wurde, erfolgreich in der Praxis getestet. Der innovative Forschungsansatz beruht auf z. T. neuartige, hydraulisch gut durchlässige Filtersubstrate mit hoher Stoffbindungskapazität in Kombination mit einer schadstoffresistenten, robusten Pflanzengesellschaft. Dazu wurde eine gezielte Beimpfung der Pflanzen mit Mykorrhizapilzen vorgenommen, die in Pflanzenbodenfiltern bisher einmalig ist und die Funktionsfähigkeit der Pflanzen (Vitalität, Schadstoffabbau) erheblich steigert. Bemerkenswerte Reinigungsleistungen wurden für ein weites Untersuchungsspektrum von Schadstoffen nachgewiesen, welches neben PAK, MKW und Tensiden auch Substanzen beinhaltet, die als „prioritäre Stoffe“ entsprechend der WRRL erfasst sind, zum Beispiel Bisphenol A, Phthalate, polybromierte Diphenylether und Alkylphenole.

### 1.4 Angestrebtes Ziel des Vorhabens und Projektstruktur (Phasen I und II)

Das angestrebte Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die Weiterentwicklung des bereits erwähnten Hochleistungs- Pflanzenfilterverfahrens, welches nun erstmalig zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen in Abläufen kleinerer kommunaler Kläranlagen und dezentraler Kleinkläranlagen von Siedlungsgemeinschaften des ländlichen Raumes zum Einsatz kommen soll. Neu ist in diesem Zusammenhang die erstmalige Verwendung von Pflanzenkohle in Bodenfiltern als hocheffizientes Adsorbens, so dass nun auch gegenüber Arzneistoffen mit z. T. sehr mobilen und persistenten Eigenschaften insbesondere durch eine Erhöhung der Verweildauer im Filterkörper ein hoher Reinigungsgrad erzielt wird. Die angestrebte Reinigungswirksamkeit des Filterverfahrens soll die Einhaltung künftig zu

erwartender strenger Umweltqualitätsnormen für Arzneiwirkstoffe ermöglichen. Das grundlegende Verfahrensprinzip zur Erreichung dieses Zieles unter Verwendung spezieller Filtersubstrate sowie besonderer Pflanzen und Mykorrhizapilze wird ausführlich im nachfolgenden Kapitel erläutert.

Das gesamte Forschungsvorhaben ist in zwei Projektphasen unterteilt:

**Phase I** (01.01.2012 – 31.12.2012)

Das Forschungsvorhaben beinhaltet zunächst Testläufe bepflanzter Filtervarianten als Freiland-Lysimeterversuche mit verschiedenen Beigaben von Zuschlagstoffen zur Ermittlung optimaler Substratkombinationen in Bezug auf die Reinigungsleistungen. Hierbei gilt es, Filtervarianten mit besonders effizienter Reinigungsleistung zu identifizieren. Die Wirkstoffkonzentrationen in den Filterabläufen sollen dabei maximal verringert bzw. die potenziellen Normwerte möglichst einhalten werden. Standort der Freilandversuche ist die Kläranlage in Sulingen. Begleitend hierzu sind ergänzende Dotierungsversuche mit Filtersäulen im Labor im small-scale-Verfahren zum Erkenntnisgewinn über Sorptionkapazitäten und eventuelles Durchbruchverhalten der Arzneimittelrückstände vorgesehen. Darüber hinaus wird als weiteres Ziel die Etablierung eines speziellen Spektrums von Pflanzen- und Mykorrhizapilzspezies in Bodenfilterverfahren zur Eliminierung von Arzneimittelrückständen angestrebt.

Dieses Teilprojekt erstreckt sich zunächst über einen Zeitraum von 12 Monaten.

**Phase II** (Untersuchungszeitraum 18 Monate)

Im Erfolgsfall der Projektphase I mit den Lysimeterversuchen ist im Anschluss der Testlauf (Validierung) einer 10 – 15 qm bepflanzten Filteranlage der leistungsfähigsten Testvariante über mindestens 12 Monate auf dem Gelände der Kläranlage in Sulingen vorgesehen (Forschungsphase II). Neben saisonalen Effekten (reale Bedingungen, z. B. Einfluss der Jahreszeiten) soll ergänzend auch bei verschiedener Bewässerungsmimik bzw. hydraulischer Belastung das Reinigungsverhalten des Filters untersucht werden. Auch in diesem Teilprojekt sind begleitend weiterführende Säulenversuche mit Wirkstoffdotierungen zum weiteren Erkenntnisgewinn zur Verhaltensdynamik und dem Abbauverhalten der untersuchten Arzneiwirkstoffe und ihrer Metaboliten im Filterkörper vorgesehen. Darüber hinaus sollen Untersuchungen zum qualitativen Arzneiwirkstoffnachweis in Pflanzengewebe das Aufnahmeverhalten der eingesetzten Filterpflanzen gegenüber diesen Stoffen beleuchten.

Letztendlich wird die Entwicklung eines vergleichsweise energie- und ressourcenschonenden Verfahrens und in wirtschaftlicher Hinsicht ein vermarktungsfähiges und kommerziell verwertbares Produkt angestrebt, wobei im Erfolgsfall der Untersuchungen die Erstellung einer Bau- und Betriebsanleitung für die Anwenderpraxis das Gesamtvorhaben abrundet.



## 1.5 Verfahrensprinzip

Das Reinigungsprinzip des Filterverfahrens bzw. die Grundlegende Idee zur Erreichung des Projektzieles beruht auf der Kombination und das Zusammenwirken:

- spezieller Filtersubstrate und Zuschlagstoffe
- besonders adaptierter und robuster Pflanzenspezies
- speziell selektierter und gezielt zugeimpfter Mykorrhizapilze

### Filtersubstrate

Bodenfilter werden kurzfristig mit großen potenziell schadstoffhaltigen Wasservolumina beaufschlagt. Das Filtersubstrat muss daher neben guten Adsorptionseigenschaften auch eine dauerhafte strömungstechnische Belastbarkeit und eine gute hydraulische Durchlässigkeit aufweisen. In der heutigen Praxis werden im Kompromiss aus Kosten, Reinigungseffizienz und Hydraulik gewaschene Sande mit einer Körnung bis 2 mm mit dominierendem Mittelsandanteil aus standortnahen fluviatilen Sedimenten als physikalisches Füllmaterial bevorzugt [RS98]. Ihre überwiegend abgerundete Kornform bewirkt eine hohe physikalische Stabilität und unterstützt die Besiedlung durch Bodenlebewesen und die Durchwurzelung der Filtervegetation [ATV99]. Die Filtersubstrate beeinflussen durch die mechanische Filtration partikulärer Inhaltsstoffe im Porensystem sowie chemisch-physikalische (Adsorption, Ionenaustausch, Fällung, Komplexbildung) und biologische Prozesse (Abbau, Transformation) die Reinigungskapazität. Zusätzlich erfolgt eine „indirekte Bindung“ von Wasserinhaltsstoffen durch die Wasserspeicherkapazität des Bodenkörpers, wodurch sich die Kontaktzeit verlängert und Sorption, Aufnahme und mikrobieller Abbau begünstigt werden. Sind besonders leistungsfähige Substrate erforderlich, können den technischen Filtersanden reaktive Materialien zugemischt werden. Diese erhöhen relativ zum Filtersand die Sorptionskapazität oder verbessern selektiv die Rückhaltung bestimmter Stoffgruppen. Daneben können sie gezielt hydraulische Bedingungen des Filtermaterials beeinflussen [vdKJ03] und gleichzeitig als hervorragende Wachstumsförderer für Pflanzen fungieren. Insbesondere die wachstumsfördernden Eigenschaften für Pflanzen resultieren dann in einer starken Durchwurzelung des Filterkörpers [DH07].

In zwei mittlerweile abgeschlossenen Forschungsvorhaben [DH07],[DH11] konnten durch gezielte Beigabe von Silikatkolloiden und Kompost ein kräftiges Wachstum der Filtervegetation und ausgesprochen gute Rückhalteergebnisse für verschiedenste Substanzgruppen straßentypischer Regenabflüsse erreicht werden. Probleme bei der Rückhaltung bereiten jedoch immer wieder Stoffe, die im Wasser ein sehr mobiles Verhalten besitzen und sich zudem durch eine hohe Persistenz auszeichnen. Zu solchen Stoffen zählen auch verschiedene Arzneiwirkstoffe. Für ein effizientes Reinigungsergebnis sind daher weitere Verbesserungsschritte notwendig. **Deshalb soll als grundlegende, innovative Idee in einem weiteren Optimierungsschritt** durch Beigabe von Pflanzenkohle als Zuschlagstoff in das Filtersubstrat die Substanzklasse der Arzneimittelwirkstoffe wirksam eliminiert werden. Besonders das exzellente Wasserhalte- und Adsorptionsvermögen der Pflanzenkohle zielt auf eine rasche Bindung der mobilen Arzneiwirkstoffe während der Infiltration und damit auf eine Erhöhung der Verweilzeit für den mikrobiellen Abbau im Bodenfilter ab. Wobei die Poren der Pflanzenkohle in ihrer Struktur und Größe von Pilzhyphen und Bakterien besiedelt werden können. Die hier speziell verwendete Pflanzenkohle wird durch pyrolytische Verkohlung, d. h. unter Luftabschluss bei Temperaturen zwischen 350° und 800° C, aus rein pflanzlichen Ausgangsstoffen bzw. aus nachhaltig erwirtschaftetem Forstbaumholz hergestellt. Ihre Struktur ähnelt somit weitestgehend der Struktur traditioneller Holzkohle. Der überwiegende Anteil aus reinem Kohlenstoff macht sie sehr stabil, so dass sie mikrobiell nicht oder nur sehr langsam abgebaut werden kann. In der Landwirtschaft wird sie traditionell schon seit über 2500 Jahren von vielen verschiedenen Kulturen als Bodenverbesserer eingesetzt. In Böden eingearbeitet, bleiben über 80 % ihres Kohlenstoffes für mehr als 1000 Jahre stabil [KX09],[SN00],[LS09], wodurch das ursprünglich von den Pflanzen assimilierte CO<sub>2</sub> langfristig der Atmosphäre entzogen wird.

Die wesentlichen Vorteile, die sich aus ihrer Verwendung für das Bodenfilterverfahren ableiten, sind nachfolgend aufgeführt.

- eine deutliche Verbesserung des Wasserspeichervermögens des Filtersubstrates, wodurch die Verweilzeit des Wassers und den darin befindlichen Schadstoffen erhöht wird. Dazu trägt insbesondere die Pflanzenkohle bei [LS09].
- die Förderung der Ausbildung von Mykorrhiza bei Anwesenheit von Pflanzenkohle und damit auch eine Förderung der positiven Einflüsse der Symbiose auf den Schadstoffabbau [WR07].
- die Eigenschaft zur Adsorption zahlreicher Schadstoffe (PAK, Pestizide, Schwermetalle u. weitere) an der Oberfläche der Pflanzenkohle, die spezifische Oberfläche beträgt je Gramm bis zu 400 m<sup>2</sup> [YK09], [Hil09], [BG10].
- die Proliferation von Bodenbakterien (bis zu 25%), die in den Nischen der hochporösen Kohle geschützten Lebensraum finden [SA09]: Höhere Schadstoffeliminierung durch höhere Zahl schadstoffabbauender Bodenbakterien [BG10].
- die Erhöhung der Bodendurchlüftung und somit die Förderung der mikrobiellen Aktivitäten im Substrat durch Pflanzenkohle (KX09),[vZC09].
- die Förderung auch nicht-symbiotischer jedoch schadstoffabbauender Bodenpilze [WR07] z. B. durch Funktion als Siedlungsraum von Pilzhyphen im Porengefüge.

### **Adaptierte und robuste Pflanzen**

Neben geeigneten Substraten ist ein gut im Filterkörper etablierter Pflanzenbestand von besonderer Bedeutung. Bodenfilter sind für Pflanzen extreme Standorte mit besonderen Feuchteverhältnissen und mit Schadstoffen, die im zeitlichen Fortgang im Substrat akkumulieren können. Gerade deshalb bietet sich das aus den zuvor durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ausgewählte und bewährte Pflanzenspektrum an (siehe Kapitel 1.3). Hierbei handelt es sich um die zu den typischen Helophyten gehörenden Arten *Phalaris arundinacea* (Rohrglanzgras), *Iris pseudacorus* (Gelbe Schwertlilie) und *Lythrum salicaria* (Blutweiderich). Als Bewohner der Feuchtwiesenstandorte vertragen sie anhaltende Staunässe, können aber auch, wenn notwendig, über längere Zeit trockene Verhältnisse aushalten. Zudem haben sie sich als tolerant und robust gegenüber Schadstoffen wie PAK, MKW u.v.a. erwiesen. In ihrem Beitrag zur Reinigungsleistung erwiesen sie sich gegenüber konventionellem Schilf (*Phragmites australis*) als überlegen [DH11]. Außerdem erfolgt ihre Mykorrhizierung nach unkomplizierter Beimpfung schnell und umfassend (Mykorrhiza wird im nachfolgenden Kapitel erläutert). Für das hier angestrebte Filterverfahren soll die Vegetation verschiedene Aufgaben erfüllen. In erster Linie sollen die Pflanzen über Abgabe verschiedener Wurzelexsudate (das können bis zu 40 % der Photosyntheseprodukte sein) an die die Wurzeln unmittelbar umgebende Rhizosphäre die sich dort aufhaltenden Bodenbakterien in ihrer Aktivität stimulieren. Die vielfältigen Rhizosphärenbakterien nutzen entsprechende Exsudate als Substrat und bauen dabei co-metabolisch Schadstoffe ab [YS01], [JL01], [Dob03] u.v.a..

Die Pflanzen fördern den biologischen Schadstoffabbau also maßgeblich. Für dieses Vorhaben eignen sich besonders die zur Anwendung kommenden Pflanzenspezies, da sie sich durch eine erhebliche Biomasseausbildung mit besonders starkem Feinwurzelwachstum auszeichnen [DH11]. So wird zügig eine durchgreifende Durchwurzelung und mikrobielle Aktivität im Filterkörper erreicht. Neben ihren günstigen Einflüssen auf den Schadstoffabbau kommen den Pflanzen weitere Aufgaben zu. Mit ihrer regen Wurzeltätigkeit werden Verschlammungen und Verkrustungen verhindert, der Filter somit dauerhaft vor Kolmation bewahrt. Über das ausgeprägte Rhizomsystem der Pflanzen wird vermehrt Luft aus der Atmosphäre über die Pflanzen in das Substrat für aerobe Abbauvorgänge eingetragen. Sie beschatten die Filteroberfläche und sorgen somit für ein konstanteres Kleinklima zum Vorteil der Bodenorganismen. Zudem besitzt die sich bildende Streuschicht isolierende Funktion. Es ist angedacht, die absterbende oberirdische Vegetation im späteren Regelbetrieb im Herbst nicht durch Mahd zu entfernen, sondern auf dem Filter zu belassen. Die sich dadurch ständig

neubildende, der Filteroberfläche oben aufliegende Streu-Humusschicht führt zur wiederholten Ausbildung neuer sekundärer Filterräume für die Sorption und den Abbau der eingetragenen Schadstoffe [Mei10].

Prinzipiell ist auch eine Verminderung der Schadstoffe durch Aufnahme in die Pflanzen möglich. Allerdings wird diese Strategie in dem vorgesehenen Reinigungsverfahren primär nicht verfolgt. Aufnahmepotenzial sowie Aufnahme- und Metabolisierungsmechanismen der Pflanzen werden noch im Diskussionsteil des Berichtes thematisiert. Im vorgesehenen Anschlussprojekt (Phase II) sollen Pflanzenproben dann in qualitativer Hinsicht auf ihr Anreicherungsverhalten gegenüber Arzneimittelrückständen untersucht werden.

### **Speziell selektierte Mykorrhizapilze**

Schätzungsweise 90% aller Gefäßpflanzen bilden eine Mykorrhiza [SR97]. Als Ernährungssymbiose zwischen Pflanzen und Pilzen ist sie somit von herausragender Bedeutung. Durch den Mykorrhizapilz wird die Pflanze gewöhnlich deutlich besser mit Wasser und darin gelösten Nährstoffen versorgt. Ermöglicht wird dies dem Pilz durch sein sehr engmaschiges und weitläufiges Hyphengeflecht im Boden. Mit einer Größenordnung zwischen 2-15 µm Durchmesser ist es Hyphen von Mykorrhizapilzen möglich, auch in Bodenporen einzuwachsen, welche für die im Durchmesser größeren Wurzeln und Wurzelhaare unerreichbar bleiben [OS92]. So können zusätzlich auch die in den Poren vorkommenden Nährstoffe aufgenommen und genutzt werden. Die Aufnahme und Umsetzung von Stoffen durch die Pflanzen wird also maßgeblich durch den Pilzpartner beeinflusst. Die Symbiose (Tabelle 1) verbessert die Vitalität der Pflanzen und macht sie weniger anfällig gegen Stress. Zudem schützen die Pilzpartner die Wirtspflanzen vor pathogenen Organismen. Mykorrhizierte bzw. vitalere Pflanzen können aufgrund der besseren Versorgung außerdem vermehrt Assimilate und andere Kohlenstoffverbindungen über die Wurzeln in den Boden abgeben, wodurch sich eine artenreiche mikrobielle Lebensgemeinschaft mit vielfältigen Abbauleistungen gegenüber zahlreichen Organika im Rhizosphärenraum ansiedeln kann [GF99], [JL01], [Dob03].

Viele Pilze sind auch selbst dazu in der Lage, durch die Abgabe oxidierender Enzyme (Laccasen, Mangan-Peroxidasen, Ligninperoxidasen) Xenobiotika im Boden anzugreifen. Diese extrazellulären Enzymsysteme **wirken verhältnismäßig unspezifisch** und können daher oxidative Angriffe an zahlreichen Schadstoffen katalysieren [SF97],[MC00],[Dob03]. Dazu zählen auch Arzneiwirkstoffe. Für Carbamazepin, Diclofenac, Ethinylestradiol, Ibuprofen, Chlorfibrinsäure und weitere Wirkstoffe konnten in Laborversuchen z. T. erhebliche Abbauraten nachgewiesen werden. Für Diclofenac wurde eine Abbauleistung zwischen 70 – 90 % erreicht, für Carbamazepin betrug der Rückgang immerhin noch 30 – 40 % [SN03],[UC09],[HN10a] und [HN10b].

Die wesentlichen Funktionen des Mykorrhizaeinsatzes im Forschungsvorhaben beruhen also auf einer Förderung der eingesetzten Vegetation von Seiten des Pilzes, was indirekt über vitalere Pflanzen zu verstärkten Rhizosphärenaktivitäten führt, sowie einer direkten Einflussnahme auf den Schadstoffabbau mittels oxidativ wirksamer Enzyme. Hierbei soll auf ein speziell selektiertes Artenspektrum von Mykorrhizapilzen zurückgegriffen werden, welches sich bereits in den zuvor durchgeführten Bodenfilterprojekten bestens bewährt hat und Bedingungen, wie sie auf Filtern vorherrschen, gut aushält (u. a. Toleranzverhalten gegenüber akkumulierenden Schadstoffen).

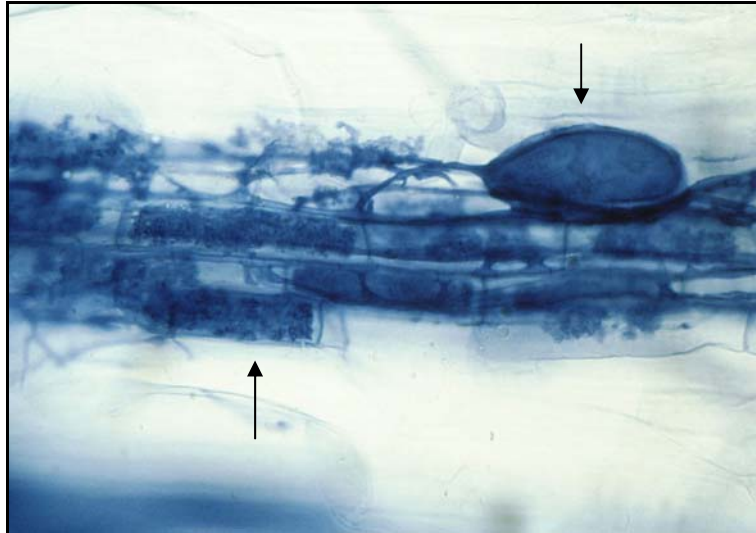


Abbildung 1: Ausschnitt aus einer mykorrhizierten Feinwurzel von *Lythrum salicaria* mit Arbuskeln (korallenförmige Ausbildungen, unterer Pfeil und einem Vesikel (terminal vergrößert, oberer Pfeil) als typische Mykorrhizastrukturen, Lichtmikroskop 250x.

### 1.6 Auswahl des Wirkungsspektrums

Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die Arzneiwirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol sowie auf verschiedene relevante Metaboliten dieser Wirkstoffe. Alle fünf ausgewählten Arzneistoffe wurden aufgrund ihres Umweltverhaltens (Persistenz, Mobilität) und Umweltvorkommens (Verbreitung) in einer detaillierten Bewertung des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen als umweltrelevant eingestuft [LANUV07]. Die Einstufung zur Umweltrelevanz galt als gewichtiges Auswahlkriterium bei der Festlegung des Untersuchungsspektrums für dieses Forschungsvorhaben.

Umfassende Erhebungen zu Verbrauchsmengen der in Deutschland in der Humanmedizin eingesetzten Arzneiwirkstoffe beruhen im Wesentlichen auf Verkaufszahlen der Firma Intercontinental Marketing Services Health AG [IHAG02] und auf Angaben des Wissenschaftlichen Instituts der AOK [HK03], basierend auf Verschreibungen. Zudem sind seit 2011 Verbrauchsmengen für zahlreiche Wirkstoffgruppen und anteilig für Arzneistoffe für die Jahre 2002 und 2006 bis 2009 veröffentlicht. Auch diese Daten stammen von der IMS HEALTH AG und wurden im Rahmen einer vom UBA in Auftrag gegebenen und vom IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH durchgeführten Studie publiziert [UBA11].

#### Carbamazepin

Es gehört zur Gruppe der Antiepileptika, wird aber auch zur Stimmungsaufhellung eingesetzt. Im Jahr 2001 betrug die Verkaufsmenge nahezu 88 t [IHAG02], zitiert in [LANUV07] sowie [HK03], zitiert in [Sal07]. Carbamazepin ist in der Umwelt inzwischen ubiquitär. Die Wasserlöslichkeit beträgt 205 mg/l. Es wird regelmäßig mit Werten über 1  $\mu$ l/l in Abwässern und Kläranlagen nachgewiesen [LANUV07]. Carbamazepin hat eine gute Mobilität und gilt als persistent und schwer biologisch angreifbar. Neuere Untersuchungen belegen jedoch einen mikrobiellen Abbau unter Einwirkung oxidativ wirksamer extrazellulärer Enzymsystemen von Pilzen [UC09], [HN10a], weshalb es gerade auch für das angewendete Versuchsverfahren unter Beteiligung von Mykorrhizapilzen interessant ist. Der Wirkstoff wird überwiegend in metabolisierter Form ausgeschieden. Als 1. Metabolit ist pharmakologisch aktives Carbamazepin-10,11-epoxid zu nennen, welches anschließend im Wesentlichen durch Hydrolyse zum pharmakologisch inaktiven trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin umgesetzt wird [LANUV07].

### **Sulfamethoxazol**

Sulfamethoxazol ist ein Antibiotika aus der Gruppe der Sulfonamide. Die Jahresverkaufsmenge betrug 2009 ca. 35 t (Daten IMS HEALTH AG 2009), zitiert in [UBA11]. Es ist inzwischen als ubiquitär zu betrachten und wird regelmäßig in Konzentrationen von über 1 µg/l in Abwässern und Kläranlagenabläufen nachgewiesen. Auch für Oberflächengewässer gibt es zahlreiche Nachweise [LANUV07]. Der Wirkstoff wird zum überwiegenden Teil in metabolisierter Form als bakteriostatisch nicht wirksame Acetylderivate ausgeschieden. In unveränderter Form werden 15 - 30 % wieder ausgeschieden [OK04],[Sch04] zitiert in [LANUV07]). Die Wasserlöslichkeit von Sulfamethoxazol beträgt 610 mg/l.

### **Ciprofloxacin**

Ciprofloxacin ist ein Antibiotikum aus der Gruppe der Fluorchinolone mit breitem Anwendungsspektrum. Im Jahr 2009 wurden ca. 33 t des Wirkstoffs verkauft (Daten IMS HEALTH AG 2009), zitiert in [UBA11]. Es wurde in Kläranlagenabläufen mit Konzentrationen zwischen 0,01 – 0,1 µg/l nachgewiesen. Auch in Oberflächengewässern findet es sich [LANUV07]. Etwa 70 % der verabreichten Einzeldosis werden unverändert aus dem Körper wieder ausgeschieden. Von den Metaboliten zeigt das Formylciprofloxacin die höchste antibakterielle Aktivität (HELVEPHARM AG 2004). Ciprofloxacin ist trotz breiter Anwendung bisher wenig untersucht. Es soll nach Gartister et al. 1999, (zitiert in [LANUV07]) eine schlechte Abbaubarkeit besitzen.

### **Diclofenac**

Diclofenac wird als Schmerzmittel und in der Therapie rheumatischer Erkrankungen eingesetzt, gehört damit sowohl zu den Analgetika als auch zu den Antirheumatika. Aufgrund der breiten Anwendungsmöglichkeiten weist es einen jährlichen hohen Verbrauch in Deutschland auf. Dieser lag im Jahr 2001 bei etwa 86 t [IHAG02], zitiert in [LANUV07]. Auch für 2009 wird ein vergleichbar hoher Verbrauch angegeben [UBA11]. Die Wasserlöslichkeit beträgt 10,8 mg/l. Der Wirkstoff wird regelmäßig in Konzentrationen von über 1 µg/l in Abwässern und Klärwerken nachgewiesen. In Oberflächengewässern hingegen liegen die Werte meist deutlich unter 1 µg/l [LANUV07]. Diclofenac wird im Wasser biologisch kaum abgebaut. Jüngere Untersuchungen belegen aber einen Abbau durch oxidativ wirksame Enzyme von Pilzen [HN2010b]. Die Substanz ist lipophil und sorbiert vergleichsweise leicht am Sediment, macht sie also auch für die Bindung an Filtersubstraten interessant. Diclofenac wird in der Leber nahezu vollständig hydroxyliert und anschließend konjugiert (Glucuronid- und Sulfatkonjugate). Nur etwa 1 % der verabreichten Dosis bleibt unverändert. Die Metaboliten gelten als wenig bis nicht pharmakologisch aktiv [HAG05], zitiert in [LANUV07].

### **17- $\alpha$ -Ethinylestradiol**

Das synthetisch hergestellte 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol wird hauptsächlich zur Empfängnisverhütung oder zur Therapie von Wechseljahrsbeschwerden eingesetzt. Die Verkaufsmenge in Deutschland lag 2001 bei 47,5 kg [IHAG02], zitiert in [LANUV07]. Es wird nach Einnahme primär durch aromatische Hydroxylierung metabolisiert. Es gibt für 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol zahlreiche Nachweise aus Kläranlagenabläufen, die jedoch selten den ng/l-Bereich überschreiten. Auch im Grund- und Trinkwasser wurde es gefunden. Zum Abbauverhalten im Wasser sind die Angaben widersprüchlich. In Böden soll es in kurzer Zeit mikrobiologisch abgebaut werden [CT01]. Eine Reihe von Untersuchungsergebnissen sprechen dafür, dass bereits geringe Konzentrationen von Hormonen in Gewässern zu einer Störung des endokrinen Systems von Wasserorganismen führen können [LANUV07]. So beeinträchtigen bereits Konzentrationen ab 0,32 ng/l die Fruchtbarkeit bei Dickkopf-Elritzen und führen zu verschobenen Geschlechtsverhältnissen [PB05]. Sicher scheint außerdem zu sein, dass sich die endokrine Wirkung mehrerer Stoffe summieren kann. So besitzen auch zahlreiche inzwischen weit verbreitete Industriechemikalien (z.B. Bisphenol A, Nonylphenole) endokrine Wirkung.

### 1.7 Kläranlage Sulingen als Standort der Testfilter

Der Standort der Lysimeterversuchsanlage befindet sich auf dem Gelände der Kläranlage Sulingen. Die Kläranlage Sulingen liegt im Süden der Stadt Sulingen in der Nähe der B 214 und dem Fluss Sule, der auch als Vorfluter dient. Die 1991 erbaute Anlage hat eine Ausbaugröße von 21.000 EW, der derzeitige Anschlusswert liegt bei ca. 13500 EW. Der tägliche Zufluss an Abwasser beträgt etwa 2000 m<sup>3</sup>.

Die Kläranlage Sulingen besteht aus einer mechanischen und biologischen Reinigungsstufe. Die mechanische Reinigungsstufe umfasst eine Rechenanlage und einen Sand- und Fettfang. Im Vorklärbecken mit einem Gesamtvolumen von 345 m<sup>3</sup> werden größere Partikel vom Wasser abgetrennt und über einen Schieber geräumt. Anschließend werden unter anaeroben Verhältnissen Phosphate biologisch aus dem Abwasser entfernt (Kaskadenanlage mit 5 Becken mit je 138 m<sup>3</sup> Volumen). Hierbei beträgt der Wirkungsgrad etwa 75%. Verbleibende Phosphate werden nachfolgend von zugefügter eisenhaltiger Säure ausgeflockt (Schlammflocken). Im Belebungsverfahren erfolgt die Denitrifikation in mehreren Becken, welche über einen Verteiler gespeist werden. Das Nachklärbecken hat ein Nutzvolumen von knapp 3000 m<sup>3</sup>. Der dort entzogene Rücklaufschlamm wird in die Verfahrensstrecke zurückgeführt, der Überschussschlamm wird in die Schlammbehandlung (Zentrifuge) gefördert. Über einen Schönungsteich mit einem Volumen von 1770 m<sup>3</sup> gelangt das geklärte Wasser über den Ablauf in die Sule.

Zum Einzugsgebiet der Kläranlage Sulingen gehören auch ein Krankenhaus mit 133 Betten und verschiedene Pflegeeinrichtungen für Senioren. Im Rahmen projektvorbereitender Untersuchungen konnten im Klärwerksablauf die in Tabelle 1 aufgeführten Arzneimittelkonzentrationen ermittelt werden.

Zur örtlichen Industrie gehören u. a. Betriebe des Stahl- und Industriebauwerksbaus und der Galvanisierungstechnik.

Tabelle 1: ermittelte Arzneimittelkonzentrationen im Klärwerksablauf während der Projektvorbereitung

Wirkstoff	Ermittelte Konz. in µg x l <sup>-1</sup>
Carbamazepin	2,5
Diclofenac	8,5
Sulfamethoxazol	0,73
Ciprofloxacin	0,48
17-α-Ethinylestradiol	0,00045

## 2. Material und Methoden

In der Einleitung wurde das untersuchte Arzneiwirkstoffspektrum bereits ausführlich beschrieben. Zur besseren Übersicht sind alle Arzneiwirkstoffe sowie die mit in die Untersuchungen einbezogenen relevanten Metaboliten nachfolgend noch einmal aufgeführt. Begleitend hierzu wurden routinemäßig verschiedene gewässeranalytische Standardparameter untersucht, die ebenfalls tabellarisch mit aufgeführt sind.

Ein Teil der Proben wurde parallel im Labor des Projektpartners Institut Dr. Nowak (Ottersberg) untersucht.

Tabelle 2: Untersuchte Arzneiwirkstoffe und Metaboliten sowie ausgewählte gewässertypische Standardparameter

untersuchte Parameter	Analyten
Arzneiwirkstoffe und Metaboliten	<p><b>Carbamazepin</b> Carbamazepin-10,11-epoxid trans-10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin</p> <p><b>Sulfamethoxazol</b> N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol</p> <p><b>Ciprofloxacin</b></p> <p><b>Diclofenac</b> 4'-hydroxy-Diclofenac 5-hydroxy-Diclofenac</p> <p><b>17-<math>\alpha</math>-Ethinylestradiol</b></p>
Zehr- und Nährstoffe	<p>BSB<sub>5</sub>, CSB, TOC</p> <p>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>ges.</sub></p> <p>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P<sub>ges.</sub></p>
Elektrolyte	elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert
Ungelöste Schweb- und Sinkstoffe	AfS
Keime	KbE
Sonstiges	Sauerstoffgehalt, Temperatur

## 2.1 Material

### 2.1.1 Chemikalien

Chemikalien (allgemein)

Agar (Fluka), Caseinhydrolysat (Fluka), di-Kaliumhydrogenphosphat (Riedel-deHaen), Eichlösungen (pH-Wert 4, 7 und 9) Essigsäure p a (Fluka), Ethanol absolut (Sigma-Aldrich), Glukose (Acros), Hefeextrakt (Merck, Darmstadt), Kaliumchlorid (Merck, Darmstadt), Kaliumhydroxid (Roth, Karlsruhe), Magnesiumsulfat (Aldrich), Natriumpyruvat (Serva), Proteoseextrakt (Fluka), Stärke (Merck, Darmstadt), Tinte blau (Parker)

Analytische Standards

Carbamazepin [298-46-4], Carbamazepin-10,11-epoxid [36507-30-9], Diclofenac [15307-86-5], Ciprofloxacin [85721-33-1] wurden von Sigma-Aldrich geliefert. rac trans-10,11-Dihydro-10,11-dihydroxy Carbamazepin [35079-97-1] und 5-hydroxy-Diclofenac [69002-84-2] lieferte TRC, Canada, über LGC, Wesel. Sulfamethoxazol [723-46-6] und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol [57-63-6] wurden von Fluka und 4'-hydroxy-Diclofenac [64118-84-9] von Riedel bezogen.

N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol [21312-10-7] sowie die deuterierten Standards Carbamazepin-d<sub>10</sub> (rings-d<sub>10</sub>) [132183-78-9], Ciprofloxacin D8 [1216659-54-9], Diclofenac D4 acid (phenyl D4) [15307-86-5], 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol-2,4,16,16-d<sub>4</sub> [350820-06-3], Sulfamethoxazol D4 [1020719-86-1] wurden von CDN Isotopes, Canada, über Dr. Ehrenstorfer, Augsburg, geliefert.

Als Interne Standards IS wurden Anthracen [120-12-7] und Pyren [129-00-0] (beides von Sigma-Aldrich) eingesetzt.

CIP wurde in Wasser (VWR, HPLC-grade, 0,1% HCl), alle weiteren Standardsubstanzen in Acetonitril bzw. Methanol (alles VWR, HPLC-grade) gelöst. Die Konzentrationen betrug jeweils 1 mg/ml, für CIP-d8 und DIC-d4 betrug sie 10  $\mu$ g/ml und für 5-hydroxy-DIC 0,2 mg/ml. Die Konzentration der Spiking-Solution betrug 50 mg/l each als auch der IS Anthracen und Pyren betrug 50 mg/l. Zur Kontrolle wurde 1 Liter Leitungswasser (pH 2) mit 1 ml der Spiking-Solution (C = 50  $\mu$ g/l each) incl. der IS Anthracen und Pyren versetzt. Dies ergab eine Endkonzentration von 50  $\mu$ g/l in den zu untersuchenden Proben.

Derivatisierung MSTFA (REF 701270.110), BSTFA (SILYL-991 REF 701490.150), TMCS (REF 701280.201) alle von Macherey & Nagel, Pyridin [110-86-1] von Acros Organics.

### 2.1.2 Labor- und Freilandmaterial (allg. Untersuchungen u. Best. Standardparameter)

Autoklav (SANOclav), Analysenwaagen (Kern 440-53, Sartorius BP 211D und 1205 MP), Bechergläser, Braunglasflaschen (1000 ml), Brutschrank (Memmert Typ U 10, Schwabach), Büchnertrichter, Bunsenbrenner, Drigalskispatel, Eppendorfpipetten, Erlenmeyerkolben, Exsikkatoren, Glasfaserfilter GF 6 (Hahnemuehle, Dassel), Handschuhe, IBC-Container 1000 l Nettovolumen aus PE-HD (NCG-Buchtenkirchen, Bremerhaven), Klebeband (Tesa), Kugelhähne, Kunststoffwannen (25 l), Magnetrührer (IKA, RCT-Basic), Messkolben, Messzylinder, Multi 350i Set (WTW Weilheim (Messgerät für pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit), Parafilm, Petrischalen, pH-Meter (Knick, 761), Photometer CADAS 200 (Hach Lange), Pinzetten, Pipetten, Ringinfiltrometer, Rohr PE HD DN 50, Rohr KG DN 100, Rohr HT DN 110, Rüttler TOC-X5 (Hach Lange), Scheren, Schlauchmaterial, Siebe, Spatel, Stativmaterial, Staubmaske, Stereolupe (Zeiss, Jena), Stereomikroskop (Zeiss, Jena), Stoppuhr, Tauchmotorpumpe AMA-Drainer 301 (KSB Frankenthal), Thermostat HT 200S (Hach Lange), Trichter (Glas und Kunststoff), Trockenschrank (WTC Binder), Vakuumflasche (1000 ml), Wasserkanister (25 l), Wasserstrahlpumpe



## 2.2 Methoden

### 2.2.1 Wasseruntersuchungen

#### 2.2.1.1 Arzneiwirkstoffe und Metaboliten

Geräte zur Probenvorbereitung und Extraktion

Analysenwaagen (Kern 870), Bechergläser, Bördelzangen (Kleinfeld), Einmalspritzen 2 ml mit Sterican Einmal-Kanülen Gr. 1 (beides Braun), Eppendorfpipetten, Erlenmeyerkolben, Multi Blok Heater (Lab Line), Magnetrührer (IKA), Filtration: Blaubandfilter Grade 391, Durchmesser 55 mm (No. FT-3-104-055, Sartorius), Membranfilter RC, 0,2 µm, 50 mm (No. 18407-50-N, Sartorius), Membranfilter PTFE, 0,45 µm, 13 mm (No. JHWPO1300, No. 7, Sartorius), Messkolben, Messzylinder, Pinzetten, Pipetten, Probenvials (1,5 ml, 20 ml, 30 ml) Rollrand mit passenden Alu-Bördelkappen, Reagenzglasschüttler Reax Top (Heidolph), Rotationsverdampfer VV2011 mit Heizbad OB2001 (beides Heidolph) und Membranpumpe (Vacuubrand), Schere, Schlauchmaterial, Spatel, SPE Kartuschen Oasis HLB, 6cc/ 500 mg (No. 186000115, Waters), Stativmaterial, Thermometer bis 250 °C, Trichter (Glas und Kunststoff), Trockenschrank (WTC Binder), Ultraschallbad Sonorex super RK 106 (Brandelin), Vakuumfiltrationsgerät mit Klemme und Aufsatz, 1l (No. 5604076, Sartorius), Visiprep DL, 12-port (No. 57044, Sartorius) mit 10 l Auffanggefäß und Membranpumpe (Vacuubrand)

#### A) HPLC-Untersuchung der Abwasserproben auf die Parameter Ciprofloxacin, Sulfamethoxazol und N-4-Acetyl-Sulfamethoxazol [pH 7]

Probenvorbereitungsvariante I [trifft dann zu, wenn starke Matrixstörungen zu erwarten sind]  
Die Wasserproben wurden zunächst durch eine Papierfiltration Blaubandfilter Grade 391 von groben Verunreinigungen und durch eine Membranfiltration Membranfilter RC, 0,2 µm von feinsten Verunreinigungen befreit. Diese Prozedur verhinderte die Verstopfung der SPE-Kartuschen.

Die Aufkonzentrierung erfolgte über SPE Kartuschen (Oasis HLB, Waters). Diese wurden vorab mit 3 ml MeOH, 2 x 3 ml ACN:MeOH (v:v) und 5 ml Wasser:MeOH (95:5) konditioniert. Anschließend wurden die SPE mit 1000 ml Probe in der Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min beaufschlagt. Gewaschen wurden die SPE mit 5 ml Wasser:MeOH (95:5) und 30 min getrocknet. Die Elution erfolgte mit 2x3 ml MeOH:ACN (v:v). Die gewonnenen Extrakte wurden unter einem N<sub>2</sub>-Strom oder über Nacht bei 50 °C vorsichtig eingeeengt. Der Rückstand wurde in 500 µl MeOH aufgenommen und via HPLC-DAD vermessen [BS09], [FM10], [GB11], [RC11], [EPA1694].

#### HPLC-Methode I:

Gerät: HP 1100 series HPLC System mit Autosampler und HP 1100 DAD-Detektor  
Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm  
Thermostat: 30 °C  
Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade)  
Gradient: 0-12 min A) 20 %;  
12,01-25 min A) 95%;  
25,01-30 min A) 95%;  
30,01-33 min A) 20 %  
Injekt.-Vol.: 10 µl  
Fluss: 0,3 ml/min  
DAD: 230, 254, 280 nm

Tabelle 3: Probenvorbereitung Variante I

SPE-Recovery I	CIP	SMX	Ace-SMX	IS Anthracen
Leitungswasser	82,5 %	90 %	89,2 %	93 %
Abwasser	57,3 %	63,4 %	65,2 %	84 %
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02

Die SPE-Recoveries beziehen sich auf die Konzentration der Standard-Analyten von 50 µg/l. Die Güte der jeweiligen SPE-Extraktion der Abwasserproben wurde durch das Anthracen-Recovery überprüft. Bei einem Recovery unter 75 % wurde die jeweilige Probe nicht mehr zur Auswertung herangezogen.

## B) HPLC-Untersuchung der Abwasserproben auf die Parameter Carbamazepin, Diclofenac und ausgesuchte Metabolite sowie 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol [pH 2]

Probenvorbereitungsvariante II [trifft dann zu, wenn starke Matrixstörungen zu erwarten sind]  
Die Wasserproben wurden durch Zugabe von 2 ml HCl conc. auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Anschließend wurden durch eine Papierfiltration Blaubandfilter Grade 391 zunächst grobe Verunreinigungen und durch eine Membranfiltration Membranfilter RC, 0,2 µm feinste Verunreinigungen entfernt.

Die Aufkonzentrierung erfolgte über SPE Kartuschen (Oasis HLB, Waters). Diese wurden vorab mit 3 ml Ethylacetat, 3 ml MeOH und 3 ml Wasser (pH 2) sauer konditioniert. Anschließend wurden die SPE mit 1000 ml Probe in der Fließgeschwindigkeit von 3 ml/min beaufschlagt. Gewaschen wurden die SPE mit 6 ml Wasser:MeOH (95:5) und 30 min getrocknet. Die Elution erfolgte mit 6 ml MeOH. Die gewonnenen Extrakte wurden unter einem N<sub>2</sub>-Strom oder über Nacht bei 50 °C vorsichtig eingeengt. Der Rückstand wurde in 500 µl MeOH aufgenommen und ein Aliquot von 100 µl via HPLC-DAD vermessen [DIN EN1528], [LT11], [WZ10], [ZM09], [PL08].

### HPLC-Methode II:

Gerät: HP 1100 series HPLC System mit Autosampler mit HP 1100 DAD-Detektor  
Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm  
Thermostat: 30 °C  
Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade), 0,2 % CH<sub>3</sub>COOH, pH 2,3  
Gradient: 0-12 min A) 20 %;  
12,01-25 min A) 98%;  
25,01-38 min A) 98%;  
38,01-40 min A) 20 %;  
Injekt.-Vol.: 10 µl  
Fluss: 0,3 ml/min  
DAD: 230, 254, 280 nm

Tabelle 4: Probenvorbereitung Variante II

SPE-Recovery II	CBZ	Epo-CBZ	Dihy-CBZ	DIC	4'-DIC	5-DIC	EE2	IS Anthra.
Leitungswasser	103 %	71 %	74 %	92 %	91 %	88 %	92 %	98 %
Abwasser	96 %	51 %	54 %	76 %	55 %	57 %	84 %	89 %
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02

Die SPE-Recoveries beziehen sich auf die Konzentration der Standard-Analyten von 50 µg/l. Die Güte der jeweiligen SPE-Extraktion der Abwasserproben wurde durch das Anthracen-Recovery überprüft. Bei einem Recovery unter 80 % wurde die jeweilige Probe nicht mehr zur Auswertung herangezogen.

Um Matrixeffekten weitestgehend vorzubeugen und die Reproduzierbarkeit der Messreihen zu gewährleisten, war es unerlässlich, nach jeder Messung einen Waschschrift vorzunehmen. Hierzu wurde zusätzlich 20 µl saures MeOH injiziert.

### HPLC-Methode III: Column-Washing

Gerät: HP 1100 series HPLC System mit Autosampler mit HP 1100 DAD-Detektor  
 Säule: Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C8, 4,6 x 150mm, 5 µm  
 Thermostat: 30 °C  
 Eluent: A) Acetonitril B) Wasser (HPLC Grade), 0,2 % CH<sub>3</sub>COOH, pH 2,3  
 Gradient: 0-12 min A) 98 %;  
 12,01-20 min A) 20%;  
 Injekt.-Vol.: 20 µl MeOH pH 2,3  
 Fluss: 0,3 ml/min  
 DAD: 230, 254, 280 nm

### C) GC-Untersuchung der Abwasserproben auf die Parameter Carbamazepin, Diclofenac und 17-α-Ethinylestradiol [pH 2]

Die unter B) verwendete Analysemethode ließ eine verlässliche Bestimmung der Hormonkonzentration im Ultraspurenbereich nicht zu. Daher wurde der verbleibende Extrakt (400 µl in MeOH) aus der Probenvorbereitungsvariante II wie folgt umgesetzt:

Probenvorbereitungsvariante III Derivatisierung: Die 400 µl MeOH-Rückstände aus der Probenvorbereitungsvariante II wurden mit jeweils 50 µl Pyridin (H<sub>2</sub>O-frei über KOH) und 50 µl eines Gemisches aus 99% BSTFA und 1% TMCS versetzt und fest verschlossen. Die Umsetzung erfolgte innerhalb von 30 min bei 120 °C. Jeweils 1 µl der Extrakte wurde via GC-MS vermessen.

Der RRF ist ein Qualitätsmaß für die Güte der Umsetzung. Ein Wert von 1 oder besser zeigt die Vollständigkeit der Derivatisierung an. CIP, SMX sowie die Metabolite des CBZ und DIC konnten mit den beschriebenen Derivatisierungsvarianten nicht erfolgreich umgesetzt werden [KS11], [CK11], [CK12], [MK10].

### GC-MS-Methode:

Gerät: HP 6890N GC System mit einem massenselektiven Detektor HP 5973 (Agilent, Waldbronn)  
 Säule: FS Supreme-5-ms-CB-1, 30 m, Innendurchmesser 0,25; Schichtdicke 1,5 µm  
 Trägergas: Helium 5.0 mit konstantem Fluss von 8 ml/min  
 Inj.Vol.: 1 µl splitless  
 Inj.-Temp: 300 °C  
 Transferline: 300 °C  
 Ofen: Start 150 °C, Halt 3 min; End 350 °C, Ramp 10, Halt 18 min  
 MSD: Electron Impact Ionisation (EI) 70 eV, Quelle 230 °C, Quadrupol 150 °C, Full Scan 50-600 amu

Tabelle 5: Probenvorbereitung Variante III

RRF ( $A_S \times C_{IS} / A_{IS} \times C_S$ )	CBZ-tms**	DIC-tms*	EE2-ditms*	CIP-tms	SMX-tms
CAS	999408-57-3	999437-42-7	28426-35-9		
m/z	193, 293	214, 242, 367	425, 440, 285		
Retentionszeit [in min]	10.69	10.76	14.14		
mit BSTFA + 1 % TMCS	1,04	0,98	3,0	Keine Umsetzung	Keine Umsetzung
mit MSTFA + 1 % TMCS	0,93	1,02	2,8	Keine Umsetzung	Keine Umsetzung
Bestimmungsgrenze [in µg/l]	<0,05	<0,05	<0,002		

\* die Silylierung ist extrem hydrolyseanfällig und die Messung sollte unmittelbar nach der Umsetzung erfolgen. \*\* Hydrolyse führt beim CBZ zur Abspaltung der Carboxamidgruppe. Übrig bleibt Iminostilben (m/z 193, RT 9.47 min [256-96-2]), das nicht zur Auswertung herangezogen wurde.

Die Identifizierung der Analyten erfolgte über die Retentionszeit und das Masse zu Ladungsverhältnis m/z im SI-Mode. Die Quantifizierung erfolgte über die Verrechnung der relativen Signalfächen der silylierten Analyten zum IS Pyren (C = 50 µg/l), der von der Umsetzung unbeeinflusst ist und eine Wiederfindung von 100 % aufwies.

Alle Massenspektren wurden mit der NIST-Spektrenbibliothek (8th NIST Edition MS Library, 2008 für ChemStation von Agilent) verglichen und wiesen eine „Match Quality“ (Hinweis auf die Güte der Übereinstimmung zwischen MS der Probe mit den in der Bibliothek hinterlegten Spektren der reinen Substanzen) von mindestens 95 % auf.

### 2.2.1.2 Abwasserparameter

Küvettentests (Fa. Hach Lange Berlin)

Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	LCK 304	0,02 – 2,5 mg x l <sup>-1</sup>
BSB <sub>5</sub>	LCK 554	0,5 – 12 mg x l <sup>-1</sup>
CSB	LCK 414	5 – 60 mg x l <sup>-1</sup>
Chlorid (Cl <sup>-</sup> )	LCK 311	1 x 1000 mg x l <sup>-1</sup>
N-Gesamt	LCK 138	1 – 16 mg x l <sup>-1</sup>
Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	LCK 339	1 – 60 mg x l <sup>-1</sup>
Phosphat	LCK 349	0,15 – 4,5 mg x l <sup>-1</sup>
TOC	LCK 385	3 – 30 mg x l <sup>-1</sup>

Die Standardparameter pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt und Leitfähigkeit wurden mit dem Messgerät Multi 350i von WTW ermittelt.

### 2.2.1.3 Bestimmung der Koloniebildenden Einheiten (KbE) aus Wasserproben (Gesamtkeimzahl)

Anfertigung einer Verdünnungsreihe des unfiltrierten Wassers (10<sup>-1</sup> – 10<sup>-4</sup>), sterile Ausplattierung auf R2A-Agar. Inkubation bei 28° C für 3 Tage im Brutschrank und anschließende Auswertung der Koloniebildung.

## 2.2.2 Substratuntersuchungen

### 2.2.2.1 Arzneiwirkstoffe und Metaboliten

Nach Auswahl der geeigneten Böden und Substrate wurden Mischproben aus diesen hergestellt, die die Basis für die Dotierungs- und Wiederfindungsversuche zur Methodvalidierung der Arzneimittel aus Boden und Substraten waren.

Probenvorbereitungsvariante IV Feststoffe: 5 g Feststoff wurden homogenisiert (sieben, mahlen) und mit 10 ml Wasser (pH 2/7), 10 ml ACN, Aceton oder Ethylacetat und 5 g Salz versetzt. Eine Kontrolle wurde zusätzlich mit 100 µl Spiking Mix (C = 50 mg/l) versetzt. Die Proben kamen für 30 min in ein Ultraschallbad. Nach dem Absitzen wurde der Überstand durch einen Mikrofilter fein filtriert und anschließend bis zur Trockne eingeeengt.

Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und wie bereits unter Probenvorbereitungsvariante I + II beschrieben über die SPE-Kartuschen aufkonzentriert und gereinigt. Huminstoffe und Feinsande erschweren diese Aufreinigung erheblich. Ggf. wurden die Aufreinigungsschritte wiederholt.

Die Bestimmung von EE2 ergab nach der beschriebenen Silylierungsmethode (Probenvorbereitungsvariante III) keine auswertbaren Ergebnisse.

Parallel wurden zur Bestimmung der Trockensubstanz DIN ISO 11465 jeweils 5 g der Bodenproben ausgewogen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Ofen trocknen.

Tabelle 6: Wiederfindung nach Dotierung auf unbelastetem Sand und Substratgemischen

	Extrakt. bei pH	Sand dotiert	Sand + 15 %	Sand + 30 %	Bestimmungsgrenze
Sollkonz.		10 µg/kg each	10 µg/kg each	10 µg/kg each	
TS %		100 %	100 %	100 %	
<b>Substanz</b>					
CIP	7	5,64 µg/kg	3,66 µg/kg	2,32 µg/kg	2 µg/kg
SMX	7	9,79 µg/kg	9,11 µg/kg	9,06 µg/kg	1 µg/kg
Ace-SMX	7	8,91 µg/kg	7,85 µg/kg	7,51 µg/kg	2 µg/kg
CBZ	2	9,29 µg/kg	8,67 µg/kg	8,39 µg/kg	1 µg/kg
Epo-CBZ	2	6,78 µg/kg	4,93 µg/kg	4,91 µg/kg	2 µg/kg
Dihydro-CBZ	2	7,45 µg/kg	5,34 µg/kg	5,22 µg/kg	2 µg/kg
DIC	2	9,65 µg/kg	8,9 µg/kg	8,88 µg/kg	1 µg/kg
4-DIC	2	8,34 µg/kg	7,22 µg/kg	6,89 µg/kg	2 µg/kg
5-DIC	2	6,02 µg/kg	4,33 µg/kg	4,07 µg/kg	2 µg/kg
EE2	2	Erfolglos!!			

Die hier angewendeten Extraktionsmethoden befinden sich noch in der Entwicklung und stellen noch nicht hinreichend validierte Daten dar. Generell gilt, dass Dotierungsversuche mit idealen Sanden bzw. Sand/Substratgemischen nur unzureichend das reale Adsorptionsverhalten von Wirkstoffen an Bodenpartikeln wiedergeben kann. Deshalb sind die Bestimmungsgrenzen als vorläufig anzusehen und werden entsprechend den neueren Erkenntnissen, sicherlich nach oben hin, angepasst.

Die Extraktion von Hormonen aus Boden erweist sich aber bereits aus Sandboden als ausgesprochen schwierig. Hierzu gibt es nur unzureichend Literatur und es werden noch umfangreiche experimentelle Untersuchungen benötigt [DIN ISO11465], [EPA1694], [BS09], [KS11], [CK11], [CK12], [MK10].

#### 2.2.2.2. Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ -Wert)

1 x Abschätzung des  $k_f$ -Wertes nach Hazen aus der Sieblinie des Einbaumaterials [DIN18123]

1 x in situ-Bestimmung des  $k_f$ -Wertes mit Doppelring-Infiltation [DIN19682-7]

### 2.3 Lysimeterversuche

Zur Identifizierung besonders leistungsfähiger Filtervarianten bezüglich ihres Rückhaltes gegenüber Arzneimittelwirkstoffen wurden Lysimeter mit authentischen Klärwerksabläufen beaufschlagt. Der Versuchszeitraum einschließlich des Aufbaus der Anlage erstreckte sich von März 2012 bis November 2012.

Das Untersuchungsspektrum umfasste sowohl Eluat- und Filtersubstratuntersuchungen als auch Untersuchungen zur Etablierung der Filterbepflanzung sowie der verwendeten Mykorrhizapilze.

#### 2.3.1 Chronologie der Lysimeteruntersuchungen

III/2012	Aufbau der Lysimeter einschließlich Substratbefüllung
IV/2012	Bepflanzung und Beimpfung mit Mykorrhizapilzen
IV – V/2012	Etablierungsphase Substrate / Vegetation / Mykorrhiza
V – XI/2012	Regelbetrieb mit monatlicher Beprobung (Wirkstoffe und Standardparameter)
VII/2012 1	Hochlastbetrieb mit Beprobung
VII/2012	1. Bonitierung der Filtervegetation
VII/2012	Probennahme Substrate
VIII/2012	2. Bonitierung der Filtervegetation
IX/2012	2. Hochlastbetrieb mit Beprobung
X/2012	Ernte und Bestimmung der oberirdischen Biomasse der Filtervegetation
XI/2012	Entnahme von Wurzelproben für die Mykorrhizabestimmung
XI/2012	Probennahme Substrate

### 2.3.2 Technische Ausstattung der Lysimeterterestanlage

Die Lysimeterfreilanduntersuchungen erfolgten auf dem Gelände der kommunalen Kläranlage in Sulingen. Als Lysimeter kamen 5 parallel angeordnete IBC-Container aus PE-HD auf Kunststoffpalette mit Gitterbox aus Stahlrohren zum Einsatz (1,20 x 1,00 x 1,18 m). Die extrusionsgeblasenen quaderförmigen Behälter aus hochmolekularem Polyethylen weisen günstige Eigenschaften auf, da das Material kaum Stoffe absondert. Auch die Adsorption von Organika an den Kunststoffwandungen war vernachlässigbar (Oberfläche der Wandungen beträgt 4 m<sup>2</sup>, die Oberfläche je m<sup>3</sup> Filtersand beträgt 62500 m<sup>2</sup>, [SCS92]).

Die Behälter lagerten mit ihren Paletten auf einem gut befestigten Sanduntergrund. An jedem Lysimeter war mittig, längs verlaufend, in 5 bis 10 cm Höhe über der Filteroberfläche ein Beschickungsrohr (PE HD DN 50) mit unterseitigen Lochbohrungen angebracht.

Das Beschickungssystem der Lysimeteranlage war über einen Verteiler und einem Verbindungsrohr mit einer im Ablaufschacht des Nachklärbeckens fest installierten Tauchmotorpumpe (AMA-Drainer 301) verbunden. Auf der Höhe der Beckensohle der Lysimeter befanden sich frontseitig die Ablaufhähne (ebenfalls PE-HD).

Das aus den Hähnen fließende Wasser konnte über ein ebenfalls frontseitig verlegtes KG-Rohr in den Schönungsteich ablaufen. Die Container wurden umseitig mit gewöhnlicher Silofolie umwickelt (helle Folienseite nach außen gerichtet), um die Seitenwände der Anlage vor direkter Sonneneinstrahlung zu schützen.

### 2.3.3 Beschreibung der verwendeten Lysimetersubstrate

#### Basissubstrat (Filtersand)

Als Basismaterial wurde für die Lysimeterstudien ein kantengerundeter Flusssand aus der Wesergrube Leese/Stolzenau verwendet. Bei einer Körnung von 0 – 2 mm besitzt er ein Porenvolumen von ca. 34%. Der Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ ) beträgt  $8,3 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1}$  (nach Hazen). Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass die (steile) Körnungslinie innerhalb der drei Sandfraktionen (Fein, Mittel und Grob) liegt. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff beträgt < 0,25 M-%.

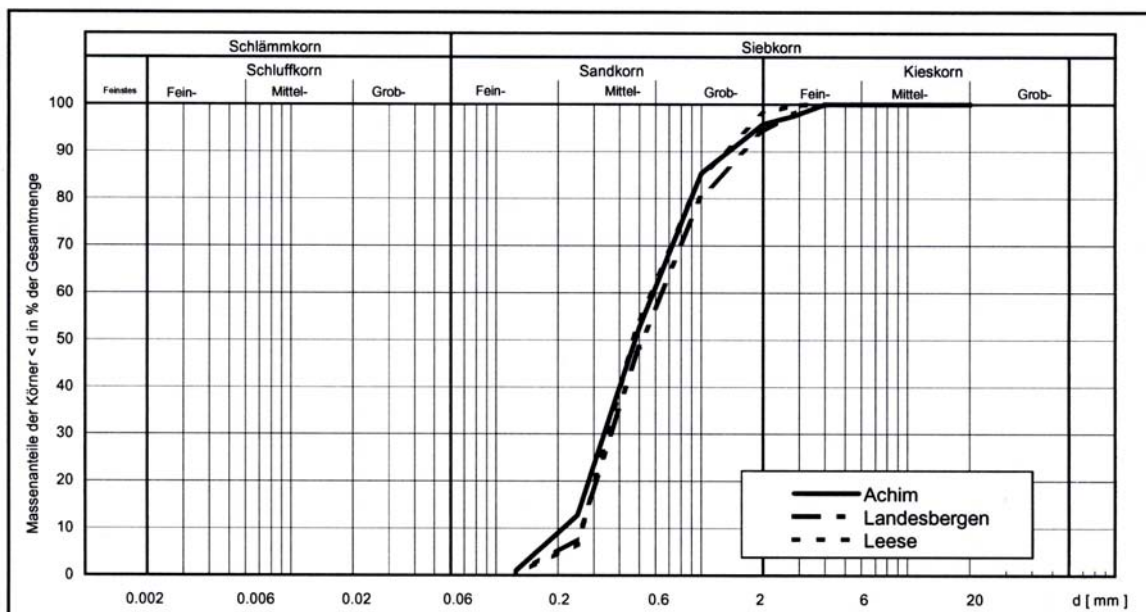


Abbildung 2: Körnungslinien verschiedener Wesersande (0 – 2 mm); verwendet wurde letztendlich der Sand aus der Wesergrube Leese.

## Pflanzenkohle

Ausgangsmaterial der pyrolytisch erzeugten hochporösen Pflanzenkohle ist Holzshredder aus natürlichen und nachhaltig geforsteten Rohstoffen (Bezugsquelle Carbon Terra GmbH, Augsburg). Die Einarbeitung der Pflanzenkohle (Körnung 2 – 10 mm) in die Lysimeter soll eine Steigerung des Wasserspeichervermögens, einen Zuwachs der mikrobiellen Aktivität, eine Erhöhung des Schadstoffrückhaltes und eine verbesserte Durchlüftung im Filterkörper bewirken (Kapitel 1.5). Ihr Mengenanteil in den Filterschichten beträgt 15 bzw. 30 Volumenprozent.

Nachfolgend sind verschiedene Eigenschaften des Materials aufgeführt.

Tabelle 7: Physikalisch-chemische Eigenschaften der eingebauten Pflanzenkohle

spezifische Oberfläche	261 m <sup>2</sup> /g
Verhältnis O/C	0,05
Verhältnis O/H	0,15
pH-Wert	7,8 (CaCl <sub>2</sub> )
Organische Substanz (Glühverlust)	86,9%
Gesamt-N	0,35% TS
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,39% TS



Abbildung 3: hochporöse Pflanzenkohle mit einer Körnung von 2 – 10 mm (gesiebt)

## Silikatkolloid

Silikatkolloid ist ein synthetisches Substrat aus überwiegend wasserlöslichem Na-Silikat (45% SiO<sub>2</sub>, 20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Kommerziell wird es hauptsächlich als Bodenverbesserungsmittel im Garten- und Landschaftsbau eingesetzt. Silikat-Sole bewirken die Bildung einer bodenphysikalisch günstigen, stabilen Krümelstruktur.

Diese Mehrfachwirkungen üben einen starken Wachstumsreiz auf Wurzeln aus. Insbesondere *Phalaris arundinacea* zeigt in Gegenwart von Silikatkolloid im Substrat ein deutlich gesteigertes Pflanzenwachstum [DH07].

Das Silikatkolloid wird als „Agrosil LR“ von der Firma Compo aus Münster vertrieben. Entsprechend den Herstellerangaben wurden den Lysimetern in einer 10 Zentimeter starken Filterschicht jeweils 200 g Silikatkolloid je qm beigemischt.

## Fertigkompost

Der eingesetzte Strukturkompost ist aus 97 % pflanzlichen Abfällen aus der Garten- und Landschaftspflege und 3 % pflanzlichen Abfällen aus dem Handel und Gewerbe zusammengesetzt. Er weist eine mittlere Körnung auf (0 – 20 mm Absiebung) und wird in der Land- und Forstwirtschaft sowie im Gartenbau zur Bodenverbesserung eingesetzt. Die Einarbeitung dieser organischen Substanz in die Lysimeter dient zur Förderung der Durchwurzelung und mikrobiellen Aktivität bzw. des Bodenlebens der oberen Filtermatrix.

Bodenphysikalisch wird der Anteil sorbierender, hydrophober Oberflächenbereiche erhöht. Der Kompost ist frei von keimfähigen Samen und austriebfähigen Pflanzenteilen. Sein Mengenanteil in der Filterschicht (obere 10 cm Sandschicht) beträgt 10 Vol.-%. Weitere Informationen sind Tabelle zu entnehmen. Der Strukturkompost wurde von der Firma Kompostierung Nord GmbH, Bremen, bezogen.

Tabelle 8: Physikalisch-chemische Eigenschaften des eingebauten Fertigkompostes

pH-Wert	7,6
Salzgehalt	3,4 g/l
C/N Verhältnis	13
Organ. Substanz	150 kg/t
Humus-C	50 kg/t
Rohdichte	750 kg/t
Trockenmasse	60%

### 2.3.4 Auswahl des Pflanzenspektrums

Neben ihrer besonderen Eigenart als typische Helophyten, waren weitere wichtige Auswahlkriterien für das Pflanzenspektrum in den Lysimeterversuchen vor allem die charakteristische Ausprägung dichter Feinwurzelsysteme und die Fähigkeit zur Ausbildung einer Mykorrhiza mit ausgewählten Pilzsymbionten.

Als Grundlage bei der Entscheidungsfindung dienten mit Ausnahme von *Phragmites australis* (häufig verwendete Art in konventionellen Filterverfahren) die umfassenden und positiven Erfahrungen mehrerer vorangegangener Forschungsvorhaben zur Bodenfilterthematik [DH07], [DH11]. Die Arten werden nachfolgend kurz beschrieben.

#### **Rohrglanzgras** (*Phalaris arundinacea* L.)

Familie: Poaceae (Süßgräser)

Wird als Nässezeiger, mit Schwergewicht auf oft durchnässten (luftarmen) Böden, eingestuft (Feuchtezahl 9 nach [EP91]). Zudem ist die Art als Überschwemmungszeiger auf mehr oder minder regelmäßig überschwemmtem Böden zuhause und somit für die Lysimeterexperimente mit regelmäßiger Beaufschlagung gut geeignet. Durch die Ausbildung stolonenartiger Wurzeläusläufer besteht die Fähigkeit zur raschen Durchwurzelung des Filtersubstrates. Die Feinwurzel lassen sich gut mykorrhizieren.

#### **Gelbe Schwertlilie** (*Iris pseudacorus* L.)

Familie: Iridaceae (Schwertliliengewächse)

Die Gelbe oder Sumpfschwertlilie kommt hauptsächlich auf oft durchnässten (luftarmen) Böden vor und gilt als Nässezeiger (Feuchtezahl 9 nach [EP91]). Die ausgebildeten Rhizome verzweigen sich stark im Erdreich. *Iris* bildet ein dichtes Feinwurzelwerk aus, das sich gut mykorrhizieren lässt.



### **Blut-Weiderich** (*Lythrum salicaria* L.)

Familie: Lythraceae (Weiderichgewächse)

Als typischer Vertreter wechselfeuchter Standorte vermag er nasse Bedingungen gut zu überstehen (Feuchtezahl 8 nach [EP91]). *Lythrum salicaria* ist ein guter Mykorrhizabildner mit einem hohen Anteil mykorrhizierter Feinwurzeln. Zudem bevorzugt er nährstoffreiche Böden. (Aus ökologischer Sicht ist der Blutweiderich mit seinen schönen Blüten für Insekten ein Nektarspender von besonderem Wert).

### **Schilfrohr** (*Phragmites australis* Trin.)

Familie: Poaceae (Süßgräser)

Kommt in konventionellen Bodenfiltern häufig zum Einsatz. Entwickelt ein ausgeprägtes Röhrensystem, das mehr als einen Meter in die Tiefe vordringen kann. Über die Rhizome, die sowohl horizontal als auch vertikal wandern, erfolgt die Abgabe von Sauerstoff in den Boden. Neigt im etablierten Zustand zur Monokultur. *Phragmites* ist ein typischer Wechselwasserzeiger mit der Feuchtezahl 10 [EP91].

### **2.3.5 Bepflanzung der Lysimeter**

Für die Bepflanzung der Lysimeter wurden handelsübliche mehrjährige Stauden mit gut entwickeltem Wurzelballen von unserem Kooperationspartner Abwassertechnik und Landschaftsbau Dittrich bezogen. Die hohe Pflanzdichte, je 20 x 20 cm Quadrat wurde eine Pflanze gesetzt, ist auf eine rasche und flächendeckende Durchwurzelung des Filtersubstrates ausgerichtet, da sich der Versuch über einen relativ kurzen Zeitraum von 8 Monaten erstreckte.

Lysimeter 1 wurde ausschließlich mit *Phragmites australis* bestückt (konventionelle Filterbepflanzung), Lysimeter 2 – 4 gleichmäßig mit einer Mischung von *Phalaris arundinacea*, *Iris pseudacorus* und *Lythrum salicaria*.

Jede Pflanzenstauden wurde mit 20 ml handelsüblichem Mykorrhiza-Inokulum beimpft (Zugabe ins Pflanzloch). *Phragmites australis* wurde von der Beimpfung ausgenommen. Bei den potenziell geeigneten Mykorrhizapilzen handelt es sich um *Claroideoglossum etunicatum*, *Claroideoglossum claroideum* und *Rhizophagus intraradices* (als Sporen in Einheitserde, Inokulum der Firma INOQ, Schnega). Aufgrund ihres weiten Wirtsspektrums mykorrhizieren sie eine Vielzahl von Pflanzenspezies.

Pa	Pa	Pa	Pa	Pa
Pa	Pa	Pa	Ip	Ip
Ip	Ip	Ip	Ip	Ip
Ip	Ip	Ls	Ls	Ls
Ls	Ls	Ls	Ls	Ls

Abbildung 4: Lysimeteraufsicht als 0,20-Meter-Raster. Je 20 x 20 cm Quadrat wurde eine Pflanze gesetzt (Pa = *Phalaris arundinacea*, Ip = *Iris pseudacorus*, Ls = *Lythrum salicaria*). Die Bepflanzung ist identisch für die Varianten 2 – 4, Variante 1 wurde im 0,20-Meter-Raster ausschließlich mit *Phragmites australis* bepflanzt.

### 2.3.6 Beschaffenheit der untersuchten Filtervarianten

Nach Grundreinigung der IBC-Tanks mit Leitungswasser (Hochdruckreiniger) und deren Aufstellung in der Nähe des Ablaufschachtes des Nachklärbeckens erfolgte die Befüllung mit unterschiedlichen Kombinationen ausgewählter Substratadditiva. Alle Lysimeter wurden zu Beginn der Befüllung einheitlich an ihren Beckensohlen mit einer drainagewirksamen Kiesschüttung (8 – 16 mm) von 10 cm Mächtigkeit versehen. Die Kiesschüttung diente der Verhinderung partikulärer Ausschwemmungen und gewährleistete den freien Ablauf des Sickerwassers.

Der Aufbau des Filterkörpers aus Sand als Basismaterial und unter Zugabe der Substratadditiva erfolgte entsprechend der unterschiedlichen Varianten nach zuvor erfolgter homogener Einmischung der ausgewählten Zuschlagstoffe. Die Substratkörper wurden leicht verdichtet aufgetragen, um die natürliche Sackung des Filtermaterials zu beschleunigen. Jede Substratschicht erfuhr nach dem Einfüllen in die Lysimeter eine horizontale Nivellierung der Oberfläche.

Mit Ausnahme einer unbepflanzten Variante erfolgte die Bepflanzung eines Lysimeters ausschließlich mit Schilf, während die übrigen drei Filterbecken mit einer geeigneten Mischbepflanzung (siehe Pflanzplan) und einem Mykorrhizapilz Inokulum ausgestattet wurden.

Die schichtweise Befüllung der Versuchsvarianten mit den speziellen Substraten ist in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.



Abbildung 5: Vermischung verschiedener Substratkomponenten für die Lysimeterbefüllung



Abbildung 6: Einbringen des Substratgemisches aus Sand und Pflanzenkohle (rechts), Filterkörper mit abschließender Sandabdeckung (links)



Abbildung 7: Lysimeteranlage mit Beschickungs- und Ablaufsystem



Abbildung 8: Betriebsbereiter Versuchsfilter mit Substraten, Bepflanzung und Beschickungsleitung

Nach Substrateinbau, Bepflanzung und Beimpfung mit Pilz-Inokulum ruhte die Anlage acht Wochen, wobei in dieser Zeit regelmäßig bewässert wurde. Dieser Zeitraum diente den Pflanzen und den Mykorrhizapilzen zur Etablierung im Substratkörper. Zudem sollten sich Substratstruktur und Bodenchemie stabilisieren, mobile Feinpartikel auswaschen und sich ein hydraulisches Kontinuum ausbilden. Ab Mitte Mai konnte schließlich mit der routinemäßigen Beprobung der Anlage begonnen werden.

#### Variante 1

Einfacher, konventioneller Versickerungskörper mit einheitlicher Schilfvegetation ohne Mykorrhiza, nur Basissubstrat (B), Kiesdrainage

#### Variante 2 (ursprünglich für Regenabflüsse konzipiert, siehe Kapitel 1.3)

Versickerungskörper mit Silikatkolloid-/Kompostschicht, Mischvegetation, Mykorrhizainokulum und Kiesdrainage (B = Basissubstrat, BSK = Mischung aus Basissubstrat, Silikatkolloid und Kompost)

#### Varianten 3 und 4

Versickerungskörper mit Silikatkolloid-/Kompostschicht, Pflanzenkohleschicht (Beigaben: 15 bzw. 30 Volumenprozent), Mischvegetation, Mykorrhizainokulum und Kiesdrainage (B = Basissubstrat, BSK = Mischung aus Basissubstrat, Silikatkolloid und Kompost, B-PK = Mischung aus Basissubstrat/Pflanzenkohle)

#### Variante 5

Versickerungskörper wie Variante 4, jedoch ohne Vegetation (als Vergleich mit Variante 4, Einfluss der Vegetation soll herausgestellt werden)

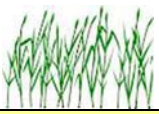



Höhe	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4	Variante 5
					
10 cm		B	B	B	B
10 cm		B-S-K	B-S-K	B-S-K	B-S-K
70 cm	B	B	B-PK	B-PK	B-PK
10 cm	Kies	Kies	Kies	Kies	Kies

Abbildung 9: Aufbau und Ausstattung der Filtervarianten 1 – 5, Ansicht im Profil

### 2.3.7 Lysimeterbewässerung

Etwa 14 Tage nach Substratbefüllung begann Ende März die regelmäßige Bewässerung der Lysimeter. Für die Wasserentnahme aus dem Ablaufschacht des Nachklärbeckens kam eine fest installierte Tauchmotorpumpe (AMA-Drainer 301) zum Einsatz. Durch die Pumpe wurde das Wasser über eine angeschlossene Rohrleitung (PE HD-Rohr,  $d = 50 \text{ mm}$ ) der Lysimeteranlage dem Beschickungssystem zugeführt.

Aus hydrobiologischen Gründen erfolgte die Bewässerung intermittierend, um eine ausreichende Substratbelüftung zu gewährleisten (nach Bemessung der DWA-A 262). Beaufschlagt wurden täglich drei Gaben zu 25 Litern im regelmäßigen Rhythmus nach 8 Stunden. Die Bewässerung erfolgte vollautomatisch mittels Steuerungseinheit mit Zeitschaltuhr. Über eine integrierte Wasseruhr im Steuerungssystem ließ sich die beaufschlagte Wassermenge jederzeit kontrollieren. Nach einer „Einfahrzeit“ von etwa 8 Wochen schlossen sich die Messkampagnen an.

### 2.3.8 Wasseruntersuchungen

Zur Erfassung der Messparameter wurden von Mai bis November monatlich Wasserproben aus dem Ablaufschacht des Nachklärbeckens (Abb. 10; Ablaufschacht als Installationsort der Tauchpumpe) und von den Abläufen der jeweiligen Filtervarianten genommen.

Für die routinemäßigen Messkampagnen (Anzahl) wurden die Filter in einem ununterbrochenen, dreiminütigen Bewässerungsgang zusätzlich zur routinemäßigen Bewässerung mit ca. 30 Litern Wasser beaufschlagt und das Eluat zunächst in PE-HD-Kanistern aufgefangen. Vom Gesamteluat wurden dann entsprechend benötigte 1 Liter-Aliquote aus den Kanistern entnommen (repräsentative Mischproben). Bis zur Probenaufarbeitung, die spätestens 1 – 2 Tage nach der Probenahme erfolgte, wurden die Eluate dunkel und gekühlt ( $4 \text{ °C}$ ) aufbewahrt.



Abbildung 10: Blick in den Ablaufschacht der Nachklärung, mit Rohrleitung als Verbindung zwischen Tauchpumpe (eingetaucht im Wasser) und Lysimeteranlage.

Für Entnahme, Aufbewahrung und nachfolgende Analytik wurde ausschließlich fabrikneues Gerät aus PE-HD oder Braunglas verwendet. Zusätzlich zur monatlichen Routinebeprobung wurden die Lysimeter im Juli und September zweimal im Hochlastbetrieb getestet. Hierzu wurden die Filter einmalig zehn Minuten ohne Unterbrechung mit ca. 100 Liter Wasser beaufschlagt, wobei aufgrund der begrenzten Aufnahmekapazität der Sammelkanister zu

Beginn, in der Mitte und am Ende der Durchsickerung das Eluat entnommen und in den Kanistern gesammelt wurde. Ansonsten wurde mit den Proben wie oben verfahren.

### **2.3.9 Substratuntersuchungen**

Um über das Verhalten einzelner Analyten in den Bodenfiltern Informationen zu erhalten, wurden neben den Eluaten mehrmals die Substrate beprobt. Während des Lysimeterbetriebes konnte die Beprobung allerdings nur minimalinvasiv erfolgen, um die etablierte Filterhydraulik nicht durch die Ausbildung bevorzugter Sickerbahnen zu verändern. Die Entnahmestellen wurden mit Filtersubstrat aufgefüllt. Die Beprobungen bzw. Untersuchungen erfolgten horizontbezogen auf die jeweiligen Substratmischungen ausgerichtet.

Zum Zeitpunkt  $t_0$  wurden während der Befüllung der Lysimeter vom Basissubstrat und den angefertigten Substratmischungen Ausgangsproben genommen (insbesondere für Dotierungsversuche zur Bestimmung von Wiederfindungsraten).

Zum Zeitpunkt  $t_1$  erfolgte im Juli die Beprobung als Schürf oberflächennah und schichtbezogen (siehe auch Abbildung Aufbau der Lysimeter) in den Tiefen 0 – 10 cm und 10 – 20 cm, um das Adsorptionsverhalten und die Tiefenmigration der Arzneimittelrückstände nachvollziehen und charakterisieren zu können.

Entsprechend, wie bei der Beprobung zum Zeitpunkt  $t_1$ , wurde zum Zeitpunkt  $t_{\text{End}}$  im November nochmals eine abschließende, auf die jeweiligen Substratmischungen bezogene Beprobung durchgeführt. Zusätzlich wurden aus Lysimeter 5 aus der Sand/Pflanzenkohle-Schicht in ca. 30 cm Tiefe behutsam mehrere Proben entnommen.

Das Untersuchungsmaterial wurde bis zur weiteren Aufarbeitung luftdicht im Dunkeln bei  $-18^\circ\text{C}$  tiefgefroren aufbewahrt.

### **2.3.10 Untersuchungen an der Filterbepflanzung**

#### **Erscheinungsbild der Filterbepflanzung**

Der Entwicklungs- und Vitalitätszustand der oberirdischen Pflanzenteile wurde fortlaufend visuell charakterisiert. Insbesondere Längenwachstum bzw. Wuchshöhe und von außen bedingte morphologische Veränderungen an Blättern und Sprossen (z. B. Schädlingsbefall) wurden erfasst.

Untersuchungen zur Wurzelbildung und zum Wurzelwachstum konnten nur oberflächennah und sehr behutsam durchgeführt werden, um die Bodenstruktur in den jeweiligen Filtervarianten während der Experimentierphase nicht zu stören. Entsprechendes gilt für die Untersuchungen zur Entwicklung der Mykorrhiza in den Lysimetern.

#### **Ermittlung der Biomassen**

Im Oktober 2012 wurde die oberirdische Biomasse der Lysimeterbepflanzung von der zurückliegenden Vegetationsperiode bestimmt. Die oberirdische Biomasse beinhaltet die Spross- und Blattbiomasse. Die Trockengewichtsbestimmung der Biomasse erfolgte durch Trocknen des Materials bei  $105^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz.

Auf die Bestimmung der unterirdischen Wurzelbiomasse wurde verzichtet, da die Lysimeter in der geplanten und sich anschließenden Projektphase II weiter betrieben werden sollen.

#### **Ermittlung der Mykorrhizierungsgrade**

Zur Bestimmung der Mykorrhizierungsgrade in den Wurzeln der Lysimeterpflanzen wurden von den insgesamt 4 bepflanzten Lysimetervarianten die Versuchsvarianten 1, 2 und 4 in die Untersuchungen einbezogen. Untersucht wurde das gesamte Artenspektrum.

Von jeder beprobten Pflanze wurden fünf Wurzelsegmente von 3 – 5 Zentimeter Länge geerntet und ausgewertet. Nach Anfärbung der Mykorrhizapilzhyphen (abgewandelt nach [VP98]) in den geernteten Wurzelsegmenten mit handelsüblicher Tinte (Pilzhyphen werden so sichtbar gemacht) erfolgte lichtmikroskopisch die Abschätzung der Mykorrhizierungs-

grade. Um die Abschätzung der Mykorrhizierungsgrade zu erleichtern, erfolgte eine Einteilung in sieben Besiedlungsklassen (keine Mykorrhiza, kleiner gleich 5%, 5-25%, 25-50%, 50-75%, 75-100%). Maßgeblich für die Einstufung in die entsprechende Mykorrhizierungsklasse war der von Pilzhyphen besiedelte Anteil im untersuchten Wurzelsegment.

## 2.4 Laborversuche mit kleinskaligen Filtersäulen

### 2.4.1 Versuchsaufbau

Ergänzend zu den Lysimeterversuchen im Freiland wurden im Labor Dotierungsversuche mit kleinskaligen Filtersäulen durchgeführt, um möglichst zusätzliche Erkenntnisse zum Adsorptionsverhalten bzw. Adsorptionsvermögen und zur Abbaudynamik der Arzneiwirkstoffe im Filtersubstrat zu erhalten.

Als Säulen wurden senkrecht aufgestellte graue HT-Rohre (PP) von 100 Zentimeter Länge verwendet, die somit in ihrer Höhe den Lysimetern vergleichbar waren. Der Durchmesser der Rohre betrug 11 Zentimeter. Die bodenseitig an den Rohren angebrachten Endverschlussstücke wurden mit Auslasshähnen (gewöhnliche Kugelhähne) für die Eluate ausgestattet.

Insgesamt wurden drei Säulenvarianten getestet, die bezüglich ihres Substrataufbaus den Lysimetervarianten 1, 3 und 5 entsprachen (Abb.: 9). Auf eine Bepflanzung der Säulen wurde aufgrund ihrer begrenzten Oberfläche von ca. 100 cm<sup>2</sup> verzichtet.



Abbildung 11: kleinskalige Filtersäule mit einer Länge von 100 Zentimeter; mit bodenseitigem Auslasshahn und Probensammelgefäß

### 2.4.2 Dotierung

Das dotierte Wirkstoffspektrum beinhaltete die fünf Ausgangswirkstoffe Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Ciprofloxacin und 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol als errechnete Zehnjahresfracht. Die Höhe der berechneten Dotierung orientierte sich an hypothetische Wirkstofffrachten, welche im Rahmen projektvorbereitender Untersuchungen in den Abläufen der Kläranlage Sulingen ermittelt wurden. Weitere Informationen zur durchgeführten Kalkulation sind aus Tabelle 9 ersichtlich.

Dotiert wurde in drei gleichgroßen Teilportionen innerhalb von 7 Tagen. Um ein gleichmäßig verteiltes Einsickern der Arzneiwirkstoffe über die gesamte Filterfläche zu erreichen, wurden die Säulen zunächst mit 200 ml Wasser beaufschlagt und unmittelbar nachfolgend in den Wasserüberstand die Wirkstoffkonzentrationen, gelöst in Methanol bzw. Acetonitril, dazu

gegeben. Aufgrund der hohen Wirkstoffdotierung sollte durch die Portionierung in drei Teile einem eventuellen schnellen Durchbruch mobiler Substanzen vorgebeugt werden.

Tabelle 9: Dotierung der Versuchssäulen mit einer hypothetisch errechneten 10jahresfracht (Arzneiwirkstoffe gelöst in Methanol bzw. Acetonitril oder H<sub>2</sub>O + 0,1% HCl); Richtwerte der veranschlagten Konzentration beziehen sich auf ermittelte Stoffkonzentrationen des Klärwerksablaufes in Sulingen; dotiert wurde in 3 Teilportionen innerhalb von 7 Tagen

Arzneiwirkstoff	veranschlagte Konzentration (ermittelte Konz. Klärwerksablauf, gerundet) in µg/l	Kalkulierte Beaufschlagung mit Wasser 80 l / m <sup>2</sup> x d in µg/l	Jahre 10 mg/m <sup>2</sup>	Dotierung gerundet (bezogen auf die Filteroberfläche der Säulen) im mg
Carbamazepin	2,5	200	730	8
Diclofenac	8,5	680	2482	23
Sulfamethoxazol	1	80	292	4
Ciprofloxacin	0,5	40	146	2
17-α-Ethinylestradiol	0,001	0,08	0,292	0,004

#### 2.4.3 Beaufschlagung, Betriebsphase und Eluatbeprobung

Die Beaufschlagung der Säulen mit Leitungswasser im Versuchsverlauf einschließlich einer vorangehenden „Einfahrzeit“ der Säulen und die Entnahme der Eluatproben für die weiteren Untersuchungen sind aus der nachfolgenden Auflistung ersichtlich. Die tägliche Wassergabe wurde in drei gleichen Mengen dosiert über den Tag verteilt auf die Säulen gegeben.

- „Einfahrzeit“ von etwa 5 Wochen Dauer mit einer Beaufschlagung von insgesamt 43 Litern je Säule (Auswaschen von Feinstpartikeln bis die Eluate visuell klar waren, Substratsetzung)
- Dotierungsphase, unterteilt in drei Einzelgaben von Arzneiwirkstoffen innerhalb einer Woche (s. o.);
- anschließend kurze Übergangsphase mit täglicher Wasserspende von etwa 300 ml Wasser (12 Tage). Während der Dotierung und der nachfolgenden Übergangsphase wurden die anfallenden Eluate gesammelt und auf Wirkstoffkonzentrationen untersucht.
- „Betriebsphase“ mit Eluatbeprobung von 30 Tagen Dauer mit täglicher Wassergabe von drei mal 250 ml (entspricht einer Beaufschlagung von ca. 80 Liter je qm). Die Beprobung der Eluate zur Bestimmung der Arzneiwirkstoffkonzentrationen erfolgte zu Beginn, in der Mitte und am Ende dieser Phase (jeweils Mischproben aus den Eluaten mehrerer Tage).

#### 2.4.4 Substratbeprobung

Nach Beendigung der Eluatuntersuchungen wurden die Schichten der Substrate in den Säulen durch die Entnahme repräsentativer Mischproben (jeweils 100 Gramm Aliquots) folgenderweise beprobt:

- **Säule 1** (entspricht im Substrataufbau Lysimetervariante 1): jeweils 1 Mischprobe aus den Tiefen 0 – 30 und 40 – 80 cm.
- **Säule 2** (entspricht im Substrataufbau Lysimetervariante 3): jeweils 1 Mischprobe aus den Tiefen 0 – 10 cm (Sand, bzw Sand + Silikatkolloid + Kompost), 10 – 30 cm und 50 – 80 cm (Sand + Pflanzenkohle 15 %).

- **Säule 3** (entspricht im Substrataufbau Lysimetervariante 4 bzw. 5): jeweils 1 Mischprobe aus den Tiefen 0 – 10 cm (Sand, bzw Sand + Silikatkolloid + Kompost), 10 – 30 cm und 50 – 80 cm (Sand + Pflanzenkohle 30 %).

Die Substratproben wurden sofort nach Entnahme aus den Säulen in PE-Beuteln und Alufolie luftdicht versiegelt und bis zur weiteren Aufbereitung dunkel bei -18° C tief gefroren aufbewahrt.



### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Lysimeterversuche

##### 3.1.1 Untersuchte gewässertypische Standardparameter

Begleitend zu den untersuchten Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten wurden routinemäßig verschiedene Milieuparameter (pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit), einige typische Abwasserparameter (TOC, CSB und BSB<sub>5</sub>) und mehrere biologische Nährstoffparameter (Ammonium, Nitrat, gelöstes Phosphat) in den Eluaten untersucht.

##### pH-Wert

Der pH-Wert im Zulauf lag zwischen 6,8 und 7,1 und ist somit als neutral zu bezeichnen (Tabelle 10). Durch die Filterpassage erhöhte sich der pH-Wert bei allen Filtervarianten im Mittel um 0,4 - 0,5 Einheiten auf einen pH-Wert von etwa 7,4.

Zu Beginn der Messkampagne lagen die pH-Werte (Einzelwerte) in den Abläufen der Filter zunächst noch im alkalischen Bereich um pH 8. Mit fortschreitender Auswaschung alkalisch wirkender Substratbestandteile während des Filterbetriebs pendelte sich der pH-Wert der Filterabläufe jedoch im leicht alkalischen Wert ein zwischen pH 7,2 und 7,4 ein (siehe Anhang Abb. A).

Tabelle 10: Durchschnittliche Messwerte untersuchter Standardparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten (n = 7), in Klammern ist die Standardabweichung aufgeführt

Parameter	Einheit	Zulauf	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4	Variante 5
pH-Wert	-	6,92 (0,07)	7,42 (0,33)	7,42 (0,24)	7,41 (0,27)	7,43 (0,34)	7,57 (0,27)
Temp.	°C	17,13 (3,62)	14,37 (4,15)	14,33 (4,05)	14,66 (3,83)	14,54 (4,04)	14,80 (4,18)
O <sub>2</sub> -Gehalt	mg x l <sup>-1</sup>	3,17 (0,36)	6,93 (0,96)	6,95 (0,74)	6,66 (0,85)	6,63 (0,78)	6,70 (0,91)
AFS	mg x l <sup>-1</sup>	7,45 (2,04)	2,96 (2,71)	2,80 (2,93)	2,42 (1,56)	1,95 (1,10)	3,02 (1,07)
Leitfähigk.	µS x cm <sup>-1</sup>	1122 (121)	1124 (133)	1134 (145)	1150 (138)	1178 (145)	1123 (99)
Cl <sup>-</sup>	mg x l <sup>-1</sup>	177 (34)	166 (38)	174 (41)	167 (42)	169 (46)	164 (40)

##### Temperatur und Sauerstoffgehalt

Durch die Filterpassage wurde die Wassertemperatur um 2 - 3 °C herabgesetzt (Tabelle 10). Diese Tatsache verdeutlicht den kühlenden Effekt des Filterkörpers auf das Wasser während des Versickerungsprozesses. Die Abkühlung des Wassers hat auch positive Auswirkungen auf die Sauerstoffgehalte. Sie waren in den Filterabläufen stets um einige Milligramm höher als im Zulauf.

In den Sommermonaten Juli und August waren die Temperaturen gegenüber dem Jahresmittel saisonal bedingt um 3 - 4 °C erhöht. Damit verbunden verringerte sich der Sauerstoffgehalt um etwa 1 - 2 mg/l. Am deutlichsten fiel der Rückgang in der unbepflanzten und unbeschatteten Variante 5 aus (Anhang Abbildungen B und C).

##### Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

Die Untersuchungsergebnisse belegen eine deutliche Reduktion der Schwebstoffe durch die Filter, wobei der effizienteste Rückhalt mit Werten um 70% in den bepflanzten Varianten mit Pflanzenkohlezugabe erreicht wurde (Tabelle 10). Visuell waren im Zulauf anteilig Schwebstoffe bzw. Schlammbestandteile (Belebtschlamm) zu beobachten. Deutliche Ablagerungen auf der Oberfläche der Filter diesbezüglich waren nach 8 Monaten Filterbetrieb allerdings nicht zu beobachten.

### **Leitfähigkeit und Chlorid**

Die elektrische Leitfähigkeit war sowohl im Zulauf als auch in den Filterabläufen im gesamten Versuchsverlauf in ihrer Höhe etwa gleich (Tabelle 10). Zwischen den einzelnen Messkampagnen bewegte sich die Leitfähigkeit in einem Bereich zwischen 900 - 1400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Die verhältnismäßig hohen Werte könnten im Einklang mit den deutlichen Belastungswerten für Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ) stehen, welche durch die Filterpassage keine spürbare Reduktion erfuhren.

### **TOC, CSB und BSB<sub>5</sub>**

Die TOC-Konzentrationen erfuhren durch die Filterpassage generell eine deutliche Reduktion. Besonders deutlich war die Abnahme in den mit Pflanzenkohle ausgestatteten Filtervarianten 3, 4 und 5 (Tabelle 11). Dort betrug die Reduktion mehr als 70%. Der Messbereich des Nachweisverfahrens wurde in der Regel deutlich unterschritten ( $< 3 \text{ mg/l}$ ). Bezüglich des CSB bzw. BSB<sub>5</sub> fanden sich in den Filterabläufen bei einem Vergleich mit dem Zulauf stets deutlich reduzierte Konzentrationen sauerstoffzehrender Substanzen. Am deutlichsten war die Reduktion bei den Varianten, deren Substrate mit Pflanzenkohle ergänzt waren. In diesen Varianten wurde der CSB-Wert zum Teil um über 90% reduziert, der BSB<sub>5</sub> lag oft unter oder in Nähe der Bestimmungsgrenze des angewendeten Testverfahrens von 0,5 mg/l.

### **Nährstoffparameter; Stickstoffverbindungen und Phosphat**

Insbesondere beim Nitrat zeigte sich gerade in den bepflanzten Varianten eine deutliche Reduktion in den Filterabläufen (Messbereich wurde häufig unterschritten), wobei dieser Trend im Einklang mit der Intensivierung der Vegetationsperiode mit einem höheren Bedarf an Nährstoffen seitens der Pflanzen liegen dürfte (Tabelle 11). Die unbepflanzte Variante 5 verzeichnete dagegen nur geringe Abnahmen der Nitratfracht, z. T. konnte sogar eine leichte Zunahme beobachtet werden.

Auch Ammonium wurde von allen Bodenfiltern effektiv entfernt. Dieser Trend setzte sich über die gesamte Versuchsdauer fort und beschränkte sich nicht nur auf die Vegetationsphase bzw. auf die bepflanzten Varianten, wobei Ammonium unter den Stickstoffverbindungen als Pflanzennährstoff eher von zweitrangiger Bedeutung ist und dieser Tatbestand daher den Trendverlauf stützt.

Auch das Phosphat wurde von den bepflanzten Varianten mit fortschreitender Entwicklung der Vegetation erheblich reduziert (siehe Werte ab Juli). Bei Variante 5 war dieser Effekt nicht zu beobachten. Die erhöhten Phosphatkonzentrationen in den Abläufen während der Anfangsmonate sind auf ausgespülte substratbürtige Anteile zurückzuführen.

Tabelle 11: ermittelte Abwasserparameter im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beprobungsphase von Mai – November 2012, alle Angaben in mg/l

Monat		TOC	BSB <sub>5</sub>	CSB	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-ges	P-ges
<b>M A I</b>	Z	10,4	2,91	28,60	0,613	2,72	5,37	0,28
	1	6,71	< 0,5	23,00	< 0,015	4,97	6,14	0,499
	2	7,27	0,50	23,00	< 0,015	4,70	6,20	0,399
	3	< 3	< 0,5	6,32	< 0,015	2,24	2,98	0,469
	4	< 3	< 0,5	2,18	< 0,015	1,26	1,80	0,709
	5	< 3	0,73	11,9	< 0,015	1,55	1,90	0,554
<b>J U N I</b>	Z	11,8	4,88	36,00	0,372	8,32	10,60	0,726
	1	6,72	1,01	16,50	0,022	7,90	9,61	0,226
	2	6,26	0,60	18,10	0,021	4,57	5,76	0,307
	3	< 3	< 0,5	8,31	< 0,015	3,33	4,26	0,308
	4	< 3	0,70	5,66	< 0,015	2,12	3,37	0,392
	5	< 3	0,71	5,53	< 0,015	5,12	6,38	0,499
<b>J U L I</b>	Z	14,00	5,47	33,70	0,671	5,66	8,70	0,552
	1	4,79	1,64	11,30	< 0,015	2,64	4,13	0,135
	2	5,36	1,03	12,40	< 0,015	0,39	1,65	0,122
	3	< 3	0,51	6,58	< 0,015	< 0,23	1,06	0,094
	4	< 3	0,64	4,16	< 0,015	< 0,23	1,09	0,153
	5	< 3	1,00	3,85	< 0,015	4,13	5,46	0,397
<b>A U G.</b>	Z	12,10	2,94	28,30	0,858	6,50	9,37	0,666
	1	5,67	1,56	15,00	0,021	2,12	3,67	0,18
	2	6,02	0,57	15,00	0,015	< 0,23	1,51	0,478
	3	3,05	0,69	7,76	< 0,015	< 0,23	< 1	0,135
	4	< 3	< 0,5	5,54	< 0,015	< 0,23	< 1	0,085
	5	< 3	< 0,5	6,20	< 0,015	6,21	7,81	0,400
<b>S E P T.</b>	Z	10,50	5,16	31,60	0,491	2,23	4,65	-
	1	6,64	2,04	15,30	0,031	1,37	2,64	0,178
	2	6,19	1,00	16,00	0,028	0,332	1,33	0,302
	3	3,50	0,66	9,78	0,020	< 0,23	< 1	-
	4	< 3	< 0,5	6,48	0,018	< 0,23	< 1	0,105
	5	< 3	0,70	7,21	0,018	4,48	5,83	0,450
<b>O K T.</b>	Z	10,7	3,47	33,1	0,896	4,22	7,13	0,303
	1	5,86	1,43	18,5	0,036	4,94	-	0,072
	2	5,46	2,17	14,3	0,037	0,896	1,89	0,056
	3	< 3	0,60	10,8	0,022	< 0,23	< 1	< 0,05
	4	< 3	0,99	8,43	0,021	< 0,23	1,36	0,062
	5	< 3	< 0,5	8,12	0,020	4,29	-	0,342
<b>N O V.</b>	Z	11,4	2,45	33,9	0,650	3,92	6,58	0,481
	1	6,06	1,36	17,1	0,026	5,11	6,55	0,115
	2	6,15	0,58	15,4	0,024	3,12	4,40	0,066
	3	3,86	0,79	8,35	0,018	2,33	3,85	0,065
	4	< 3	0,65	4,88	< 0,015	1,26	2,13	0,091
	5	< 3	< 0,5	4,74	< 0,015	4,93	6,13	0,423

### 3.1.2 Keimzahlbestimmung

In den Untersuchungen zur mikrobiologischen Eliminationsleistung wurde bei den Gesamtkeimzahlen (KbE) nicht zwischen den Organismengruppen differenziert.

Während die Messergebnisse der ersten Untersuchung gute Eliminationsleistungen der mikrobiellen Belastung für alle Varianten zwischen 90% und 99% belegen (Tabelle 12), konnte eine vergleichbar gute Reinigungsleistung mit der zweiten Keimzahlbestimmung nicht bestätigt werden. Für die Versuchsvariante 4 betrug die Reduktion etwa 80%, für Variante 5 lediglich 25%.

Tabelle 12: ermittelte Gesamtkeimzahlen (KbE) im Zulauf und in den Abläufen der Lysimetervarianten

Anzahl KbE x ml <sup>-1</sup> (Mittelwert aus n = 3)		
Probennahme	24.07.2012	08.11.2012
Zulauf	5,4 x 10 <sup>4</sup>	1,8 x 10 <sup>-4</sup>
Variante 1	4,9 x 10 <sup>3</sup>	0,9 x 10 <sup>-4</sup>
Variante 2	0,9 x 10 <sup>3</sup>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>
Variante 3	2,6 x 10 <sup>3</sup>	0,7 x 10 <sup>-4</sup>
Variante 4	4,0 x 10 <sup>3</sup>	0,4 x 10 <sup>-4</sup>
Variante 5	0,4 x 10 <sup>3</sup>	1,3 x 10 <sup>-4</sup>
Reduktion der Keimzahlen in %		
Variante 1	90,9	49,9
Variante 2	98,3	53,4
Variante 3	95,2	61,5
Variante 4	92,6	80,7
Variante 5	99,3	25,2

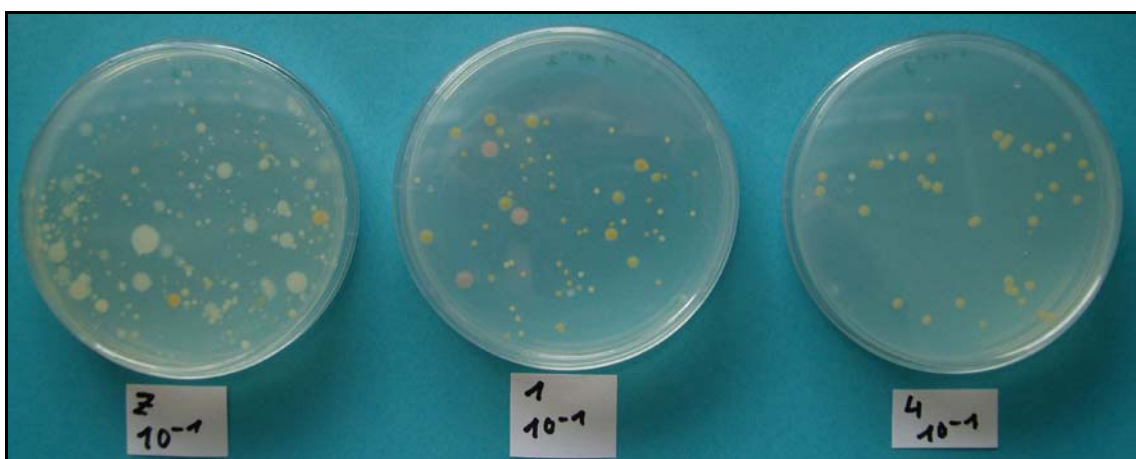


Abb. 12: Ausplattierte Wasserproben nach 3 Tagen Inkubation bei 28°C, Verdünnungsstufe 1 : 10, Aufgabe 100 µl (Z = Zulauf, 1 = Filtervariante 1, 4 = Filtervariante 4).

### 3.1.3 Arzneiwirkstoffe in den Lysimetereluaten

Im folgenden Kapitel sind die Messergebnisse der routinemäßig durchgeführten Eluatbeprobungen von Mai bis November dargestellt. Beschrieben werden die ermittelten Stoffkonzentrationen im Zulauf (Z) zur Filteranlage (entnommen aus dem Ablaufschacht des Nachklärbeckens) und in den Abläufen der jeweiligen Filter (Varianten 1 - 5). Farblich unterlegt sind die parallel extern ausgeführten Referenzanalysen (Institut Dr. Nowak) in den Monaten Mai, August und November.

Das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol ließ sich in der Regel nicht nachweisen (Bestimmungsgrenze 0,001  $\mu\text{g/l}$  bzw. 0,0002  $\mu\text{g/l}$  für die extern durchgeführte Referenzanalytik). Lediglich in einer Zulauf-Probe war es nachweisbar, jedoch nicht sicher quantifizierbar. Auf die tabellarische Darstellung von Ergebnissen zu den Hormonuntersuchungen wird daher verzichtet. Aufgrund der extrem niedrigen Konzentrationen sind für eine sichere analytische Nachweisbarkeit zusätzliche Optimierungsschritte, verbunden mit einer weiteren Angleichung von analytisch sinnvollen Bestimmungsgrenzen, zwingend notwendig. Diese Problematik soll auch noch Gegenstand im Diskussionsteil sein.

Das Antiepileptikum **Carbamazepin** konnte regelmäßig in den Wasserproben des Zulaufs und der Abläufe der Filtervarianten 1 und 2 nachgewiesen werden (Tabelle 13). Nur teilweise war ein deutlicher Abreicherungs-effekt in diesen Varianten sichtbar. Die Ablaufproben der Varianten 3, 4 und 5 enthielten dagegen meistens Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze und zeigten somit eine deutlich höhere Abreicherung. Die Werte der wenigen Positivbefunde in 3 - 5 liegen dabei nur geringfügig oberhalb der vorgeschlagenen Qualitätsnorm von 0,5  $\mu\text{g/l}$ .

Tabelle 13: Carbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probenahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Ok.t	Nov.	
Z	0,32	1,50	1,15	3,20	7,50	1,30	2,00	0,87	1,82	1,20
1	4,54	1,40	0,75	3,70	1,95	1,50	1,40	0,43	3,21	1,20
2	1,66	1,60	0,06	4,54	2,70	1,50	0,10	0,45	0,68	1,40
3	0,11	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,80	< 0,05	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
4	0,19	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,60	< 0,05	< 0,05	0,37	0,56	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,20	< 0,05	< 0,05	1,75	0,82	< 0,05

Konz. in  $\mu\text{g/l}$ , Bestimmungsgrenze 0,05  $\mu\text{g/l}$ , Z = Zulauf

Der erste Metabolit des Carbamazepins ist das **Carbamazepin-10,11-epoxid**. Es fand sich regelmäßig im Zulauf, allerdings häufig in deutlich niedrigeren Konzentrationen als das Ausgangsprodukt selbst. In den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 fand sich das Carbamazepinepoxid in der Regel in niedrigen Konzentrationen, z. T. unterhalb der Bestimmungsgrenze. In den Abläufen der Filtervarianten 3, 4 und 5 waren die Konzentrationen nur ganz vereinzelt oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05  $\text{mg/l}$ .

Tabelle 14: Carbamazepin-10,11-epoxid im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1-5 während der Beschickungsphase Mai – November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,42	0,07	< 0,05	0,42	1,00	0,02	2,00	0,20	0,45	0,22
1	0,45	0,09	< 0,05	< 0,05	1,85	0,30	0,90	0,24	0,46	0,26
2	0,39	0,08	< 0,05	< 0,05	0,58	0,36	< 0,05	0,27	0,46	0,27
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	0,08	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,35	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Auch das Abbauprodukt **trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin** konnte nachgewiesen werden, allerdings seltener und in niedrigeren Konzentrationen als der Arzneiwirkstoff Carbamazepin selbst. Hier zeigt sich zum Erscheinungsbild in den Wasserproben eher eine Parallele zum Carbamazepinepoxid. Vom allgemeinen Trend abweichend sind die ermittelten Eluatkonzentrationen von trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin des Monats November, welche dort etwas oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen.

Tabelle 15: trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1-5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	< 0,05	2,70	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,50	0,70	0,28	2,99	3,90
1	0,28	2,4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,30	0,15	0,24	6,42	3,23
2	0,28	2,5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	2,20	0,16	< 0,05	0,89	3,20
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,21	< 0,05	< 0,05	1,47	0,67
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,49	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,30	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05µg/l, Z = Zulauf

Insbesondere die Messergebnisse für den Monat November zeigten für die externe Referenzanalytik deutlich geringere Konzentrationen für das **Sulfamethoxazol** in den Zulaufproben als die Ergebnisse der intern durchgeführten Konzentrationsbestimmungen, die von Matrixeinflüssen beeinflusst waren und daher deutlich höher ausfielen. Aus diesem Blickwinkel sind daher auch die Konzentrationen von Sulfamethoxazol in den Varianten 3, 4 und 5 im Monat November zu betrachten, die im sonstigen zeitlichen Verlauf stets unterhalb der Bestimmungsgrenze und somit auch unterhalb der vorgeschlagenen Qualitätsnorm von 0,15 µg/l lagen.

Tabelle 16: Sulfamethoxazol im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,57	0,49	2,09	3,30	1,10	0,58	1,80	0,15	5,15	0,55
1	0,53	0,66	0,41	2,10	0,90	0,91	0,12	0,15	1,05	0,62
2	0,43	1,15	0,61	1,30	0,54	0,90	0,09	0,17	0,25	0,49
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,40	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,35	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,56	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Ein ähnliches Bild zeigten die Ergebnisse zu den ermittelten Konzentrationen des Metaboliten **N4-Acetyl-Sulfamethoxazol**. Allerdings waren die Befunde insgesamt niedriger und auch in den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 blieben die Konzentrationen überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l.

Tabelle 17: N4-Acetyl-Sulfamethoxazol im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	< 0,05	< 0,05	0,67	0,76	< 0,05	< 0,05	1,70	0,17	3,47	< 0,05
1	< 0,05	< 0,05	0,85	0,73	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,09	4,03	< 0,05
2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,24	3,16	< 0,05
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,07	0,50	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,15	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Die Eluatuntersuchungen für das **Ciprofloxacin** verdeutlichen den obigen Trend, dass zum einen eine Belastung im Zulauf und in den Eluaten der Lysimetervarianten 1 und 2 ermittelt werden konnte, zum anderen die Eluate der Lysimetervarianten 3, 4 und 5 keine bzw. nicht quantifizierbare Ciprofloxacin-Belastungen aufwiesen. Die zum Teil erheblichen Schwankungen zwischen den Befunden der beiden Labore sind auf die unterschiedliche Probenvorbereitung zurückzuführen. Die hauseigene Untersuchungsmethode ist stärker durch Matrixeinflüsse beeinträchtigt und kann daher zu Mehrbefunden führen. In methodischer Hinsicht sind hier noch Optimierungsschritte notwendig.

Tabelle 18: Ciprofloxacin im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,96	0,05	1,26	0,05	1,37	0,078	0,18	2,82	5,90	n.b.
1	0,42	< 0,05	0,58	< 0,05	1,70	< 0,05	< 0,05	0,82	1,06	n.b.
2	0,21	< 0,05	0,70	< 0,05	1,25	< 0,05	< 0,05	0,68	2,24	n.b.
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,53	< 0,05	n.b.
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

**Diclofenac** wurde in den Zulaufproben mehrmals in Konzentrationen von über 5 µg/l nachgewiesen. In den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 waren zum Teil schon deutliche Abreicherungen zu beobachten, welche noch deutlicher in den Varianten 3, 4 und 5 ausfielen. Nur vereinzelt fanden sich in diesen Varianten Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Die vorgeschlagene Qualitätsnorm für Diclofenac beträgt 0,1 µg/l.

Tabelle 19: Diclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	3,20	6,80	1,62	3,30	9,05	4,60	1,00	5,80	2,90	5,00
1	2,50	6,00	0,16	1,50	1,80	1,10	0,52	3,65	0,56	3,10
2	2,0	3,70	< 0,05	1,50	2,65	0,86	< 0,05	0,13	0,23	1,90
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,35	< 0,05	< 0,05	0,49	0,29	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,25	< 0,05	< 0,05	0,12	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,60	0,22	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

**4'-Hydroxydiclofenac** entsteht als Hauptmetabolit von Diclofenac mit ca. 40% Anteil. Während die Abreicherungen von 4'-Hydroxydiclofenac in den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 insgesamt betrachtet moderat ausfielen, blieben die ermittelten Konzentrationen in den Abläufen der Varianten 3, 4 und 5, mit einer Ausnahme (Variante 3, Wert Juli), stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Somit zeigten alle drei Varianten eine hohe Abreicherung.



Tabelle 20: 4'-Hydroxydiclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	1,30	1,4	0,23	6,70	4,85	1,00	0,95	3,97	4,80	2,60
1	1,57	0,89	0,16	1,20	3,00	0,17	0,35	0,79	0,13	1,10
2	1,61	0,79	0,06	1,80	2,60	0,11	0,30	1,28	< 0,05	0,47
3	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

Auch das **5-Hydroxydiclofenac** findet sich generell häufiger in den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2, deren Substrat nicht mit Pflanzenkohle ausgestattet ist. Allerdings ist es in den Abläufen der Filtervarianten 3, 4 und 5 etwas öfter zu finden als das 4'-Hydroxydiclofenac.

Tabelle 21: 5-Hydroxydiclofenac im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5 während der Beschickungsphase Mai - November 2012

Variante	Probennahme									
	Mai		Juni	Juli	Aug.		Sept.	Okt.	Nov.	
Z	0,39	0,31	0,32	8,90	3,70	n.b.	0,15	0,81	3,84	n.b.
1	0,23	0,15	0,21	1,85	< 0,05	n.b.	< 0,05	0,58	0,31	n.b.
2	0,45	0,13	0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	1,46	1,68	n.b.
3	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	1,15	0,29	n.b.
4	0,26	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	0,49	0,19	n.b.
5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	n.b.	< 0,05	< 0,05	0,16	n.b.

Konz. in µg/l, Bestimmungsgrenze 0,05 µg/l, Z = Zulauf

### Hochlastexperiment

Mit der Durchführung von zwei Hochlastbeschickungen sollte untersucht werden, inwieweit auch bei hydraulischer Hochlast ein ausreichender Stoffrückhalt durch die Filter gegeben ist. Die Intensivierung der Beaufschlagung der Filter erfolgte in zwei Bewässerungskampagnen im Juli und September. Zusätzlich zur regulären Beschickung von tägl. ca. 70 Litern Wasser in drei Intervallen (siehe Kapitel 2.3.8) wurden weitere ca. 100 Liter Wasser während einer 10 Minuten andauernden Beschickung beaufschlagt (bei normaler Messkampagne dagegen ca. 30 Liter in 3 Minuten).

Hierbei zeigte sich, dass trotz erheblicher Steigerung der hydraulischen Belastung der stoffliche Rückhalt in den Filtervarianten 3, 4 und 5 gewährleistet blieb, indem die Nachweise stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l Stoffbelastung lagen (Tabelle 22). In den Filterabläufen der Varianten 1 und 2 konnte dagegen anteilig nur ein geringer Abreicherungs-effekt beobachtet werden. Mitunter waren die Ablaufwerte auch höher als im Zulauf.

Tabelle 22: Hochlastbeschickung im Juli und September 2012; ermittelte Wirkstoffkonzentrationen im Zulauf (Z) und in den Abläufen der Filtervarianten 1 - 5

Monat	Z		1		2		3		4		5	
	07/12	09/12	07/12	09/12	07/12	09/12	07/12	09/12	07/12	09/12	07/12	09/12
CBZ	1,57	0,40	1,76	1,32	1,60	0,08	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
CBZ-Epo	< 0,05	0,05	< 0,05	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
CBZ-dihy	< 0,05	0,19	< 0,05	0,10	< 0,05	0,15	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
SMX	1,08	0,80	0,56	1,00	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Ace-SMX	0,06	0,06	0,25	0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
CIP	0,70	0,44	0,63	0,15	0,09	0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
DIC	1,85	0,60	1,25	0,50	0,14	0,12	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
4'-Hy-DIC	0,46	1,85	0,33	0,70	0,27	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
5-Hy-DIC	0,93	0,15	0,73	0,15	< 0,05	0,07	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
EE2	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

### 3.1.4 Arzneiwirkstoffe in den Lysimeterssubstraten

In den Tabellen 23 und 24 sind die Befunde aus den Filtersubstraten der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 von den durchgeführten Probenahmen in den Monaten August und November 2012 aufgeführt. Farblich unterlegt sind die Ergebnisse der parallel extern durchgeführten Referenzanalysen aus dem Analytiklabor des Projektkooperationspartners Institut Dr. Nowak.

Quantifizierbare Befunde in den Substraten fanden sich nur vereinzelt, wobei ein Nachweis hauptsächlich für die Wirkstoffe Carbamazepin und Diclofenac knapp oberhalb der Bestimmungsgrenze (für beide Stoffe liegt sie bei 1 µg/kg TS, ermittelt mit idealem Sandboden) gelungen ist. Auch die beobachteten - aber nicht mehr quantifizierbaren - Spurennachweise konzentrieren sich ebenfalls auf Carbamazepin und Diclofenac bzw. auf deren Metabolite. SMX und sein Metabolit konnten ebenfalls in geringer Menge identifiziert werden. Alle anderen Substanzen waren nicht remobilisierbar.

Zudem gelangen die Nachweise hauptsächlich für die Substratschicht zwischen 10 und 20 cm Tiefe (Sand/Silikatkolloid/Kompost). Für die einmalig im November entnommenen Substratproben mit Pflanzenkohlebeimischung aus einer Substrattiefe von 30 - 40 cm (Lysimetervariante 5) gelang kein Nachweis von Arzneiwirkstoffen.

Eine allgemeine Tendenz zur Anreicherung von Arzneiwirkstoffen mit fortschreitender Versuchsdauer von August bis November wurde nicht beobachtet.

Tabelle 23: ermittelte Arzneiwirkstoffkonzentrationen als Einzelfunde in µg/kg Substrat TS in oberflächennahen Substrattiefen der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 im Monat August 2012; grün unterlegt: Messergebnisse der externen Referenzanalytik; (n.w. = nachweisbar aber vorläufig nicht sicher zu quantifizieren)

Wirkstoff	Tiefe	Variante 1	Variante 4		Variante 5	
CBZ	0 10 cm	0,88	1,0	1,7	n.n.	n.w.
	10 – 20 cm	n.w.	7,2	3,6	n.n.	8,0
CBZ-Epo	0 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.w.	n.n.	n.w.
CBZ-dihy	0 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
SMX	0 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.w.
Ace-SMX	0 10 cm	n.n.	1,52	n.n.	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
CIP	0 10 cm	n.b.	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
DIC	0 10 cm	n.n.	1,0	n.n.	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	8,9	n.w.	n.n.	n.w.
4'-Hy-DIC	0 10 cm	n.n.	n.n.	n.w.	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
5-Hy-DIC	0 10 cm	n.b.	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
EE2	0 10 cm	n.b.	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.
	10 – 20 cm	n.b.	n.n.	n.b.	n.n.	n.b.

Tabelle 24: ermittelte Arzneiwirkstoffkonzentrationen als Einzelfunde in µg/kg Substrat TS in verschiedenen Substrattiefen der Lysimetervarianten 1, 4 und 5 im Monat November 2012

Wirkstoff	Tiefe	Variante 4	Variante 5	Wirkstoff	Tiefe	Variante 4	Variante 5
CBZ	0 - 10 cm	n.n.	1,0	CIP	0 - 10 cm	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	7,16		10 – 20 cm	n.n.	n.n.
	30 cm	-	n.n.		30 cm	-	n.n.
CBZ-Epo	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	DIC	0 - 10 cm	n.n.	3,08
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.		10 – 20 cm	n.n.	1,0
	30 cm	-	n.n.		30 cm	-	n.n.
CBZ-dihy	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	4'-Hy-DIC	0 - 10 cm	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.		10 – 20 cm	n.n.	n.n.
	30 cm	-	n.n.		30 cm	-	n.n.
SMX	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	5-Hy-DIC	0 - 10 cm	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.		10 – 20 cm	n.n.	n.n.
	30 cm	-	n.n.		30 cm	-	n.n.
Ace-SMX	0 - 10 cm	n.n.	2,0	EE2	0 - 10 cm	n.n.	n.n.
	10 – 20 cm	n.n.	n.n.		10 – 20 cm	n.n.	n.n.
	30 cm	-	n.n.		30 cm	-	n.n.

### 3.1.5 Hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert

Nach 8 - 9 Monaten Betriebsdauer (einschließlich Einfahrzeit) wurde der Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ -Wert) der Lysimeter mittels Doppelring-Infiltration bestimmt. Vordergründig sollte untersucht werden, inwieweit die hydraulische Durchlässigkeit durch den Einbau der zur Anwendung gekommenen Zuschlagstoffe verändert wird.

Für den eingebauten Sand betrug der geschätzte  $k_f$ -Wert nach Hazen (DIN 18123)  $8,3 \times 10^{-4} \text{ m} \times \text{s}^{-1}$ . Die mittels Doppelring-Infiltration ermittelten Werte der jeweiligen Lysimeter sind in Tabelle 25 aufgeführt. Es wurde deutlich, dass der Einbau von Kompost, Silikatkolloid und insbesondere auch von Pflanzenkohle die Wasserdurchlässigkeit des Filterkörpers nur unwesentlich herabsetzte. Bei einem Vergleich der Varianten untereinander zeigte sich kein gravierender Unterschied.

Tabelle 25: ermittelte hydraulische Durchlässigkeitsbeiwerte ( $k_f$ -Werte) verschiedener Lysimetervarianten nach etwa 8 Monaten Betriebsdauer

Versuchsvariante	$k_f$ -Wert nach DIN 19682 ( $\text{m} \times \text{s}^{-1}$ )
Variante 1	$5,6 \times 10^{-4}$
Variante 3	$5,0 \times 10^{-4}$
Variante 4	$5,2 \times 10^{-4}$
Variante 5 (unbepflanzt)	$6,2 \times 10^{-4}$

### 3.1.6 Filterbepflanzung

#### Sprosswachstum und Biomassebildung

Innerhalb weniger Monate hatte sich auf den mit spezieller Mischbepflanzung ausgestatteten Varianten 2 – 4 ein sehr kräftiger, vitaler und dichter *Phalaris*-Bestand ausgebildet (Abbildung 13). Bereits im Juli wurden Wuchshöhen von 200 cm und mehr gemessen (einschließlich Blütenstand). Besonders imposant war die Biomasseproduktion von *Phalaris* auf den mit Pflanzenkohle ausgestatteten Varianten 3 und 4 (Tabelle 26). Verbreitet trat bei *Phalaris* Blattlausbefall auf, der sich aber zu keinem Zeitpunkt zum Massenbefall entwickelte und daher nur geringe Schäden an den Blättern verursachte. Auch *Lythrum* entwickelte einen vitalen Bestand mit kräftigen Pflanzen (maximale Wuchshöhe 150 cm). In der Wuchsleistung blieb *Lythrum* allerdings deutlich hinter *Phalaris* zurück.

Sowohl *Lythrum* als auch *Phalaris* zeichneten sich durch eine starke Blütenbildung aus. Das Sprosswachstum von *Iris* blieb während des gesamten Untersuchungszeitraumes spärlich bzw. gehemmt (maximale Wuchshöhe < 100 cm), da die ursprünglich mit *Iris* bepflanzten Lysimeterflächen zügig von *Phalaris* überwachsen wurden. Eine Ernte der Irispflanzen erfolgte daher nicht, geschätztes Biomasseaufkommen < 200 g Frischgewicht je Lysimeter.

Die Lysimetervariante 1 wurde ausschließlich mit *Phragmites* bepflanzt. *Phragmites* zeigte im Vergleich mit *Phalaris* ein eher moderates Wachstum. Die Pflanzen blieben zunächst zart und schwach im Wuchs. Erst im Sommer setzte stärkeres Wachstum ein, so dass sich letztendlich mit fortgeschrittener Sommerzeit ein guter Bestand ausbildete. Die Sprosse erreichten im August Wuchshöhen von maximal 150 cm.



Abbildung 13: kräftig entwickelte Filtervegetation im Juli 2012, *Lythrum* und *Phalaris* in Blüte

Tabelle 26: ermittelte oberirdische Biomasse der Lysimetervegetation im Oktober 2012, dargestellt als Frischgewicht/Trockengewicht in Gramm. Im Klammern ist der Wassergehalt in % angegeben.

Spezies	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4
<i>P. arundinacea</i>	-	4759/1712 (64)	5806/2088 (64)	6688/2406 (64)
<i>L. salicaria</i>	-	1602/777 (52)	1921/932 (51)	989/480 (51)
<i>P. australis</i>	1863/779 (58)	-	-	-

### Wurzelwachstum

Das Wurzelwerk der Filterpflanzen wurde bis Substrattiefen von maximal 20 - 30 Zentimeter untersucht. Das Vordringen in tiefere Bodenlagen wurde vermieden, um die weitere Funktionalität der Filter nicht zu gefährden (Störung der einzelnen Substratlagen).

*Phalaris* zeigte ein starkes oberflächennahes Rhizom- bzw. Stolonenwachstum, bei gleichzeitiger Ausbildung eines dichten Feinwurzelerkes. Ein kräftiges Feinwurzelerwachstum konnte auch für *Lythrum* beobachtet werden. *Phragmites* war durch die Entwicklung von zahlreichen direkt in die Tiefe des Substrates wachsenden Rhizomen gekennzeichnet, die vom oberflächennahen Wurzelwerk abzweigten, wobei von diesen allgemein kräftigeren Wurzeln nur ein geringes Wachstum eines Feinwurzelerkes ausging. Eine Ernte von Wurzeln zur Bestimmung der Wurzelbiomasse wurde nicht durchgeführt.

### Stichprobenartige Untersuchung der Filterbepflanzung auf Mykorrhizainfektionen

Zur Feststellung von Mykorrhizierungsgraden wurde das Wurzelwerk der Filterbepflanzung vor dem Einbringen der Stauden in die Filter und noch einmal zum Ende der Vegetationsperiode 2012 durch Entnahme von Wurzelstücken aus den Filtern stichprobenartig untersucht. Während im Frühjahr vor dem Setzen der Pflanzen keine Mykorrhiza in den untersuchten Wurzeln gefunden wurde, ließ sich im Herbst bei allen Pflanzenspezies eine durchgreifende Infektion der Wurzeln ermitteln (Tabelle 27).

Besonders hohe Mykorrhizierungen verzeichneten die Wurzeln von *Lythrum* und *Iris*. Häufig erreichten die Mykorrhizapilze mit ihren Hyphenstrukturen in den Wurzelsegmenten eine Ausdehnung zwischen 50 - 75%. Unter Berücksichtigung des Fehlens von Mykorrhiza in den untersuchten Wurzeln der Filterpflanzen vor dem Setzen im Frühjahr, stellt sich ein optimaler Entwicklungsverlauf dar. Bemerkenswert sind die vorgefundenen, wenn auch allgemein deutlich geringer ausfallenden, Mykorrhizierungen in den Wurzeln der herkömmlichen Schilfbepflanzung (*Phragmites*) in Variante 1, da die Pflanzen dieser Variante nicht mit

Mykorrhizainokulum beimpft wurden. Als Ursache für diese Infektionen können natürlich verbreitete Mykorrhizapilzsporen angenommen werden.

Tabelle 27: Mykorrhizainfektionen in den Wurzeln der Filtervegetation im Herbst 2012

Spezies	Versuchsvarianten	beprobte Pflanzen	Mykorrhizierung des Wurzelwerks					
			keine Myk.	bis 5%	5-25%	25-50%	50-75%	75-100%
<i>P. australis</i>	1	A	x					
		B			x			
		C			x			
		D			x			
<i>P. arundinacea</i>	2	A			x			
		B				x		
		C				x		
		D				x		
	4	A				x		
		B				x		
		C				x		
		D		x				
<i>I. pseudacorus</i>	2	A					x	
		B					x	
		C				x		
		D					x	
	4	A					x	
		B					x	
		C				x		
		D					x	
<i>L. salicaria</i>	2	A					x	
		B					x	
		C					x	
		D					x	
	4	A						x
		B					x	
		C				x		
		D					x	

Von jeder Versuchsvariante wurden 4 Individuen (A – D) untersucht, je Individuum ist der Mittelwert aus fünf Wurzelsegmenten dargestellt

## 3.2 Säulenversuch

### 3.2.1 Wirkstoffkonzentrationen in den Eluaten der Versuchssäulen

Im folgenden Abschnitt wird die ermittelte Schadstofffreisetzung als prozentualer Quotient der kumulierten Schadstoffmenge in Relation zum applizierten Schadstoffeintrag bilanziert. Appliziert wurden die Säulen mit einer hypothetisch errechneten 10jahresfracht von Arzneiwirkstoffen (siehe Kapitel 2.4.2). Gleichzeitig sind die stoffbezogenen Konzentrationen in den Eluaten der Versuchssäulen als „abflussgewichtete mittlere Konzentrationen“ (AMK; Quotient aus kumulierter Stoffmenge und kumuliertem Sickerwasseranfall) in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Neben den ursprünglich applizierten fünf Ausgangswirkstoffen fanden sich in den Eluaten aller 3 Säulenvarianten auch verschiedene Metaboliten, insbesondere Carbamazepin-10,11-epoxid und 4'-Hydroxydiclofenac (Tabelle 28).

Tabelle 28: ermittelte Elution der applizierten Arzneiwirkstoffe aus den Versuchssäulen 1 - 3,  $\Sigma_{\text{total}}$  (kumulierte Stoffmenge bei Versuchsende) in  $\mu\text{g}$ , AMK (abflussgewichtete mittlere Konzentration) in  $\mu\text{g/l}$ , AF (Ablauffracht) in % bezogen auf die Dotierung der Arzneiwirkstoffe

Wirkstoff	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)
CBZ	1162	74,02	14,53	28,34	1,82	0,35	2,94	0,19	0,04
CBZ-Epo	0,88	0,07	0,01	0,043	0,003	0,0005	0,19	0,01	0,002
CBZ-dihy	4,32	0,28	0,054	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	-
SMX	665	42,39	16,65	10,61	0,68	0,27	0,92	0,057	0,023
Ace-SMX	134	8,57	3,37	4,22	0,27	0,11	9,51	0,62	0,24
CIP	37,43	2,38	0,05	0,89	0,057	0,04	7,99	0,52	0,39
DIC	1115	71,05	4,85	63,89	4,09	0,28	17,98	1,16	0,08
4'-Hy-DIC	37,38	2,38	0,16	n.n.	n.n.	-	1,06	0,07	0,004
5-Hy-DIC	49,33	3,14	0,21	1,49	0,096	0,007	n.n.	n.n.	-
EE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Dotierung (je Säule) in  $\mu\text{g}$ : Diclofenac 23000, Carbamazepin 8000, Sulfamethoxazol 4000, Ciprofloxacin 2000, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol 4  $\mu\text{g}$

Während für die Varianten 2 und 3 die gemessene Gesamtablauffracht bezogen auf die Dotierung für alle untersuchten Substanzen stets unter 1% blieb, erreichten die Gesamtablauffrachten von Säulenvariante 1 für Carbamazepin und Sulfamethoxazol Werte um 15% und für Diclofenac knapp 5%. Für das Acetyl-Sulfamethoxazol wurden hinsichtlich des ursprünglich dotierten Sulfamethoxazols über 3% Ablauffracht ermittelt.

In den Tabellen 29 - 31 sind (u. a.) die ermittelten Wirkstofffrachten ausgewählter Stoffe bezogen auf die jeweiligen Versuchsphasen dargestellt. Bei den Varianten 2 und 3 konzentrierten sich die Befunde im Sickerwasser auf die frühen Versuchsphasen. Mit Versuchsende (siehe „Betriebsphase“ Mitte – Ende) ließen sich kaum noch Wirkstoffe nachweisen (siehe Abflussgewichtete Mittlere Konzentrationen, AMK). In den Eluaten von Säule 1 fanden sich dagegen auch noch am Ende des Versuches Wirkstoffe, wenn auch mit abnehmender Tendenz (siehe Abflussgewichtete Mittlere Konzentrationen, AMK). Anteilig waren die Ablauffrachten unmittelbar im Anschluss an die Dotierungsphase auffallend hoch.

Tabelle 29: Carbamazepin im Sickerwasser der Säulenvarianten in den jeweiligen Versuchsphasen,  $\Sigma_{\text{total}}$  = kumulierte Stoffmenge, AMK (abflussgewichtete mittlere Konzentration) in  $\mu\text{g/l}$ , AF (Ablauffracht) in % bezogen auf die Dotierung der Arzneiwirkstoffe

Versuchsphasen	Tage	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
		$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)
Dotierungsphase	1 - 7	0,85	1,36	0,01	0,029	0,06	0,0004	n.n.	n.n.	-
Zwischenphase	8 - 17	616	911	7,70	15,44	21,34	0,19	0,39	0,57	0,005
Betriebsphase (Anfang)	18 - 25	941	98,08	11,76	22,63	2,17	0,28	1,68	0,39	0,02
Betriebsphase (Mitte)	26 - 38	1100	28,85	13,75	27,95	0,96	0,35	2,94	0,12	0,04
Betriebsphase (Ende)	39 - 48	1162	11,24	14,53	28,34	0,07	0,35	2,94	n.n.	0,04
Dotierung in $\mu\text{g}$		8000			8000			8000		

Tabelle 30: Diclofenac im Sickerwasser der Säulenvarianten in den jeweiligen Versuchsphasen,  $\Sigma_{\text{total}}$  = kumulierte Stoffmenge, AMK (abflussgewichtete mittlere Konzentration) in  $\mu\text{g/l}$ , AF (Ablauffracht) in % bezogen auf die Dotierung der Arzneiwirkstoffe

Versuchsphasen	Tage	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
		$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)
Dotierungsphase	1 - 7	0,37	0,59	0,002	n.n.	n.n.	-	7,86	17,23	0,03
Zwischenphase	8 - 17	802	1187	3,49	53,21	73,70	0,23	11,57	5,43	0,05
Betriebsphase (Anfang)	18 - 25	1052	75,45	4,58	53,81	0,18	0,23	12,43	0,26	0,05
Betriebsphase (Mitte)	26 - 38	1085	5,95	4,72	60,73	1,25	0,26	15,51	0,56	0,07
Betriebsphase (Ende)	39 - 48	1115	2,83	4,85	63,89	0,57	0,28	17,98	0,45	0,08
Dotierung in $\mu\text{g}$		23000			23000			23000		



Tabelle 31: Sulfamethoxazol im Sickerwasser der Säulenvarianten in den jeweiligen Versuchsphasen,  $\Sigma_{\text{total}}$  = kumulierte Stoffmenge, AMK (abflussgewichtete mittlere Konzentration) in  $\mu\text{g/l}$ , AF (Ablauffracht) in % bezogen auf die Dotierung der Arzneiwirkstoffe

Versuchsphasen	Tage	Säule 1			Säule 2			Säule 3		
		$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)	$\Sigma_{\text{total}}$ in $\mu\text{g}$	AMK in $\mu\text{g/l}$	AF (%)
Dotierungsphase	1 - 7	1,23	1,96	0,03	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	-
Zwischenphase	8 - 17	616	910	15,41	8,99	12,46	0,22	0,150	0,22	0,004
Betriebsphase (Anfang)	18 - 25	651	10,50	16,28	9,34	0,12	0,23	0,150	n.n.	0,004
Betriebsphase (Mitte)	26 - 38	658	1,35	16,47	10,61	0,22	0,27	0,919	0,14	0,023
Betriebsphase (Ende)	39 - 48	665	1,29	16,65	10,61	n.n.	0,27	0,919	n.n.	0,023
Dotierung		4000			4000			4000		

### 3.2.2 Wirkstoffkonzentrationen in den Substraten der Versuchssäulen

Tabelle 32 zeigt die Ergebnisse der Substratuntersuchungen zu den Bodensäulen. Wie schon bei den Lysimeterversuchen, gestatten die gewonnenen Daten nur vorsichtige Aussagen zum Verhalten der applizierten Substanzen in den Filtersubstraten, da bisher noch keine validierten Methoden zur umfassenden Extraktion der betreffenden Arzneiwirkstoffe vorliegen. Zuverlässige Stoffbilanzierungen zum Verbleib der Stoffe sind daher noch nicht möglich.

Ein Nachweis der applizierten Wirkstoffe bzw. der potenziell entstehenden Metaboliten erfolgte nur teilweise. Auffällig sind die deutlichen Befunde, insbesondere in Variante 3, für Carbamazepin und für trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin als dessen Metabolit. Schon bei den Lysimetersubstraten war das nachweislich extrahierte Stoffspektrum im Wesentlichen von Carbamazepin bestimmt. Möglicherweise ist der hohe Carbamazepinwert in der nach oben hin abschließenden 10 cm mächtigen Substratschicht anteilig auf Adsorptionsvorgänge an organische Kompostbestandteile zurückzuführen.

Auch Diclofenac und Sulfamethoxazol konnten in einigen Proben nachgewiesen werden. Keine Befunde gab es für den bisher kaum untersuchten Wirkstoff Ciprofloxacin.

Beim reinen Sandsubstrat der Säulenvariante 1 gelang für keine der untersuchten Substanzen ein Nachweis.

Die Nachweise von zum Teil hohen Gehalten der Metaboliten trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin und Acetylsulfamethoxazol belegen umfassend stattfindende Abbauprozesse der Ausgangswirkstoffe (Variante 3).

Tabelle 32: Nachweis von Arzneimittelwirkstoffen und Metaboliten in verschiedenen Substrattiefen der Säulenvarianten 1 - 3, Konzentrationsangaben in µg/kg TS, Wert in Klammern stellt den errechneten Gesamtgehalt in µg bezogen auf die verwendete Substratmenge dar

Wirkstoff	Säulenvariante 1		Säulenvariante 2			Säulenvariante 3		
	0-30 cm	40-80 cm	0-10 cm	10-40 cm	50-80 cm	0-10 cm	10-40 cm	50-80 cm
CBZ	n.n.	n.n.	71,00 (106)	308 (1695)	n.n.	1756 (2634)	7,05 (34,55)	17,70 (86,73)
CBZ-Epo	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
CBZ-dihy	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	339 (1661)	n.n.
DIC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	41,27 (61,90)	5,20 (25,48)	n.n.
4-Hy-DIC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
5-Hy-DIC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
SMX	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,12 (25,09)	n.n.
Ace-SMX	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	122 (600)	n.n.
CIP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
EE	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Dotierung je Säule in µg: Diclofenac 23000, Carbamazepin 8000, Sulfamethoxazol 4000, Ciprofloxacin 2000  
 Variante 1 = 100% Sand, Variante 2 = 0-10 cm 100% Sand, sonst 15% Pflanzenkohle + 85% Sand,  
 Variante 3 = 0-10 cm 100% Sand, sonst 30% Pflanzenkohle + 70% Sand

## 4. Diskussion

### 4.1 Gewässertypische Standardparameter

#### pH-Wert

Der durchschnittliche pH-Wert im Zulaufwasser der Bodenfilter liegt im neutralen Bereich. Durch die Filterpassage erhöht sich der pH-Wert in allen Varianten um etwa 0,5 Einheiten auf ca. pH 7,5 (Tabelle 10). Der wesentliche Grund für den Anstieg dürfte auf den Einfluss der alkalisch reagierenden Einbaumaterialien zurückzuführen sein. Die Wasserstoffionenkonzentration liegt nach der Filterpassage im Optimalbereich, die meisten Mikroorganismen zeigen in diesem Bereich ideale Wachstumsraten. Die Qualität aufnehmender Gewässer wird daher nicht nachteilig beeinflusst.

#### Sauerstoffgehalt

Grundsätzlich erhöht sich der Sauerstoffgehalt durch die Filterpassage erheblich. Für alle Varianten kann eine Steigerung des Sauerstoffgehaltes in den Abläufen gegenüber dem Zulauf > 100% nachgewiesen werden (S. 31, Tab. 11). Ein wichtiger Grund für diese Begebenheit dürfte sicherlich darin liegen, dass das oberflächlich infiltrierende Abwasser bei der turbulenten Passage durch die Porenluft des Filterkörpers zusätzlich belüftet wird [US06],[Wal08]. Die Filter tragen also durch physikalische Belüftung zur Verbesserung der Wasserqualität bei. Im Vergleich der Filtervarianten miteinander sind keine auffälligen Unterschiede sichtbar. Ein durch die Vegetation hervorgerufener Anreicherungsseffekt kann nicht nachgewiesen werden. Im engen Bezug zur Temperatur wurden im Hochsommermonat August bei gemessenen Wassertemperaturen von > 20°C die niedrigsten Sauerstoffgehalte gemessen (Anhang Abb. B).

#### Abfiltrierbare Stoffe

Die abfiltrierbaren Stoffe (AfS) sind ein Maß für ungelöste Sink-, Schweb- und Schwimmstoffe in Wässern. Ihr Gehalt korreliert oft mit der Trübung oder Färbung des Wassers. Sie stellen eine Mixtur unterschiedlichster Stoffe dar, wobei am Untersuchungsstandort im Ablauf des Nachklärbeckens Klärschlammbestandteile den dominierenden Anteil ausmachen dürften. Der Eintrag mit Schwebstoffen auf die Filter ist mit 7 - 8 mg x l<sup>-1</sup> gering, daher konnten auch nach 8 Monaten Filterbetrieb keine deutlichen Ablagerungen (mechanische Ausfilterung) auf den Filteroberflächen beobachtet werden. Vermutlich werden die abgefilterten Schwebstoffe mikrobiell zügig zersetzt. Ein niedriger AfS-Gehalt ist für einen dauerhaften kolmationsfreien Filterbetrieb vorteilhaft. Allgemein besteht bei Bodenfiltern erst ab >100 mg x l<sup>-1</sup> AfS ein hohes Risiko zur Verblockung des Porensystems [FW03].

In den Abläufen der Filtervarianten sind keine großen Konzentrationsunterschiede bei den AfS festzustellen. Die Konzentrationen sind gegenüber dem Zulauf zwischen 60% - 75% reduziert (Tabelle 10).

Neben den Substraten kommt auch den Pflanzen durch die Ausbildung dichter Wurzelwerke eine gewisse Aufgabe bei der mechanischen Partikelreduktion zu, dafür sprechen die ermittelten Werte der Varianten 2 - 4 mit ihrer speziell eingebrachten Bepflanzung.

#### TOC

Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC-Wert, total organic carbon) beschreibt als Summenparameter die Belastung eines Gewässers mit organischer Substanz. Da der TOC unabhängig von der Oxidationsstufe die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff direkt bestimmt, ist die TOC-Bestimmung relativ frei von Matrixeinflüssen. Aus Tabelle 33 ist die Beziehung des gelösten Kohlenstoffgehaltes zur Gewässergüte zu entnehmen.

Tabelle 33: Beziehung des TOC zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

<b>Gewässer-güteklasse</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
$C_{org.} (mg \times l^{-1})$	1,6	2,3	3,8	9,4

Insbesondere in den Filtervarianten 3 - 5 fällt die Reduktion des TOC durch die Filterpassage sehr deutlich aus. Bis auf wenige Ausnahmen bleibt der nachgewiesene TOC in diesen Varianten  $< 3 \text{ mg} \times l^{-1}$  und damit unterhalb des Messbereiches der angewendeten Nachweismethode (Tabelle 11). Die ermittelten Messwerte belegen die bedeutende Rolle der Pflanzenkohle bei der TOC Reduktion. Dies ist umso so höher zu bewerten, als dass die Filtereluate in der Regel durch Zersetzungsprozesse organischer Substanz in oder auf der Filtermatrix (z. B. Kompostbeigaben, abgestorbene Pflanzenteile, Ablagerungen) einen zusätzlichen TOC Input erfahren [BAYLU08b].

### CSB

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) dient zur Quantifizierung der Abwasserbelastung mit schwer abbaubaren organischen Substanzen, die bei Einleitung in Gewässer den Sauerstoffhaushalt belasten. Er erfasst sowohl biologisch abbaubare als auch biologisch nicht abbaubare organische Stoffe. Daher ist der CSB stets größer als der  $BSB_5$  und das Verhältnis  $BSB_5 : CSB < 1$  [BR90]. Ähnlich wie beim  $BSB_5$  besteht eine Beziehung des CSB-Wertes zum Trophiegrad des Wassers (Tabelle 34).

Tabelle 34: Beziehung des CSB zum Trophiegrad von Stillgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [LAWA98]

<b>Trophie</b>	<b>oligotroph</b>	<b>mesotroph</b>	<b>eutroph</b>	<b>hypertroph</b>
$CSB (mg \times l^{-1})$	1 - 2	8 - 9	20 - 65	
<b>Gewässer-güteklasse</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
$CSB (mg \times l^{-1})$	2 - 15	15 - 40	40 - 100	> 100

Die Gewässerqualität der Filterabläufe ist bezüglich der chemischen Sauerstoffzehrung bei allen Filtervarianten gegenüber dem Zulauf deutlich verbessert (Tabelle 11). Neben einer effektiven CSB-Reduktion, die auf die sehr gute mechanische Filtration während der Filterpassage zurückzuführen sein dürfte, sorgen zusätzlich auch sorptive Vorgänge an der Pflanzenkohle für eine besonders effiziente CSB-Reduktion. Denn insbesondere bei den Filtervarianten mit Pflanzenkohle sind die CSB-Gehalte in den Abläufen mit  $< 15 \text{ mg} \times l^{-1}$  und bezüglich des Trophiegrades mit oligotrophen Gewässern vergleichbar.

### $BSB_5$

Sauerstoff wird als Oxidationsmittel für den Abbau von organischem Material verbraucht. Der Biochemische Sauerstoffbedarf ( $BSB_5$ ) ist definiert als die Menge Sauerstoff, die im Laufe von n Tagen von Mikroorganismen verbraucht wird, um die in 1 Liter Wasser vorhandenen organischen Stoffe bei  $20^\circ\text{C}$  oxidativ abzubauen. Der  $BSB_5$  dient insbesondere als Schmutzstoffparameter und weist auf den Gehalt biochemisch leicht abbaubarer Verbindungen hin. Üblicherweise wird der  $BSB_5$  verwendet, der den Sauerstoffverbrauch durch Mikroorganismen innerhalb von 5 Tagen definiert.

Im Zusammenhang mit dem CSB und dem TOC-Wert ist die organische Verunreinigung des Wassers zu charakterisieren. Tabelle 35 verdeutlicht die Beziehung von  $BSB_5$  zum

Trophiegrad von Fließgewässern und Gewässergüteklassen der LAWA. So zeichnen sich nährstoffarme Gewässer durch eine geringe Sauerstoffzehrung aus.

Tabelle 35: Beziehung des BSB<sub>5</sub> zum Trophiegrad von Fließgewässern und zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98],[LAWA98]

Trophie	oligotroph	mesotroph	eutroph	hypertroph
BSB <sub>5</sub> (mg x l <sup>-1</sup> )	< 3	3 – 5,5	5,5 - 14	> 14
<b>Gewässer-güteklasse</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
BSB <sub>5</sub> (mg x l <sup>-1</sup> )	1,1	3,2	9,9	14,2

Während die organische Belastung im Zulauf zu den Filtern einen BSB<sub>5</sub> zwischen 2,9 und 5,5 mg x l<sup>-1</sup> erfordert und somit den Belastungswerten eines mesotrophen Gewässers entspricht, reduziert sich der BSB<sub>5</sub> in den Filterabläufen erheblich (Tabelle 11). In den Varianten 3 - 5 geht die Entfernung biochemisch oxidierbarer Stoffe soweit, dass ein BSB<sub>5</sub> von mehr als 1 mg x l<sup>-1</sup> nicht überschritten wird. Dies entspricht einer Belastung mit biochemisch oxidierbaren Stoffen, wie sie normalerweise in oligotrophen Gewässern vorkommt. Vermutlich beruht dieser positive Effekt auf den Einfluss der Pflanzenkohle mit ihrer Eigenschaft, organische Bestandteile verstärkt zurückzuhalten. Die mit Pflanzenkohle bestückten Bodenfilter können daher wesentlich zu einer Verbesserung der Gewässerqualität beitragen.

### Stickstoffverbindungen

Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ist das Endprodukt des Proteinabbaus und gilt als Indikator für eine organische Gewässerbelastung (Tabelle 36). Unter gewässerökologischem Aspekt beruhen die Auswirkungen auf einem pH- und temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem potenziell toxischen Ammoniak (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> ↔ NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O), wobei Ammoniumgehalte von 0,5 - 1 mg x l<sup>-1</sup> toxisch wirken. In geringerem Maß ist Ammonium für eine eutrophierende Gewässerbelastung verantwortlich. Eine stärkere Gewässerbelastung verursacht die Nitrifikation (NH<sub>3</sub> + 2O<sub>2</sub> → NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 2 H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup>), die mit einem Sauerstoffbedarf von 4,57 g O<sub>2</sub> je Gramm NH<sub>4</sub>-N bei sommerlichen Temperaturen einen Zusammenbruch des Sauerstoffgehaltes im Gewässer bewirken kann. Gut durchlüftete, intakte Gewässer zeichnen sich generell durch höhere Nitrat- als Ammoniumwerte aus [BR90]. Unter reduzierenden Bedingungen kehrt sich dieses Verhältnis um und das Sauerstoffdefizit kann Ammonium-Toxizität hervorrufen. Dies kann bei starker organischer Belastung des Wassers, hohen Wassertemperaturen und bei Bodenfiltern insbesondere bei Einstausituationen der Fall sein.

Der Gesamtstickstoff (N<sub>ges.</sub>) beschreibt als Summenparameter den organischen Anteil an Stickstoff (Harnstoff, Peptid, Proteine) zuzüglich des anorganischen Stickstoffanteils (Ammonium bzw. Ammoniak und Nitrat) in einer Probe. Für die Einleitung in Gewässer darf der N<sub>ges.</sub> - Gehalt 18 mg x l<sup>-1</sup> nicht überschreiten.

Tabelle 36: Beziehung von Ammonium und Nitrat zu den Gewässergüteklassen der LAWA; I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

Gewässer-güteklasse	I	II	III	IV
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg x l <sup>-1</sup> )	0,08	0,16	0,9	12,2
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg x l <sup>-1</sup> )	1,2	3,0	4,4	2,6

Während das zufließende Ammonium von allen Filtervarianten stark reduziert wird, stellt sich für das Nitrat ein differenzierteres Bild da (Tabelle 11). Insbesondere die bepflanzten und mit

Pflanzkohle ausgestatteten Varianten entfernen Nitrat besonders effizient. Da dies vornehmlich in den Sommermonaten geschieht, dürfte hier ein besonders enger Zusammenhang zwischen Vegetationsphase/-wachstum und Aufnahme von Nitrat als essentieller Pflanzennährstoff vorliegen. Die gegenüber dem Zulauf mehrfach gering erhöhte Ablaufkonzentration der unbepflanzten Variante 5 ist charakteristisch insbesondere für unbepflanzte Bodenfilter. Ursache hierfür ist die mikrobiologische Ammoniumumsetzung, die synchron zur Sorption stattfindet, wobei das dabei gebildete Nitrat verstärkt ausgewaschen wird.

Zwar wird Ammonium anteilig zügig nitrifiziert, aber der überwiegende Teil wird durch Sorption im Filter zwischengespeichert. Durch die nachfolgende mikrobielle Nitrifikation im aeroben Milieu wird die Sorptionskapazität wiederhergestellt, d. h. ein wiederholtes „Trockenfallen“ des Filterkörpers zwischen den Beschickungsphasen ist eine grundlegende Voraussetzung für die Filtergeneration [Woz08],[SW05].

### Phosphat

Der Phosphatgehalt hat für die Gewässerqualität limnischer Ökosysteme eine zentrale Funktion. Phosphat limitiert als aquatischer Minimumfaktor in stehenden und langsam fließenden Gewässern das Wachstum von Phytoplankton und Mikroorganismen. Eine P-Übersorgung hat die schwerwiegende ökologische Konsequenz einer sauerstoffzehrenden Gewässereutrophierung, wodurch viele Wasserorganismen sterben. Die Beziehung zwischen  $PO_4^{3-}$  Konzentration und Gewässergüteklasse ist in Tabelle 37 dargestellt.

Tabelle 37: Beziehung des Phosphatgehaltes zur Gewässergüteklasse der LAWA;  
I: unbelastet, II: mäßig belastet, III: stark verschmutzt, IV: übermäßig verschmutzt [Kle98]

Gewässergüteklasse	I	II	III	IV
$PO_4^{3-}$ P (mg x l <sup>-1</sup> )	0,06	0,2	1	2,5

Während in den Anfangsmonaten des Filterversuches (Mai und Juni) die auffälligen Phosphatgehalte in den Filterabläufen auf Auswaschungsvorgänge der eingebauten Filtersubstrate zurückzuführen sind, wird dieser Prozess in den Folgemonaten insbesondere durch die Aufnahme von Phosphat von der Vegetation als Pflanzennährstoff kompensiert (Tabelle 11). Denn lediglich die Abläufe der unbepflanzten Variante 5 zeigen Phosphatgehalte, die den Phosphatkonzentrationen der Zuläufe entsprechen oder diese sogar leicht übersteigen. Durch die Reduktion von Phosphat in den Abläufen der bepflanzten Varianten kann ein wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Gewässerökologie geleistet werden.

### 4.2 Keimzahlen

In Tabelle 38 ist die Beziehung von Keimzahlen (KbE) zum Trophiegrad von Stillgewässern aufgeführt. Gegenüber den Zuläufen wurde stets eine Reduktion der Keimzahlen gemessen, wobei die ermittelten Werte überwiegend den Werten von mesotrophen Stillgewässern vergleichbar sind. Die gute Reinigungsleistung aus dem Sommermonat Juli mit einer Eliminationsleistung um mindestens 1 log-Stufe konnte durch die zweite Messung im November nicht bestätigt werden (Tabelle 12). In welche Richtung der Trend der Reinigungsleistung letztendlich zeigt sollte durch weitere Untersuchungen nachvollziehbar werden. Vorliegende Ergebnisse anderer Forschungsarbeiten belegen unterschiedliche Leistungspotenziale zur Keimreduktion. Für die Bodenfilter „Wülfrath“, „Oberelsungen“, „Kleingladenbach“ und „Fulda-Fellenweg“ wird eine Hygienisierung von 1,1 - 2,4/ 0,5 - 1,5 log-Stufen angegeben, für die Filter „Alsdorf“ und „Waldangeloch“ eine etwas geringere Keimelimination von 0,15 - 0,8 bzw. 0,44 - 1,3 log-Stufen (zitiert in [Orb09]).

Tabelle 38: Beziehung von Keimzahlen (KbE) zum Trophiegrad von Stillgewässern (<http://wikipedia.org/wiki/trophiesystem>)

Trophie	oligotroph	mesotroph	eutroph	hypertroph
KbE (n x ml <sup>-1</sup> )	< 10 <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>

### 4.3 Arzneiwirkstoffe in den Wasserproben

#### 4.3.1 Aufbereitung und Messung der Wasserproben

Als Grundlage für die Aufbereitung von Abwasserproben war die Methodenvorschrift zur Untersuchung von mittelpolaren Pestiziden aus Wässern der EPA [EPA526], [EPA515.1], [EPA1624], [DIN EN1528-1]. Die hier zu bearbeitenden Wirkstoffe bieten das gesamte chemische Wechselwirkungspotenzial. Das Hormon Ethinylestradiol besitzt einem hohen log K<sub>ow</sub> von ~4, kann daher als unpolar gelten und zeigt starke Sorptionsneigungen an Schwebstoffoberflächen und Bodenpartikeln. Diese Sorption bedingt die weite aquatische Verbreitung des eigentlich nur gering wasserlöslichen Stoffes. Gemeinsam mit Diclofenac, seinen beiden Metaboliten und Carbamazepin hat sich die SPE-Elution unter sauren Versuchsbedingungen als reproduzierbarer und ertragreicher erwiesen [ZM09], [CK12], [LT11]. Ciprofloxacin und Sulfamethoxazol zählen mit ihren geringen log K<sub>ow</sub> Werten um 0,28 bzw. 0,48 zu den mittelpolaren Stoffen. Mit dem Acetyl-Sulfamethoxazol konnten diese beiden Verbindungen in neutralen Eluaten zuverlässig extrahiert werden [BS09], [GS04], [FM10].

Zum einen spielen die funktionellen Gruppen eine wichtige Rolle bei der Interaktion zwischen Partikeloberflächen und wässriger Umgebung, zum anderen kann diese wiederum durch den pH-Wert beeinflusst sein. Da die bearbeiteten Eluate neutrale pH-Werte aufweisen, gilt es diesen deutlich abzusenken, um das Protonierungsgleichgewicht besonders des 17- $\alpha$ -Ethinylestradiols, Diclofenacs und Carbamazepins in die protonierte Form zu zwingen. So wird die maximale Sorptionsfähigkeit an die Oberfläche des SPE-Materials sichergestellt um diese über den gesamten Anreicherungsprozess stabil zu halten.

Leider ist hierbei die Schwebstoff- und Feinpartikel-Belastung ein nicht zu unterschätzender Störfaktor [CK11], [KS11]. Unerlässlich für die SPE-Extraktion war die Vorab-Filtration der Eluate durch Mikrofeinfilter. Die dabei zurückgehaltene Feinfraktion wurde bzgl. der Arzneistoffkonzentration noch nicht hinreichend untersucht und dadurch auftretende Verluste müssen noch beziffert werden. Zudem wirken sich gelöste Huminstoffe, Salzfrachten sowie Verfärbungen der Lösungen nachteilig auf die analytischen Trennverfahren aus. In der HPLC führen sie zu einem Anstieg des Grundrauschens der Basislinie, in der GC gibt es Probleme bei der Derivatisierung, starke Verschmutzungen im Injektorsystem und allgemein eine hohe Beanspruchung des analytischen Systems. Diese Störungen haben einen negativen Einfluss auf die Robustheit der Ergebnisse und müssen daher deutlich reduziert werden [BS09], [GB11].

Unter Berücksichtigung des pH-abhängigen Elutionsverhaltens konnte für 9 von 10 der zu untersuchenden Wirkstoffe eine Wiederfindung < 0,05  $\mu\text{g/l}$  aus den Lysimetereluaten ermittelt werden. Besonders die Metabolisierung von Arzneimitteln rückt verstärkt in den Fokus zur Untersuchung / Abschätzung möglicher umweltgefährdender Einflüsse [LANUV07]. Über die Metaboliten des Diclofenacs und des Sulfamethoxazols sind bisher nur wenige bzw. keine Daten hinsichtlich ihres Verhaltens in Abwasser und Böden verfügbar. Hier ergeben die Eluatuntersuchungen erste Datensätze zur Gewässerbelastung und Gefährdungsabschätzung von Arzneimittelmetaboliten in der aquatischen Umwelt.

Eine erfolgreiche Hormonbestimmung aus Abwässern mit den hier erreichten Bestimmungsgrenzen von < 0,001  $\mu\text{g/l}$  bzw. < 0,0002  $\mu\text{g/l}$  scheinen unter den bisher aufgeführten Extraktionsmethoden - besonders in der Routineanalytik kommerzieller Untersuchungslabors - nur mit besonderem Aufwand erreichbar und somit teuer [Institut Dr. Nowak, pers. Mitteilung]. Die angestrebten Zielwerte befinden sich im unteren Nachweisbereich und sind auch mit aufwändigster Analysetechnik nur noch schwer erfassbar. Sie bedürfen einer

exakten Probenvorbereitung und validierte Konzentrierungsschritte. Denkbar wäre für diese unpolare Stoffgruppe eine Extraktion mittels Passivsammler (SPME, PMDS-Twister) aus den Eluat, anschließender Extraktion mit Hexan und Vermessung via LC-MS/API oder via Derivatisierung mit BSTFA via GC-MS. Störend ist dabei immer die mitgeschleppte Matrix aus den komplexen Abwasser- bzw. Bodenextrakten. Diese sehr aufwändige Prozedur ist jedoch hinsichtlich Reproduzierbarkeit und Wiederfindung noch hinreichend zu validieren [DIN EN1528-1]. Ferner gibt es zur erfolgreichen Desorption dieser Stoffklasse aus Böden und Substraten keine befriedigenden Ergebnisse, so dass hier noch verstärkt weiter gearbeitet werden muss.

#### **4.3.2 Reinigungsleistung der Lysimeter**

Durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat werden die getesteten Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte wirksam zurückgehalten. Von dieser Feststellung auszunehmen ist allerdings das 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol, welches sich bisher noch nicht sicher in den Proben nachweisen bzw. quantifizieren lässt (siehe oben). Im Vergleich mit dem Zulauf sowie mit den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 zeigen die Abläufe der Filtervarianten 3, 4 und 5 insgesamt betrachtet eine sehr gute Abreicherung. Bereits vorgeschlagene Qualitätsnormen (ETOX [UBA08]) können größtenteils eingehalten werden (Kapitel 1.1). Hinsichtlich der Höhe der Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat (15 Volumenprozent Variante 3 bzw. 30% Variante 4) ist bisher noch kein Unterschied bei der Reinigungsleistung zu beobachten. Auch lässt sich bisher kein eindeutiger „Pflanzeneffekt“ zugunsten einer Abreicherung feststellen (vergleiche Filter 4 und 5), wobei möglicherweise entsprechende Tendenzen vom Sorptionsvermögen der eingesetzten Pflanzenkohle bisher überdeckt werden. Über die Rolle der Pflanzen beim Schadstoffabbau wird noch an späterer Stelle ausführlich eingegangen.

Ein deutlicher Unterschied bei der Abreicherung zwischen den Varianten 1 und 2 zum Vorteil der einen oder anderen Variante lässt sich nicht erkennen. Potenzielle Richtkonzentrationen lassen sich meistens nicht einhalten.

Treten in den Filterabläufen Mehrbefunde gegenüber der Zugangsbelastung auf, sind davon überwiegend die Metaboliten betroffen. Als Ursache dafür dürften hauptsächlich Abbauprozesse bei den Muttersubstanzen in Frage kommen. Die Metabolisierung stellt in der Regel eine oxidative Umwandlung dar, die zu deutlich polarerer und wasserlöslicheren und damit auch mobileren Substanzen führt. Häufig werden Hydroxy- oder Carboxylgruppen gebildet [LANUV07]. Hinsichtlich dieser Gegebenheiten ist der erreichte Rückhalt durch die Filtervarianten 3 - 5 umso bemerkenswerter.

#### **Carbamazepin**

Carbamazepin wird größtenteils in metabolisierter Form aus dem Körper ausgeschieden [LANUV07]. Demzufolge wurden in den untersuchten Zulaufproben häufig die beiden Abbauprodukte Carbamazepin-10,11-Epoxid und trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydro-carbamazepin nachgewiesen. Im wässrigen Milieu gilt Carbamazepin dagegen als persistent, obwohl der log  $K_{OW}$  von 1,51 als niedrig einzustufen ist. Es wird in konventionellen Kläranlagen weder gut biologisch abgebaut noch an Klärschlamm adsorbiert [CK04]. Außerdem scheint es eine gute Mobilität zu besitzen. Auf letzteres deuten auch geringe Eliminationsraten des Stoffes während der Uferfiltration hin [TR05]. Diesbezüglich erklären sich die geringen Abreicherungen in den Abläufen der Filtervarianten 1 und 2 mit einem Sandkörper ohne Beigabe von Pflanzenkohle. Ist hingegen Pflanzenkohle im Filtersubstrat vorhanden, lassen sich aufgrund von Rückhaltevorgängen an der Pflanzenkohle gute Abreicherungserfolge erzielen (Tab. 13 - 15, Filtervarianten 3 - 5). So kann, abgesehen von wenigen Ausnahmen, der bereits erwogene Qualitätsnormwert von 0,5  $\mu\text{g/l}$  eingehalten werden. Gute Abreicherungseffekte bewirkt die Beigabe von Pflanzenkohle auch gegenüber den bereits erwähnten Metaboliten, wobei deren Eigenschaften zur Polarität bzw. Mobilität im Wasser aufgrund der vorangegangenen chemischen Abbauprozesse noch höher sein dürften.



### **Sulfamethoxazol**

Für Sulfamethoxazol zeigen die mit Pflanzenkohle ausgestatteten Filtervarianten 3 - 5 einen sehr ausgeprägten Rückhalt (Tab. 16, ausgenommen Novemberbeprobung aufgrund von Matrixeffekten). Der Arzneiwirkstoff wird im Boden als sehr mobil und außerordentlich persistent beschrieben ([KS05], [DL05], beide zitiert in [LANUV07]). Die geringe Sorptionsneigung beruht auf einen niedrigen  $\log K_{OW}$  von 0,89. Das beobachtete Rückhaltevermögen unter Verwendung von Pflanzenkohle ist daher besonders bemerkenswert. Vor allem bei einem Vergleich mit den Varianten 1 und 2 mit häufigen Konzentrationsnachweisen von Sulfamethoxazol unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die hohe Persistenz der Muttersubstanz drückt sich auch in einem insgesamt betrachtet niedrigen Nachweis von N4-Acetyl-Sulfamethoxazol sowohl im Zulauf als auch in den Filterabläufen (Tab. 17, einschl. Filter 1 und 2) aus.

### **Ciprofloxacin**

In konventionellen Kläranlagen wird Ciprofloxacin in der Regel gut eliminiert [LANUV07]. Trotz hoher Eliminationsleistungen in Belebtschlammverfahren mit Werten zwischen 70 - 90% lässt es sich jedoch nur schwer biologisch abbauen. Dies zeigte sich beispielsweise in verschiedenen Testreinigungungsverfahren für Flusswasser zur Aufbereitung von Trinkwasser, wobei Ciprofloxacin unter 13 untersuchten Substanzen am wenigsten umgesetzt wurde [VK07]. In Laborversuchen zeigten Al-Ahmad et al. ([AK99] zitiert in [EM11]) sogar, dass selbst nach 40 Tagen Versuchsdauer Ciprofloxacin durch Abwasserbakterien nicht abgebaut wurde (0% Abbau). Die zitierten Eliminationsleistungen in Kläranlagen dürften demnach überwiegend auf Sorptionsvorgänge beruhen. So liegt Ciprofloxacin nach Alder et al. [AH01] in Abwässern mit pH-Werten von 7 bis 8 mit einer positiv geladenen Aminogruppe vor, so dass eine Sorption an negativ geladenen Schlammbestandteilen erfolgen kann.

Die in dieser Arbeit ermittelte Wiederfindung von CIP beträgt bei pH7 82% / pH2 75% im Leitungswasser und lediglich 57% / < 50% im Zulaufwasser. Diesen Wert gilt es deutlich zu verbessern und das Verhalten dieses Wirkstoffes bei unterschiedlichen pH-Werten besser zu verstehen.

Über das Verhalten von Ciprofloxacin in Böden liegen bisher kaum Kenntnisse vor. Denkbar wären jedoch umfassende Sorptionsvorgänge des positiv geladenen Ciprofloxacins an Bestandteilen des Filtersubstrates. Dies würde auch den überwiegend guten Rückhalt durch die getesteten Filter erklären (Tab. 18).

### **Diclofenac**

Mit einem  $\log K_{OW}$  von 4,02 - 4,51 ist Diclofenac als sehr lipophil anzusehen. Allerdings ist das Sorptionsverhalten wesentlich vom pH-wert abhängig. Während im sauren Milieu eine starke Sorptionsneigung besteht, ist der Stoff in neutralen bis basischen Böden bzw. Substraten mobil und daher auch für den Abbau leichter verfügbar. Als neutral bis schwach basisch mit pH-Werten um 7,4 - 7,5 sind auch die Eluate der Bodenfilter einzustufen. Demzufolge sind die zahlreichen Nachweise mit z. T. hohen Wirkstoffkonzentrationen in den Abläufen von Filter 1 und 2 durchaus nachzuvollziehen.

Dagegen enthielten die Abläufe der Filtervarianten 3 - 5 quantifizierbare Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze an lediglich 3 (Variante 3) bzw. 2 (Varianten 4 und 5) vorgenommenen Probennahmen (Tab. 19), wobei die extern durchgeführten Referenzmessungen sogar stets < 0,05 µg/l blieben. Wiederum dürften Verunreinigungen anteilig zu Matrixeffekten bzw. zu erhöhten Signalen und damit zu überhöhten Befunden geführt haben. Trotz Milieubedingungen im Filtersubstrat, die bei Diclofenac normalerweise eine gute Mobilität bewirken, konnte durch die Beigabe von Pflanzenkohle ein Durchsickern weitgehend unterbunden werden.

Die Metabolisierung der als schwer abbaubar geltenden Muttersubstanz zu 4'-Hydroxydiclofenac bzw. 5-Hydroxydiclofenac stellt eine oxidative Umwandlung dar, die zu deutlich polareren und wasserlöslicheren Substanzen führt. Demzufolge sollte die Neigung zur Substratsorption zurückgehen. Trotzdem können insbesondere die Filtervarianten mit

Beigabe von Pflanzenkohle auch für diese Abbauprodukte durch Rückhalteprozesse entscheidende Abreicherungeffekte erbringen, so dass Befunde  $> 0,05 \mu\text{g/l}$  insgesamt selten blieben (Tabellen 20 und 21).

### **17- $\alpha$ -Ethinylestradiol**

Das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol konnte mit den zur Anwendung gekommenen Bestimmungsgrenzen von  $0,001 \mu\text{g/l}$  bzw.  $0,0002 \mu\text{g/l}$  (extern vorgenommene Referenzanalytik) in den Eluaten in der Regel nicht nachgewiesen werden. Lediglich in einer Probe, entnommen aus dem Zulauf, war es nachweisbar, ließ sich aufgrund der sehr geringen Konzentration allerdings nicht sicher quantifizieren. Für einen sicheren analytischen Nachweis sind daher zusätzliche Optimierungsschritte, verbunden mit einer Herabsetzung der Bestimmungsgrenzen, zwingend notwendig (s. o.). Die Angaben zur biologischen Abbaubarkeit von 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol in der Literatur sind widersprüchlich. Mehrheitlich werden aber gute Eliminationsraten zwischen 50 – 90% (in mechanisch biologischen Reinigungsverfahren) genannt [LANUV07]. Das Hormon hat einen vergleichsweise hohen  $\log K_{OW}$  von 3,9 [vG05], ist damit eher lipophil und neigt daher zu einer Adsorption an Partikel. Ein effektiver Rückhalt mittels geeigneter Filtersubstrate ist daher gut vorstellbar.

### **Hochlastversuch**

Der Hochlastversuch belegt für die Filtervarianten 3, 4 und 5 einen guten Stoffrückhalt auch bei hoher Stossbelastung (Tabelle 22). Die ermittelten Stoffkonzentrationen liegen für diese Varianten stets unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $0,05 \mu\text{g/l}$ . Die Filter verfügen demnach über genügend Rückhaltereserven zur Vermeidung eines Stoffdurchbruchs selbst unter extremen Bedingungen. Des Weiteren lässt sich unter dem Einfluss eines schnellen Volumenstroms einer großen Wassermenge keine Remobilisierung von Stoffen aus der sorbierenden Filtermatrix beobachten. Die reine Sandfiltervariante 1 und die Filtervariante 2 reduzieren die Belastungen des Zulaufs nur anteilig. Mitunter waren die Ablaufwerte auch höher als die Zulaufwerte. Möglicherweise ein Hinweis darauf, dass in diesen Varianten Remobilisierungsprozesse im Filtersubstrat unter dem Einfluss hydraulischer Stossbelastungen stattgefunden haben.

#### **4.3.3 Eluate der Versuchssäulen**

Die Dotierung der Säulen erfolgte ausschließlich mit den fünf Arzneiwirkstoffen (Muttersubstanzen) des untersuchten Stoffspektrums mit einer hypothetisch errechneten 10-jahresfracht. Die Berechnung der dabei zu applizierenden Wirkstoffmenge orientierte sich an ermittelte Ablaufkonzentrationen der Kläranlage in Sulingen (Tabelle 9). Die Metabolite wurden nicht dotiert. Der dennoch erfolgte Nachweis von Abbauprodukten in den Säuleneluaten ist daher ein Beleg für Abbauprozesse, die in den Säulen stattgefunden haben. Bezogen auf die Ausgangsdotierung der Säulen fallen die ermittelten Ablauffrachten jedoch gering aus und legen daher nur langsam stattfindende Abbauprozesse innerhalb des fast 50 Tage andauernden Versuchszeitraumes nahe.

Obwohl die hohe Dotierung in nur drei Gaben und in kurzen Abständen innerhalb von 7 Tagen erfolgte, fanden sich in den Eluaten der Säulen mit Beigabe von Pflanzenkohle nur geringe Stoffkonzentrationen (Tabelle 28). Die sehr geringen oder anteilig sogar fehlenden Nachweise mit fortschreitender Versuchsdauer lassen die Vermutung zu, dass inzwischen umfassend Sorptionsprozesse in den Substraten stattgefunden haben (Tabellen 29 - 31). Auffällige Unterschiede in der Reinigungseffizienz im Hinblick auf eine unterschiedliche Beigabe von 15 bzw. 30 % Pflanzenkohle konnten nicht beobachtet werden. Eine Erschöpfung des Sorptionsvermögens ist nicht aufgefallen. Diesbezüglich wäre es interessant, ob bei noch höherer Dotierung (z. B. hypothetische 20Jahres-Fracht) umfassende Stoffdurchbrüche stattfinden oder mit fortschreitender Versuchsdauer eventuell einsetzende Remobilisierungsprozesse die Reinigungseffizienz möglicherweise herabsetzen könnten.

#### 4.4 Substratuntersuchungen

Ausreichend validierte analytische Verfahren zum Nachweis von Arzneiwirkstoffen bzw. Arzneimittlrückständen in Feststoffen und Böden liegen im Allgemeinen bisher kaum vor. Eigene Erfahrungen offenbaren insbesondere große Schwierigkeiten bei der Extraktion der Analyten aus den Filtersubstraten. Rückblickend betrachtet erweisen sich die angewendeten Extraktionsmethoden für eine zufriedenstellende Rückstandsanalytik als noch nicht ausgereift. So ließen sich in Dotierungsexperimenten zur Bestimmung von Wiederfindungsraten applizierte Substanzen aus den Substraten nur unzureichend extrahieren bzw. zurückgewinnen. Hiervon waren vor allem die Substrate mit Beimischungen von Pflanzenkohle betroffen (Tabelle 6). Vermutlich lassen sich die von der Pflanzenkohle gehaltenen Stoffe schlecht remobilisieren. Es gilt daher zukünftig die Untersuchungsmethoden zur präzisen Quantifizierung der betreffenden Analyten weiter zu validieren, gerade im Hinblick auf geeignete Verfahren zur Extraktion aus Böden bzw. besonderen Filtersubstraten mit starken Sorptionseigenschaften, so dass zuverlässige Ergebnisse für den weiteren Erkenntnisgewinn möglich werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf die Beimischung von Salzen (Aussalzeffekt) zum Boden/Pflanzenkohlegemisch mit nachfolgender Elution mittels Ultraschall durch Lösemittelgemische unterschiedlicher Polarität gelegt werden. Gleichzeitig müssen unterschiedliche pH-Werte getestet werden. Besonders N-haltige Aromaten neigen zu starker Sorption an Aktivkohlen und die standardisierten Elutionsverfahren mit unpolaren bzw. mittelpolaren Lösemitteln sind für diese Analyten zu schwach. Eine praktikable Ausgangsbasis bietet die Extraktion von polaren Pflanzenschutzmitteln aus Biota- und Bodenproben.

Aufgrund der derzeitigen bereits genannten Gegebenheiten ist eine zuverlässige Bilanzierung zum Verbleib der dotierten Wirkstoffe im Gesamtkontext unter Einbeziehung sowohl der Substrate als auch der Eluate nicht möglich. Dennoch ermöglichten die Substratuntersuchungen eine Reihe interessanter Beobachtungen, welche nachfolgend erwähnt und kurz diskutiert werden sollen.

Der vermehrte Nachweis von Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol und von einigen Metaboliten (Tabelle 32) in den Versuchsvarianten mit Pflanzenkohle (Säulen 2 u. 3) deutet auf ein gutes Rückhaltevermögen dieser Varianten hin, während im reinen Sand (Säule 1) kein Nachweis dieser Substanzen gelang. Für die gänzlich fehlenden Befunde aus den Substraten von Säule 1 liegen plausible Erklärungen bisher nicht vor. Vermutlich ist ein beträchtlicher Teil der Substanzen mit dem Wasserstrom zügig durchgesickert, das erhärten auch die deutlichen Nachweise von Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Diclofenac in den Eluates (Tabellen 29 - 31). Die Carbamazepinbefunde in den oberen 0 – 10 cm des Substrates von den Säulen 2 und 3 lassen außerdem eine gewisse Bindungsneigung dieser Substanz an organische Kompostbestandteile vermuten.

In Säulenvariante 3 konnten z.T. erhebliche Konzentrationen von trans-10,11-Dihydroxy-10,11-dihydrocarbamazepin und von N4-Acetyl-Sulfamethoxazol detektiert werden, so dass von umfassenden Abbauprozessen auszugehen ist, obwohl Sulfamethoxazol im Boden als äußerst persistent beschrieben wurde [KS05],[DL05] beide zitiert in [LANUV07].

Ciprofloxacin ließ sich weder in den Lysimeter- noch in den Säulensubstraten nachweisen. Dieser Befund stützt die Annahme einer umfassenden Sorption aufgrund positiver Ladungen am Molekül. Untermauert wird diese Vermutung durch die niedrigen Wiederfindungsraten (ca. 20%) für diese Substanz in Vorversuchen sowohl für reine Sand- als auch für Sand-Pflanzenkohlegemische.

Verwertbare Ergebnisse zu den Hormonkonzentrationen in den Substraten liegen nicht vor. Geeignete Nachweismethoden sind zukünftig weiter zu validieren. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen im Substrat ist die Bestimmungsgrenze noch zu unempfindlich, lässt sich das Hormon demzufolge noch nicht ausreichend nachweisen.

## 4.5 Bedeutung der mykorrhizierten Filterbepflanzung

### 4.5.1 Wachstum der Pflanzen

Insbesondere *Phalaris* und *Lythrum* finden geeignete Bedingungen in den Bodenfiltern vor. Die stetige Wasserzufuhr und die reichliche Versorgung mit Nährstoffen ermöglichen ein kräftiges Wachstum beider Spezies mit einer erheblichen Biomassebildung (Tabelle 26). Ein fördernder Einfluss durch Pflanzenkohle auf das Wachstum von Pflanzen zeigt sich möglicherweise bei *Phalaris*. Das Rohrglanzgras entwickelte bei hohem Anteil von 30% Pflanzenkohlezugabe in Variante 4 besonders viel Biomasse.

Nitrat und Phosphat sind dringend für das Pflanzenwachstum benötigte Nährstoffe und werden daher in erheblichen Maß aus dem Sickerwasser aufgenommen bzw. entfernt (Tab. 11). Durch die Pflanzen bedingte Einflüsse auf die untersuchten Arzneimittelrückstände sind dagegen noch nicht eindeutig erkennbar (vergleiche Varianten 3, 4 und 5). Vermutlich wurden von Pflanzen hervorgerufene Abreicherungs-effekte durch das umfassende Sorptionvermögen der eingebrachten Pflanzenkohle bisher überlagert. Mehr Erkenntnisgewinn diesbezüglich ist durch weiterführende Untersuchungen bei fortschreitender Etablierung der Pflanzen im Filterkörper (zunehmende Substratdurchwurzelung) zu erwarten.

Allgemein bewirken Pflanzen einen Schadstoffrückgang im Boden durch Aufnahme oder durch Beeinflussung von Rhizosphärenprozessen.

### 4.5.2 Reinigungsbeitrag mykorrhizierter Pflanzen durch Schadstoffaufnahme

Das Aufnahmevermögen von Pflanzen gegenüber Arzneimittelwirkstoffen ist bisher kaum untersucht. Auch im Rahmen dieses Teilprojektes wurde dieser Aspekt nicht näher beleuchtet, soll aber Untersuchungsgegenstand des vorgesehenen Anschlussprojektes (Phase II) sein.

Dordio et al. [2011] gelang der Nachweis von Carbamazepin und Metaboliten in *Typha* ssp., allerdings wurden die untersuchten Pflanzen in Hydrokultur kultiviert und nicht von Bodenfiltern oder Substratkulturen geerntet. Schwaake - Anduschus [Sch08] fand mehrere in der Veterinärmedizin zur Anwendung kommende Antibiotika in Pflanzen, wobei der überwiegende Teil aufgenommener Antibiotika in den Wurzeln verblieb. Zudem wurden verschiedene Metaboliten identifiziert, so dass aufgenommene Arzneiwirkstoffe vermutlich einem zügigen Abbau innerhalb der Pflanzen unterliegen. Sowohl der überwiegende Verbleib der Stoffe in den Wurzeln als auch zügig vonstatten gehende Abbauprozesse in Verbindung üblicher Stoffwechselfvorgänge in den Pflanzenzellen sind typisch für aufgenommene organische Schadstoffe und konnten in zahlreichen Arbeiten für verschiedenste Stoffe nachgewiesen werden.

Die Aufnahme organischer Schadstoffe aus dem Substrat erfolgt passiv durch Diffusion oder Massenfluss [Mar95],[Tra95]. Aufgenommen werden mittelpolare und lipophile Substanzen mit einem  $\log K_{ow}$  0,5 und 3,0 [BE82], zitiert in [SC95]. In der Regel adsorbieren Schadstoffe dabei zunächst an der Wurzeloberfläche, um dann zu einem geringeren Teil über die Zellmembran in die Wurzelzelle passiv einzudringen [SW72]. In die Zellen aufgenommene Stoffe unterliegen dann zügig den vielfachen Metabolisierungsprozessen des pflanzlichen Organismus, die hier zuvor schon angesprochen wurden.

Große Teile der zunächst an den Wurzeln äußerlich adsorbierten Stoffe werden jedoch nicht in die Zellen aufgenommen, sondern verbleiben dort offensichtlich oder diffundieren in die peripheren extrazellulären Bereiche der Wurzeln. Insbesondere diese apoplastisch lokalisierten Anteile dürften im Wesentlichen die Ursache dafür sein, dass in den Wurzeln in der Regel höhere Schadstoffkonzentrationen nachgewiesen wurden als in den oberirdischen Pflanzenteilen [TS98], [Dob03],[Cle06]. Das Detoxifizierungspotenzial der Filterbepflanzung ist daher sehr wahrscheinlich weniger durch Aufnahmeprozesse als durch Förderung von Abbauprozessen in der Rhizosphäre geprägt.

#### 4.5.3 Reinigungsbeitrag mykorrhizierter Pflanzen durch Degradation im Boden

Mykorrhizierte Pflanzen nehmen auf vielfältige Weise am Schadstoffabbau im Boden teil. Im Wesentlichen beruht die Degradation von Schadstoffen, die dann insbesondere im Rhizosphärenraum erfolgt, entweder direkt auf der Ausscheidung extrazellulär wirksamer Enzyme oder indirekt auf der positiven Beeinflussung der Mikroflora, die entscheidend am Abbau beteiligt ist. Besonders effektiv wirken hierbei die positiven Einflüsse der Pilzsymbionten auf die Physiologie der Wirtspflanzen (v. a. effiziente Versorgung mit Nährstoffen, Schutz vor Pathogenen, Verbesserung der Vitalität), die in einer vermehrten Abgabe von Exsudaten und abbauenden Enzymen in den Wurzelraum resultieren. Wurzelraum- oder Rhizosphäreneffekte ergeben sich insbesondere im Bereich der oberflächennahen Feinwurzelanteile.

Diesbezüglich dürften vor allem *Phalaris*, *Lythrum* und *Iris*, mit der Neigung zur Ausbildung kräftiger, oberflächennaher Wurzelteppiche- bzw. Wurzelfilze mit hohem Mykorrhizaanteil, dem Rhizosphärenabbau förderlich sein. Eben diese, durch sehr dichte Durchwurzelung und von hoher mikrobieller Aktivität geprägte und in der Regel auch von Seiten der besonders gestalteten Wurzeln gut mit Luft versorgte oberflächennahe Schicht, dient als Ort der Abbauprozesse. Darüber hinaus forcieren Mykorrhizapilze die Aufnahme organischer Schadstoffe im Boden über ihr engmaschig und weiträumig ausgebildetes externes Hyphengeflecht auch außerhalb des unmittelbaren Rhizosphärenbereiches. Entsprechendes konnten beispielsweise Gao et al. [GH10] für verschiedene PAK nachweisen. Den Pflanzenwurzeln gleich, geben auch Pilze über ihre Hyphenoberfläche von schadstoffabbauenden Mikroorganismen verwertbare Exsudate an ihre Umgebung ab [FKT07].

#### 4.5.4 Entwicklung der Mykorrhiza

Die hohen Kolonisierungsraten durch Mykorrhizapilze in den Wurzeln der Vegetation in den untersuchten Varianten 2 und 4 belegen eine umfassende Etablierung im Filterkörper (Tabelle 27). Somit sind die durch die ständige Beaufschlagung mit Wasser aus dem Ablauf des Nachklärbeckens vorgegebenen Feuchtebedingungen verbunden mit einem stetigen Eintrag von verschiedenen Nährstoffen und potenziell schädlich wirkenden Arzneiwirkstoffen einer optimalen Ausbildung von Mykorrhiza nicht hinderlich. Ein ausgeprägtes Toleranzverhalten der Mykorrhiza gegenüber einer breiten Palette von strassenspezifischen Schad- und Nährstoffen konnte bereits in früheren Bodenfilterprojekten belegt werden [DH07],[Jak10],[DH11]. Insgesamt belegen die aus den inzwischen durchgeführten Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse ein robustes Verhalten der Mykorrhizapilze gegenüber solchen Bedingungen, wie sie für Bodenfilter typisch sind.

Obwohl eine gezielte Inokulation mit Mykorrhizapilzen in Variante 1 mit *Phragmites australis* nicht vorgenommen wurde, konnten mit Abschluss der Vegetationsperiode mykorrhizierte Wurzeln beobachtet werden. Ermöglicht wurde dies vermutlich durch natürliche Verbreitungsmechanismen für Pilzsporen (z. B. Windverbreitung). Allerdings waren die Mykorrhizierungsraten deutlich niedriger als in den beimpften Varianten. Einerseits dürfte die gezielt vorgenommene Beimpfung der Pflanzen in den Varianten 2, 3 und 4 mit Mykorrhizapilzinokulum den Infektionsvorgang erheblich beschleunigt haben (Zugabe von Mykorrhizasubstrat bei der Filteranlage als Starthilfe), andererseits bieten vor allem die besonders kräftig bei *Lythrum*, *Iris* und *Phalaris* ausgeprägten Feinwurzelwerke den für Mykorrhizapilze notwendigen Besiedlungsraum. Ein vergleichbar intensiv ausgeprägtes Feinwurzelssystem wurde bei *Phragmites* nicht beobachtet, zumal große Anteile der unterirdischen Schilfvegetation von dem weit in die Tiefe vordringenden Rhizomsystem gebildet werden. Jedoch sind gerade die Feinwurzelwerke einer engmaschigen Besiedlung des Substrates mit externen Pilzhypen (Hyphen, die ausgehend von den Wurzeln, außerhalb dieser Wurzeln wachsen) sehr dienlich.

Auswirkungen auf die Mykorrhizierungsraten durch die Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat wurden nicht beobachtet. Auffällige Unterschiede hinsichtlich der Kolonisierung mit Mykorrhizapilzen waren nicht zu erkennen (vergleiche Varianten 2 und 4). Durch verschiedene Untersuchungen ist jedoch belegt, dass die partikuläre Pflanzenkohle mit ihren

zahlreichen Poren selbst als Lebensraum für Pilzhyphen dient (Kapitel 1.5) und somit zur Verbreitung der Pilze im Substrat beiträgt.

#### **4.6 Fazit und Gegenüberstellung der Forschungsergebnisse mit der ursprünglichen Zielsetzung des Projektes**

Zusammenfassend sollen die wichtigsten Erkenntnisse aus den Experimenten der abgeschlossenen Projektphase I noch mal explizit dargestellt und mit der Zielsetzung des Projektes verglichen werden. Außerdem werden wesentliche Schlussfolgerungen hinsichtlich des experimentellen Fortganges für Projektphase II gezogen.

#### **Rückhalt von Arzneimittelrückständen in den Lysimetern**

Durch den Einsatz von Pflanzenkohle im Filtersubstrat werden die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte wirksam zurückgehalten. Die Konzentrationen in den Eluaten der entsprechenden Lysimetervarianten konnten soweit reduziert werden, dass abgesehen von wenigen Ausnahmen, vorgeschlagene Qualitätsnormen eingehalten werden (Varianten 3 – 5). Von einer Beurteilung ausgenommen ist das Hormon 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol, welches sich aufgrund sehr niedriger Konzentrationen (i. d. R. < 1 ng/l) mit den bisherigen Nachweismethoden nicht sicher quantifizieren lässt.

Hinsichtlich der Höhe der Beigabe von Pflanzenkohle ins Filtersubstrat (15 bzw. 30 Volumenprozent) wurde im bisherigen Untersuchungszeitraum noch kein eindeutiger Unterschied bei der Reinigungsleistung beobachtet. Daher ist eine Fortführung der Lysimeterversuche auch unter Einbeziehung weiterer Hochlastexperimente notwendig, um die leistungsfähigere Variante bezüglich der Pflanzenkohlebeigabe zu identifizieren.

Zwischen den Varianten 1 (konventioneller Bodenfilter) und 2 (ursprünglich konzipierter Filter zur Reinigung von Oberflächenabflüssen) lässt sich kein deutlicher Unterschied bei der Abreicherung zum Vorteil der einen oder anderen Variante erkennen. Die Zielvorgaben zur Einhaltung zukünftiger Qualitätsnormen lassen sich mit diesen beiden Filtervarianten meistens nicht erfüllen.

**Dotierungsversuche** mit einer errechneten hypothetischen 10Jahres-Fracht der fünf Ausgangsstoffe des ausgewählten Wirkungsspektrums lassen vermuten, dass die Filter durch Beigabe von Pflanzenkohle über ein hohes Sorptionspotenzial bzw. große Rückhaltekapazitäten verfügen und entsprechende Stoffmengen wirksam zurückhalten können. Diesbezüglich wäre durch eine Überprüfung zu klären, ob bei höherer Dotierung (z. B. hypothetische 20-Jahresfracht) umfassende Stoffdurchbrüche stattfinden bzw. bei verlängerter Versuchsdauer eventuell einsetzende Remobilisierungsprozesse die Reinigungseffizienz herabsetzen könnten.

Der anteilige Nachweis von Abbauprodukten gibt erste Hinweise zum Abbauverhalten der eingesetzten Arzneiwirkstoffe im Filterkörper.

#### **Analytik/Methoden Validierung (Eluate/Substrate)**

Die spurenanalytische Bestimmung aller Xenobiotika ist entscheidend von sorgfältigen Probenvorbereitungen und effizienten Extraktionsmethoden abhängig. Als generell störend und die Ausbeute limitierend erweist sich besonders bei Abwasserproben ein hoher Anteil an gelösten Fremd- und Begleitstoffen. In der Regel handelt es sich um Huminstoffe, Salzfrachten sowie Schwebstoffe und Feinsandpartikel. Diese können Schadstoffe durch Adsorptionsvorgänge, die grob umschrieben als Komplexbildung verstanden werden können temporär binden. Diese störenden Interferenzen können so groß sein, dass die Wiederfindung der Analyten signifikant um 100 % abweicht. Die dadurch bedingten Mehr- bzw. Minderbefunde durch den Verbleib von Analyten in Filterfraktionen, auf den SPE-Kartuschen oder an Wandungen verwendeter Glasgeräte haben so einen negativen Einfluss auf die Robustheit der Ergebnisse. Diese Unzulänglichkeiten lassen sich auch durch aufwändigste Messmimiken – besonders vor dem Hintergrund der angestrebten Bestimmungsgrenzen - leider nicht kompensieren.

Aus den Lysimetereluaten können die Gehalte von CBZ, DIC, ihren beiden Metaboliten und EE via SPE-Elution unter sauren Versuchsbedingungen (pH 2) reproduzierbar ermittelt werden. Die Recoveries für die Muttersubstanzen CBZ, DIC und EE sind akzeptabel, jedoch abhängig von der Schwebstoffbelastung der Eluatproben. Die Wiederfindung der Metabolite des CBZ und des DIC aus den Realproben bleibt jedoch deutlich eingeschränkt. Hier gibt es Bedarf an weiteren Untersuchungen zur Variationen der Probenvorbereitung, um die Recoveries dieser polaren Substanzen deutlich zu verbessern. Die Aufkonzentration des Hormons 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol ist ebenfalls unter standardisierten sauren Bedingungen möglich, allerdings ist es in den Lysimetereluaten nicht nachweisbar (Bestimmungsgrenze 0,02  $\mu\text{g/l}$  bzw. 0,0002  $\mu\text{g/l}$  für die extern durchgeführte Referenzanalytik). Auch hier gibt es weiteren methodischen Entwicklungsbedarf, um die angestrebten Bestimmungsgrenzen zu erreichen. Denkbar wäre für die unpolare Stoffgruppe der Hormone eine Extraktion mittels Passivsammler (SPME, PMDS-Twister) aus den Eluaten, anschließender Extraktion mit Hexan und Vermessung via LC-MS/API oder über den Zwischenschritt einer Derivatisierung mit MSTFA/BSTFA via GC-MS. Für die Muttersubstanzen konnte sowohl die HPLC als auch die GC zur Identifikation herangezogen werden. Eine GC-Derivatisierungsmethode für die Metabolite muss dagegen noch entwickelt werden.

SMX, sein Metabolit und CIP können via SPE-Elution unter neutralen Versuchsbedingungen (pH 6-7) reproduzierbar aus Lysimetereluaten via HPLC, nicht jedoch via GC, ermittelt werden. CIP (ein Abbauprodukt des Veterinärantibiotikums Enrofloxacin [EM11]) erweist sich als „schwer zu greifende“ Substanz, deren Elutionsverhalten auf SPE und HPLC noch nicht gut verstanden ist. Hier sind - besonders vor dem Hintergrund des landwirtschaftlichen Stoffeintrags über Gülle und Klärschlamm in Oberflächengewässer und Böden - noch grundlegende Untersuchungen notwendig.

Ferner gibt es zur erfolgreichen Desorption dieser Arzneistoffauswahl aus Böden und Substraten keine befriedigenden Ergebnisse, so dass hier noch verstärkt weiter gearbeitet werden muss. Die angewendeten Extraktionsmethoden befinden sich noch in der Entwicklung und liefern noch nicht hinreichend validierte Daten. Aus reinem Sand ist die Wiederfindung von CBZ, SMX und DIC mit > 90% recht gut, für CIP beträgt sie lediglich 50%. Die Extraktion des Hormons erweist sich als ausgesprochen schwierig und war bisher nicht erfolgreich. Eine Desorption der Analyten vom mit Pflanzenkohle und Kompost versetzten Substrat ist derzeit noch unzureichend. Für die Metabolite liegen ebenfalls noch keine akzeptablen Ergebnisse vor, so dass eine seriöse Angabe von Bestimmungsgrenzen aus Böden und Substraten bislang nicht zulässig erscheint. Da zu dieser Problematik derzeit nur wenig bis keine Literatur verfügbar ist, werden noch weitere experimentelle Untersuchungen nötig sein, um Klarheit über die geeigneten Extraktionsverfahren zu erhalten.

### **Etablierung der Bepflanzung in den Filtern**

*Phalaris arundinacea* und *Lythrum salicaria* sind durch ein kräftiges oberirdisches Wachstum mit einer erheblichen Biomassebildung gekennzeichnet (Tabelle 26). Hinsichtlich des Wurzelwachstums (die Untersuchungen erstrecken sich bis auf etwa 30 cm Filtertiefe) ist neben *Phalaris* und *Lythrum* auch *Iris pseudacorus* intensiv an der Durchwurzelung der Filter beteiligt. *Phragmites australis* zeigt unter den vorherrschenden Bedingungen im Filter nur ein mäßiges Sprosswachstum. Das Wurzelwerk wird typischerweise hauptsächlich von in die Tiefe des Substrates ziehenden Rhizomen gebildet. Ein (mykorrhizierfähiges) Feinwurzelwerk wird dagegen nur spärlich ausgebildet.

Resümierend ist nach bisheriger einjähriger Versuchsdauer eine gute Etablierung von *Phalaris* und *Lythrum* im Filterkörper festzustellen. Beide Spezies finden unter den gegebenen Verhältnissen in den Filtern für sich gute Wachstumsbedingungen vor und sind somit für die getesteten Filterverfahren geeignet.

Von den Pflanzen bewirkte Effekte bei der Abreicherung der Arzneirückstände in den Filtereluaten sind bisher nicht zu beobachten. Möglicherweise werden solche Effekte vom Sorptionspotenzial der Pflanzenkohle überdeckt. Da die Lysimeter weiter betrieben werden sollen, lässt ein Fortgang der Etablierung in den Filtern verbunden mit einer weiter zunehmenden Durchwurzelung zukünftig eine intensiviertere Einflussnahme der Vegetation auf

den Abreicherungsprozess erwarten (insbesondere durch Rhizosphäreneffekte). Eine Fortführung der Versuche mit den Lysimetern in der geplanten Projektphase II ist daher sinnvoll. Positive Pflanzeneffekte zeigen sich bei verschiedenen Nährstoffparametern, insbesondere bei den Pflanzennährstoffen Nitrat und Phosphat (Tabelle 11), deren Konzentrationen deutlich reduziert werden.

#### **Etablierung der Mykorrhizapilze**

Die gezielt vorgenommene Mykorrhizierung unter Verwendung eines speziellen Mykorrhizasubstrates erbrachte einen hohen Infektionsgrad der Wurzeln mit Pilzhyphen (Tabelle 27). Die verwendeten Pilze finden für sich tolerierbare Lebensbedingungen in den Filtern vor, können Schadstoffe und ständige Feuchte ertragen und sind somit in der Lage ihre positiven Einflüsse voll zur Geltung zu bringen (vitalitätsfördernd für Pflanzen, ggf. direkte Einflussnahme beim Schadstoffabbau durch spezifische Enzymsysteme). Das verwendete Mykorrhizainokulum soll daher weiterhin zur Anwendung kommen.

#### **Substratdurchlässigkeit**

Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit bewirkt die Zugabe von 15 bzw. 30 Volumenprozent Pflanzenkohle ins Substrat keine wesentliche Herabsetzung hydraulischen Durchlässigkeit bzw. des Durchlässigkeitsbeiwertes.

#### **Ressourcen und Energieeinsatz**

Generell rechtfertigen die Leistungssteigerungen der bewachsenen substratoptimierten Filtervarianten einen zusätzlichen Materialaufwand gegenüber herkömmlicher Filterverfahren. Die Materialien lassen sich im Idealfall aus regionalen Ressourcen gewinnen bzw. herstellen (Sande, Pflanzenkohle, Humuskomponenten). Der wenig störanfällige Filterbetrieb ist durch einen geringen Energieverbrauch gekennzeichnet (lediglich die Tauchmotorpumpe benötigt Strom) und erfordert kaum personellen Aufwand.

#### **4.7 Öffentlichkeitarbeit**

Zur Verbreitung der bisherigen Vorhabensergebnisse sind Publikationen in den Fachzeitschriften KA Korrespondenz Abwasser Abfall sowie Water Research mit der verfahrenstechnischen Schwerpunkten vorgesehen. Die Publikation der chemisch-analytischen Aspekte ist in Vorbereitung und für die Journals Talanta bzw. Journal of Chromatography geplant.

Darüber hinaus soll der Abschlussbericht der Öffentlichkeit über das Internetportal Wasser-Wissen (Institut für Umweltverfahrenstechnik, Universität Bremen unter <http://www.wasser-wissen.de/>) und über die Publikationendatenbank des UBA zugänglich gemacht werden.



## Literaturverzeichnis

- [AK99] AL-AHMAD, A., DASCHNER, F. D., KÜMMERER, K.: *Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria*. Arch Environ Contam Toxicol 37: Seiten 158 – 163, 1999.
- [ATV99] ATV – A 262, *Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenbeeten für kommunales Abwasser bei Ausbaugrößen bis 1000 Einwohnerwerte*. Vertrieb: GFA, Hennef. 12 S., 1999.
- [AS10] ABEGGLEN, C., ESCHER, B., HOLLENDER, J., SIEGRIST, H., von GUNTEN, U., ZIMMERMANN, S., HÄNER, A., ORT, C., SCHÄRER, M.: *Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen*. Großtechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz), KA Korrespondenz Abwasser Abfall (57), 2, Seiten 155 – 160, 2010.
- [BAYLU08a] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): *Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Verkehrsflächen*. Abschlussbericht Entwicklungsvorhaben Oktober 1996 – Oktober 2005, München, 2008a.
- [BAYLU08b] Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hrsg.): *Bodenkundliche Untersuchungen im Rahmen des Entwicklungsvorhabens „Versickerung des Niederschlagswassers von befestigten Verkehrsflächen“*, München, 105 S., 2008b.
- [BE82] BRIGGS, G., BROMILOW R. H., EVANS A. A.: *Relationship between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley*. Pestic. Sci 13, 495 – 504, 1982.
- [BG10] BEESLEY, L., MORENO-JIMENEZ, E., GOMEZ-EYLES, J.: *Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil*. Environmental Pollution 158, Seiten 2282-2287, 2010.
- [BK10] BODE, H., GRÜNEBAUM, T., KLOPP, R.: *Anthropogene Spurenstoffe aus Kläranlagen Teil 2: Maßnahmen bei der Abwasserbehandlung – Möglichkeiten, Notwendigkeiten und Voraussetzungen*. KA Korrespondenz Abwasser Abfall (57), Nr. 3, Seiten 240 – 244, 2010.
- [BLAC98] BLAC (Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit): *Auswirkungen der Anwendung von Clofibrinsäure und anderer Arzneimittel auf die Umwelt und Trinkwasserversorgung*. Umweltbehörde Hamburg, 1998.
- [BLAC03] BLAC (Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit): *Arzneimittel in der Umwelt. Auswertung der Untersuchungsergebnisse*. Institut für Hygiene und Umwelt, Hamburg, 2003.
- [BR90] BARKOWSKI D., GÜNTHER, P., RÖCHERT, R.: *Altlasten*, 2. überarb. Aufl., Karlsruhe: Müller, 1990.
- [BS09] BIALK-BIELINSKA, A., KUMIRSKA, J., PALAVINSKAS, R., STEPNOWSKI, P.: *Optimization of multiple reaction monitoring mode for the trace analysis of veterinary sulfonamides by LC-MS/MS*. Talanta 80:947-953, 2009
- [CK04] CLARA, M., STRENN, B., KREUZINGER, N.: *Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: Investigations on the behaviour of*

*carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration.* Water Research 38, Seiten 947 – 954, 2004.

- [CK11] CABAN, M., STEPNOWSKI, P., KWIATKOWSKI, M., MIGOWSKA, N., KUMIRSKA, J.: *Determination of  $\beta$ -blockers and  $\beta$ -agonists using gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry – A comparative study of the derivatization step.* J. Chromatogr. 1218:8110-8122, A 2011
- [CK12] CABAN, M., MIGOWSKA, N., STEPNOWSKI P., KWIATKOWSKI, M., KUMIRSKA, J.: *Matrix effects and recovery calculations in analyses of pharmaceutical based on the determination of  $\beta$ -blockers and  $\beta$ -agonists in environmental samples.* J. Chromatogr. A (2012) in press
- [Cle06] CLEMENS, S.: *Toxic metal accumulation, responses to exposure and mechanisms of tolerance in plants.* Biochemie 88, Seiten 1707-1719, 2006.
- [Cra04] CRAMER, H.: Application Reports 110 & 163 [www.sigma-aldrich.com/supelco](http://www.sigma-aldrich.com/supelco) (2004)
- [CT01 ] COLLUCCI, M. S., TOPP E.: *Persistence of estrogenic hormones in agricultural soils: II. 17- $\alpha$ -ethinylestradiol.* Journal of Environmental Quality 30, Seiten 2077-2080, 2001.
- [DH07] DOBNER, I., HOLTHUIS, J. U: *Entwicklung eines modular einsetzbaren Pflanzenfilters zur Absicherung dezentraler Regenwasserversickerungsmaßnahmen.* Abschlussbericht des AiF-Vorhabens 13601, 2007.
- [DH08] DOBNER, I., HOLTHUIS, J. U., WARRELMANN, J., MAHRO, B., HEYSER, W.: *Entwicklung eines neuartigen Pflanzen-Bodenfilters zur Behandlung kontaminierter Niederschlagswässer. Teil 2: Lysimeterstudien.* K A Korrespondenz Abwasser Abfall 55 (11), Seiten 1198 – 1206, 2008.
- [DH11] DOBNER, I., HOLTHUIS, J. U.: *Praxiserprobung und technische Optimierung eines neuartigen Hochleistungs-Pflanzenfilterverfahrens zur Behandlung belasteter Niederschlagswässer.* Abschlussbericht des AiF-Vorhabens 15508, 2011.
- [DIN18123] *Baugrund, Untersuchung von Bodenproben – Bestimmung der Korngrößenverteilung.*
- [DIN19682-7] *Bestimmung der Infiltrationsrate mit dem Doppelzylinder Infiltrometer.*
- [DIN EN1528-1]DIN EN 1528-1 *Fettreiche Lebensmittel Bestimmung von Pestiziden und polychlorierten Biphenylen (PCB) Teil 1-4,* 1996
- [DIN ISO11465]DIN ISO 11465 *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Massen – Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993)*
- [DL05] DRILLIA, P., STAMATELATOU, K., LYBERATOS G: *Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices.* Chemosphere 60, Seiten 1034 – 1044, 2005.
- [Dob03] DOBNER, I.: *Der Einsatz mykorrhizierter Gehölze in biologischen Sanierungsverfahren unter dem Aspekt TNT-belasteter Böden.* Dissertation, Universität Bremen, 2003.
- [DP11] DORDIO, A. V., BELO, M, MARTINS TEIXEIRA, D., PALACE CARVALHO, A. J., DIAS, C. M. B., Picó, Y., PINTO, A. P.: *Evaluation of carbamazepine uptake and*

*metabolization by Typha ssp., a plant with potential use in phytotreatment.*  
Bioresource Technology 102, Seiten 7827 – 7834, 2011.

- [DWA06] DWA-A262: *Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenkläranlagen mit bepflanzten Bodenfiltern zur biologischen Reinigung kommunalen Abwassers.* Hennef, 2006
- [DWA09] DWA-Arbeitsgruppe KA-10.1, *Abwasserbehandlung in bepflanzten Bodenfiltern. Aktueller Untersuchungsbedarf bei bepflanzten Bodenfiltern zur Behandlung von kommunalem Abwasser.* Korrespondenz Abwasser Abfall 56 (1), Seiten 38 – 43, 2009.
- [DWA10] DWA: 22. *DWA-Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2009, Zusammenfassung.* KA Korrespondenz Abwasser Abfall 57 (10), Seiten 1006-1010, 2010.
- [EM11] EBERT, I., BACHMANN, J., KÜHNEN, U., KÜSTER, A., KUSSATZ, C., MALETZKI, D.: *Toxicity of the Fluoroquinolone Antibiotics Enrofloxacin and Ciprofloxacin to photoautotrophic aquatic organisms.* Environmental Toxicology and Chemistry (30) 12, Seiten 2786 – 2792, 2011.
- [EP91] ELLENBERG, H., WEBER, E. H., DÜLL, R., WIRTH, V., WERNER, W., PAULISEN, D.: *Zeigerwerte von Pflanzen in Mitteleuropa.* Göttingen, Erich Goltze, 1991
- [EPA515.1 ] EPA Method 515.1, Revision 4.1, *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*, Suppl. III, EPA-600/R-95/131, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1995, p. 245
- [EPA515.2] EPA Method 515.2, Revision 1.1, *Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water*, Suppl. III, EPA-600/R-95/131, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1995, p. 279
- [EPA526] EPA Method 526, *Determinaton of Selected Semi-Volatile Organic Compounds in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, 2000
- [EPA1694] EPA Method 1694 *Pharmaceuticals and Personal Care Products in Water, Soil, Sediment ans Biosolids by HPLC/MS/MS in The Science of What's Possible*, Waters Corporation 2008; [www.waters.com/library](http://www.waters.com/library)
- [ER09] ENGELMANN, U., ROHDE, S.: *Arzneimittelwirkstoffe, Antibiotika und Röntgenkontrastmittel in Abwassereinleitungen und Oberflächengewässern in Sachsen.* KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 56 (3), Seiten 258-268, 2009
- [EU-WRRL] EU-Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik) vom 23. Oktober 2006, ABL., 22. Dezember 2008, Nr. L 327/1 – L 327/72.
- [EU-WRRL] EU-Wasserrahmenrichtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinie des Rates 82/176/EWG, 83/ 513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EWG (ABLEG vom 24. 12. 2008 Nr. L 348/84).
- [FM 10] FERNANDEZ-TORRES, R, CONSENTINO, M. O., LOPEZ, M. A., MOCHON, M. C.: *Simultaneous determination of 11 antibiotics and their main metabolites from four*

*different groups by reversed-phase high-performance liquid chromatography-diode array-fluorescence (HPLC-DAD-FLD) in human urine samples.* Talanta 5;81(3):  
Seiten 871-80, 2010

- [FT07] FREY-KLETT, P., GARBAYE, J., TARKKA, M.: *The mycorrhiza helper bacteria revisited.* New Phytol. 176, Seiten 22 – 36, 2007.
- [FW03] FEHR, G., GELLER, G., GOETZ, D., HAGENDORF, U., KUNST, S., RUSTIGE, H., WELKER, B.: *Bewachsene Bodenfilter als Verfahren der Biotechnologie.* Umweltbundesamt 05/03 (Hrsg.), 2003.
- [GB11] GARCIA-GALÁN, M. J., DIAZ-CRUZ, M. S., BARCELÓ, D.: *Occurrence of sulfonamide residues along the Ebro River basin: removal in wastewater treatment plants and environmental impact assessment.* Environ Int. 37(2): Seiten 462-73, 2011
- [GF99] GRAMSS, G., KIRSCH, B., VOIGT, K. D., GÜNTHER, T., FRITSCH, W.: *Conversion rates of five polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid cultures in fifty-eight fungi and the concomitant production of oxidativ enzymes.* Mycol. Res. 102 (1), Seiten 67-72, 1999.
- [GH10] GAO Y., CHENG Z., LING W., HUANG J.: *Arbuscular mycorrhizal fungal hyphae contribute to the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by plant roots.* Bioresource Technology 101, 6895 – 6901, 2010.
- [Gö10] Götz, C. W.: *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser.* Gas Wasser Abwasser GWA, 7, Seiten 575 – 585, 2010.
- [GS04] GAVRILIN, M.V., GONYAN, S.A., OVCHARENKO, L.P., SKREBTSOVA, E.V.: *Optimized HPLC Technique for Determining Ciprofloxacin hydrochloride in infusion solutions.* J. Pharmaceutical Chemistry 38 (12) Seiten 690-692, 2004.
- [GZ99] GARTISTER, S., STIENE, G., HARTMANN, A., ZIPPERLE, J.: *Umweltverträgliche Desinfektionsmittel in Krankenhausabwässern.* Hydrotox GmbH Freiburg im Auftrag des Umweltbundesamtes, 1999.
- [HAG04] HELVEPHARM AG: Fachinformation Ciprofloxacin HelvePharm, 2004.
- [HAG05] HELVEPHARM AG: Fachinformation Diclofenac HelvePharm Filmtabletten / Retardtabletten / Suppositorien, 2005.
- [Hil09] HILBER, I.: *Pestizidbindung durch Aktivkohle.* Ithaka-Journal, 2009.
- [HK03] HUSCHEK, G.; KRENGEL, D.: *Mengenermittlung und Systematisierung von Arzneimittelwirkstoffen im Rahmen der Umweltprüfung von Human- und Tierarzneimitteln gemäß § 28 AMG.* Institut für Umweltschutz und Qualitätssicherung Dr. Krenzel GmbH Potsdam, 2003.
- [HLUG11] HLUG : *Arzneimittel in hessischen Fliegewässern 2007-2009 und 2010-2011,* Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, www.hlug.de, 2011.
- [HM08] HOLTHUIS, J. U.; DOBNER, I.; HEYSER, W.; WARRELMANN, J.; MAHRO, B.: *Entwicklung eines neuartigen Pflanzen-Bodenfilters zur Behandlung kontaminierter Niederschlagswässer. Teil 1: Screening und Auswahl geeigneter Filtersubstrate und Pflanzen.* K A Korrespondenz Abwasser Abfall 55 (9), Seiten 984 – 990, 2008.
- [HN10a] HATA, T., SHINTATE, H., KAWAI, S., OKAMURA, H., NISHIDA, T.:

- Elimination of carbamazepine by repeated treatment with laccase in the presence of 1-hydroxybenzotriazole.* Journal of Hazardous Materials 181, Seiten 1175-1178, 2010a.
- [HN10b] HATA, T., KAWAI, S., OKAMURA, H., NISHIDA, T.: *Removal of diclofenac and mefenamic acid by the white rot fungus Phanerochaete sordida YK-624 and identification of their metabolites after fungal transformation.* Biodegradation 21, Seiten 681-689, 2010b.
- [IHAG02] IMS HEALTH AG: *Chemical Country Profile Germany 2000-2001*, 2002.
- [IHAG10] IMS Health AG: MIDAS database (2009, QTR1/2010). Frankfurt/Main Deutschland, 2010.
- [Jak10] JAKOB, U.: *Der Einsatz von mykorrhizierten Feuchtgebietspflanzen in Bodenfiltern zur Reinigung von Oberflächenabflüssen.* Dissertation Universität Bremen, 2010.
- [JL01] JONER, E. J., JOHANSEN, A., LOIBNER, A. P., DELA CRUZ, M. A., SZOLAR, O. H. J., PORTAL, J. M., LEYVAL, C.: *Rhizosphere Effects on Microbial Community Structure and Dissipation and Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Spiked Soil.* Environ. Sci. Technol 35, Seiten 2773-2777, 2001.
- [Kle98] KLETT, O.: *Wasser untersuchen.* 3. Auflage, Verlag Quelle & Meyer, Wiesbaden, 1998.
- [KS05] KREUZIG, R., HÖLTGE, S., BRUNOTTE, J., BERENZEN, N., WOGRAM, J., SCHULZ, R.: *Tes-pilot studies on runoff of sulfonamides from manured soils after sprinkler irrigation.* Environmental Toxicology and Chemistry, 2005.
- [KS11] KUMIRSKA, J., MIGOWSKA, N., CABAN, M., PLENIS, A., STEPNOWSKI, P.: *Chemometric analysis for optimizing derivatization in gas chromatography-based procedures.* J. Chemometrics 25, Seiten 636-643, 2011
- [KX09] KUZYAKOV, Y., SUBOTINA, I., CHEN, H., BOGOMOLOVA, I., XU, X.: *Black carbon decomposition and incorporation into soil microbial biomass estimated by <sup>14</sup>C labeling.* Soil. Biology & Biochemistry 41, Seiten 210-219, 2009.
- [LANUV07] LANDESAMT FÜR NATUR, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ Nordrhein-Westfalen: *Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie.* Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf (Hrsg.) <http://www.lanuv.nrw.de/veroeffentlichungen/fachberichte/fabe2/fabe2.pdf>, 2007.
- [LAWA98] LAWA, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: *Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation.* Berlin, 1998.
- [LS09] LEHMANN, J., CZIMCZIK, C. LAIRD, D., SOHI, S.: *Stability of biochar in soil. In: Biochar for environmental management – science and technology.* Lehmann, J., Joseph, S., (Eds.) Earthscan, London, Seiten 183-205, 2009.
- [LT11] LANGFORD, K, THOMAS, K. V.: *Input of selected human pharmaceutical metabolites into the Norwegian aquatic environment.* J Environ Monit.13 (2): Seiten 416-21., 2011

- [Mar95] MARSCHNER, H.: *Mineral nutrition of higher plants*. 2<sup>th</sup> Ed., Academic Press, London, 1995.
- [MB07] MATAMOROS, V., ARIAS, C., BRIX, H., BAYONA, J. M.: *Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) from Urban Wastewater in a Pilot Vertical Flow Constructed Wetland and a Sand Filter*. Environ. Sci. Technol 41, Seiten 8171-8177, 2007.
- [MB09] MATAMOROS, V., ARIAS, C., BRIX, H., BAYONA, J. M.: *Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products*. Water Research 43, Seiten 55-62, 2009.
- [MC00] MEHARG, A. A., CAIRNEY, W. G.: *Ectomycorrhizas – extending the capabilities of rhizosphere remediation?* Soil Biol. Biochem. 32, Seiten 1475-1484, 2000.
- [Mei10] MEISSNER, E.: 20 Jahre Retentionsbodenfilter – Bilanz eines Verfahrens zur Regenwasserbehandlung. Korrespondenz Abwasser Abfall 57, Nr. 1, Seiten 12 – 14, 2010.
- [MK10] MIGOWSKA, N., STEPNOWSKI, P., PASZKIEWICZ, M., GOLEBIOWSKI, M., KUMIRSKA, J.: *Trimethylsilyldiazomethane (TMSD) as a new derivatization reagent for trace analysis of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by gas chromatography methods*. Anal Bioanal Chem 397: Seiten 3029-3034, 2010
- [MS05] METZGER, S.; KAPP, H.; SEITZ, W.; WEBER, W. H.; HILLER, G.; SÜSSMUTH, W.: *Entfernung von jodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch Einsatz von Pulveraktivkohle*. Gwf Wasser Abwasser 9, Seiten 638-645, 2005.
- [NF07] NOWOTNY, N.; EPP, B.; v. SONNTAG, C.; FAHLENKAMP, H.: *Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon*. Environmental Science and Technology 41 (6), Seiten 2050 – 2055, 2007.
- [OK04] ONGERTH, J. E., KHAN, S.: *Drug residuals: How xenobiotics can affect water supply sources*. Journal of American Water Works Association 95, 94-101, 2004.
- [Orb09] ORB, R.: *Betriebsergebnisse zur Keimreduktion von Mischwasser (Sonderanwendung)*. In: 20 Jahre Retentionsbodenfilter – Bilanz eines Verfahrens zur Regenwasserbehandlung. DWA – Landesverband Bayern (Hrsg.), Seiten 87 – 102, 2009
- [OS92] O'KEEFE, D. M., SYLVA, D. M.: *Chronology and mechanisms of P uptake by mycorrhizal sweet potato plants*, New Phytol., Seiten 122, 651-659, 1992
- [PB05] PARROTT, J. L., BLUNT, B. R.: *Life-cycle exposure of fathead minnows (Pimephales promelas) to an ethinylestradiol concentration below 1 ng/l reduces egg fertilization success and demasculinizes males*. Environmental Toxicology 20 (2), Seiten 131-141, 2005.
- [PL08] PEARCE, R. E., LU, W, WANG, Y., UETRECHT, J. P., CORREIA, M. A., LEEDER, J. S.: *Pathways of carbamazepine bioactivation in vitro. III. The role of human cytochrome P450 enzymes in the formation of 2,3-dihydroxycarbamazepine*. Drug Metab Dispos. 36(8): Seiten 1637-49, 2008

- [PS08] PÜTTMANN, W.; KEIL, F.; OEHLMANN, J., SCHULTE-OEHLMANN, U.: *Wassertechnische Strategien zur Reduzierung der Trinkwasserbelastung durch Arzneimittelwirkstoffe*. Umweltwiss Schadst Forsch, Seiten 20, 209 – 226, 2008.
- [RC11] RAMOS PAYÁN, M., BELLO LÓPEZ, M. A., FERNÁNDEZ-TORRES, R., VILLAR NAVARRO, M., CALLEJÓN MOCHÓN, M.: *Hollow fiber-based liquid phase microextraction (HF-LPME) for a highly sensitive HPLC determination of sulfonamides and their main metabolites*. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci 879, Seiten 197 – 204, 2011
- [RS98] REMMLER, F., SCHÖTTLER, U.: *Qualitative Anforderungen an eine naturnahe Regenwasserbewirtschaftung aus der Sicht des Boden- und Grundwasserschutzes*. In: Naturnahe Regenwasserbewirtschaftung (Sieker, F., ed.): Seiten 104-125, Berlin, Analytika, 1999
- [SA09] STEINBEISS, S., GLEIXNER, G., ANTONIETTI, M.: *Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity*. Soil & Biochemistry 41, Seiten 1301-1310, 2009.
- [Sal07] SALOMON, M.: *Pharmazeutische Wirkstoffe und Umweltschutz*. UWSF - Z Umweltchem Ökotox 19 (3), Seiten 155 – 167, 2007.
- [SC95] SCHNOOR, J. L., LICHT, L. A., MCCUTCHEON, S. C., WOLFE, N. L., CARREIRA, L. H.: *Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants: Pilot and full-scale studies are demonstrating the promise and limitations of using vegetation for remediating hazardous wastes in soils and sediments*. Environmental Science & Technology 29 (7), Seiten 318A-323A, 1995.
- [Sch04] SCHÜSSLER, W., SENGL, M.: *Arzneimittel in der Umwelt*. F+E-Vorhaben 2000-2002, Kennnummer 73e04010049, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft (Hrsg.), Materialien Nr. 114, 2004.
- [Sch08] SCHWAAKE – ANDUSCHUS, C.: *Untersuchungen zur Aufnahme von Antibiotika durch Nutzpflanzen*. Dissertation, Universität Paderborn, 2008.
- [SCS92] SCHEFFER, F, SCHACHTSCHABEL, F: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke 13. Aufl., Stuttgart, 1992
- [SF97] SCHEIBNER, K., HOFRICHTER, M., FRITSCH, W.: *Screening for fungi intensively mineralizing 2,4,6-trinitrotoluene*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 47, Seiten 452-457, 1997.
- [SJ09] STIEBER M., PUTSCHEW A., JEKEL M : *Spezifische Behandlung von Urin. Test von Verfahren zur Minimierung des Eintrages von Pharmaka und Diagnostika in die aquatische Umwelt*. WWT – Special 9/2009, Seiten 17 – 20, 2009.
- [SN03] SUZUKI, K., HIRAI, H., MURATA, H., NISHIDA, T.: *Removal of estrogenic activities of 17-beta-estradiol and ethinylestradiol by ligninolytic enzymes from white rot fungi*. Water Research 37, Seiten 1972-1975, 2003.
- [SO10] STALTER, D.; MAGDEBURG, A.; OEHLMANN, J.: *Ökotoxikologische Studien zu erweiterten Abwasseraufbereitungsmethoden*. Ein Überblick. K A Korrespondenz Abwasser Abfall 57 (2), Seiten 128 – 137, 2010.
- [SR97] SMITH, S. E., READ, D. J.: *Mycorrhizal Symbiosis*. Second Edition, Academic Press, London, 1997.

- [SW72] SHONE, M. G. T., WOOD, A. V.: *A comparison of the uptake and translocation of some organic herbicides and a systemic fungicide by barley. I. Absorption in relation to physico-chemical properties.* J. Exp. Bot. 25, Seiten 390 – 400, 1972.
- [SW05] SCHMITT, T. G., DITTMER, U., WELKER, A.: *Entwicklung von zukünftigen Strategien zur weitergehenden Mischwasserbehandlung mit Hilfe von Bodenfilteranlagen.* Abschlussbericht BMBF Förderkennzeichen 02WA0084, TU Kaiserslautern, 2005.
- [Tha1] THALER, S.: *Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf.* Politischer Workshop der DWA in Berlin, KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 58, 5, Seiten 426 – 433, 2011.
- [TR05] TERNES, T. A., RÖMBKE, J.: *Behaviour of selected human and veterinary pharmaceuticals in aquatic compartments and soil.* Umweltbundesamt (Hrsg.) Texte 05/05, Förderkennzeichen 29967401/01, Berlin, 2005.
- [Tra95] TRAPP, S.: *Model for uptake of xenobiotics into plants.* In: Trapp S., McFarlane C. (Hrsg.): *Plant Contamination: Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes.* Lewis Pub., Boca Raton, Seiten 107 – 151, 1995.
- [TS98] THOMPSON, P. L., RAMER, L. A., SCHNOOR, J. L.: *Uptake and Transformation of TNT by hybrid Poplar Trees.* Environ. Sci. Technol. 32, Seiten 975-980, 1998.
- [UBA08] UMWELTBUNDESAMT (UBA): *ETOX: Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele,* 2008.
- [UBA11] UMWELTBUNDESAMT (UBA): *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln,* IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH, Mühlheim an der Ruhr, Forschungskennzahl 360 14 013, UBA-FB 001525, 2011.
- [UBA12] UMWELTBUNDESAMT (UBA): *ETOX Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele,* 2012.
- [UC09] URREA, E. M., PEREZ-TRUJILLO, M., VICENT, T., CAMINAL, G.: *Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by Trametes versicolor.* Chemosphere 74, Seiten 765-772, 2009.
- [vdKJ03] v. d. KAMMER, F., JACOBS, P. H.: *Dezentrale Regenwasserreinigung an der B75: Problemlösung mit reaktiven Filtersystemen.* In: *Regenwasserversickerung – eine Möglichkeit dezentraler Regenwasserbewirtschaftung.* Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität München Nr. 175, Seiten 187-203, 2003.
- [vG05] von GUNTEN, U.: *Verminderung der Konzentration von Spurenstoffen.* gwa wasser1, 53 – 59, 2005.
- [VK07] VIENO, N. M., HÄRKKI, H., TUHKANEN, T., KRONBERG, L.: *Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant.* Environ. Sci. Technol. 41, Seiten 5077 – 5084, 2007.
- [VP98] VIERHEILIG, H., COUGHLAN, A. P., WYSS, U., PICHE Y.: *Ink and Vinegar, a simple staining technique for Arbuscular Mycorrhizal Fungi* Appl. Environ. Microbiol. 64, 12, 5004 – 5007, 1998



- [vZC09] van ZWIETEN, L., SINGH, B., JOSEPH, S., KIMBER, S., COWIE, A., CHAN, K.: *Biochar and emissions of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases from soil. In: Biochar for environmental management – science and technology.* Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.) Earthscan, London, Seiten 227-249, 2009.
- [Wal08] WALDHOFF, A.: *Hygienisierung von Mischwasser in Retentionsbodenfiltern (RBF).* Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft, Universität Kassel. Kassel, 2008.
- [Woz08] WOZNIAK, R.: *Ermittlung von Belastungsgrenzen an Bodensubstraten zur weitergehenden Mischwasserbehandlung in Retentionsbodenfiltern.* Schriftenreihe SIWAWI TU Kaiserslautern 24, 152 S., 2008.
- [WR07] WARNOCK, D. D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T. W.; RILLIG, M. C.: *Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms.* Plant Soil 300, Seiten 9 – 20, 2007.
- [WZ10] WALDON, D. J., TEFFERA, Y., COLLETTI, A. E., LIU, J., ZURCHER, D., COPELAND, K. W., ZHAO, Z.: *Identification of Quinone Imine Containing Glutathione Conjugates of Diclofenac in Rat Bile.* Chem Res Toxicol 2010
- [YK09] YU, X. Y., YING, G. G., KOOKANA, R. S.: *Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil.* Chemosphere 76, Seiten 665-671, 2009.
- [YS01] YOSHITOMI, K. J., SHANN, J. R.: *Corn (Zea mays L.) root exudates and their impact on <sup>14</sup>C-pyrene mineralization.* Soil Biol. Biochem. 33, Seiten 1769-1776, 2001.
- [ZM09] ZORITA, S., MARTENSSON, L., MATHIASSEN, L.: *Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden.* Sci Total Environ 407 (8), Seiten 2760 – 2770, 2009
- [ZZ05] ZHANG, Y. P.; ZHOU, J. L.: *Removal of estrone and 17-estradiol from water by adsorption.* Water Research 39 (16), Seiten 3991 – 4003, 2005.

## Anhang

### Entwicklung des pH-Wertes im Versuchsverlauf

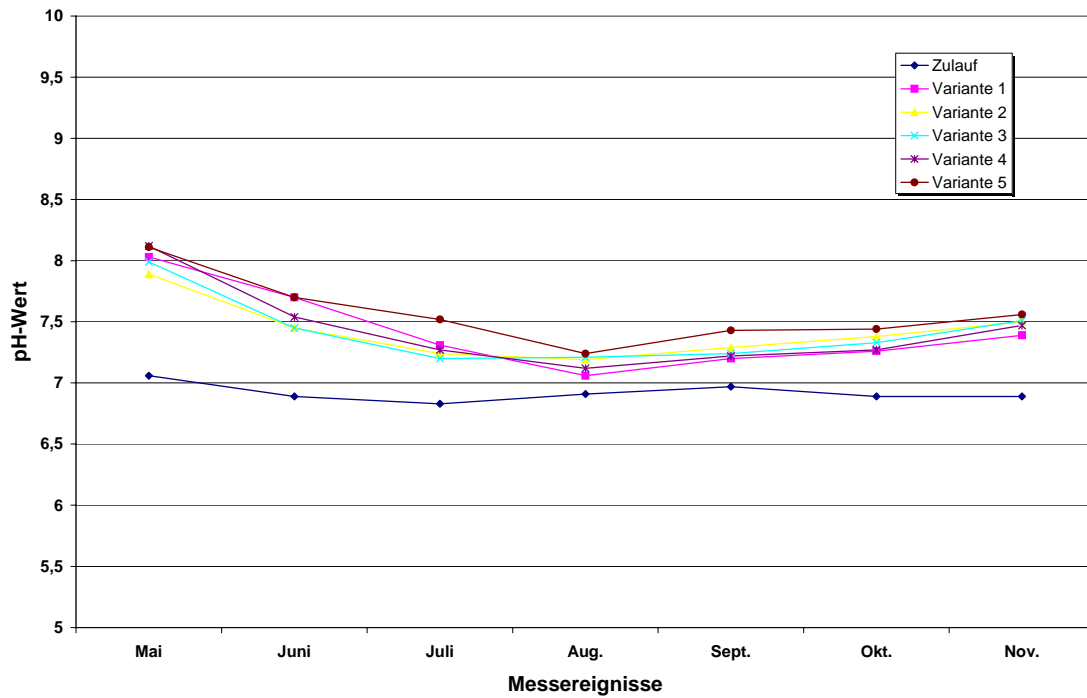


Abbildung A: Entwicklung der pH-Werte im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5 von Mai – November 2012.

### Temperaturentwicklung im Versuchsverlauf

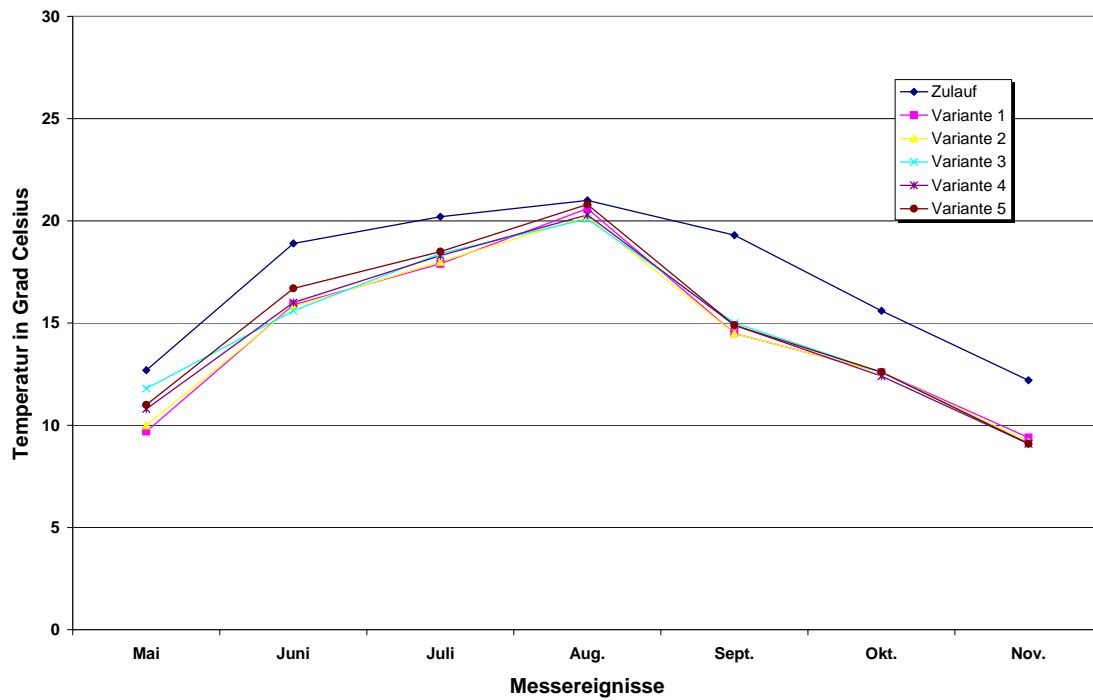


Abbildung B: Temperaturentwicklung im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5 von Mai – November 2012.

### Sauerstoffgehalt im Versuchsverlauf

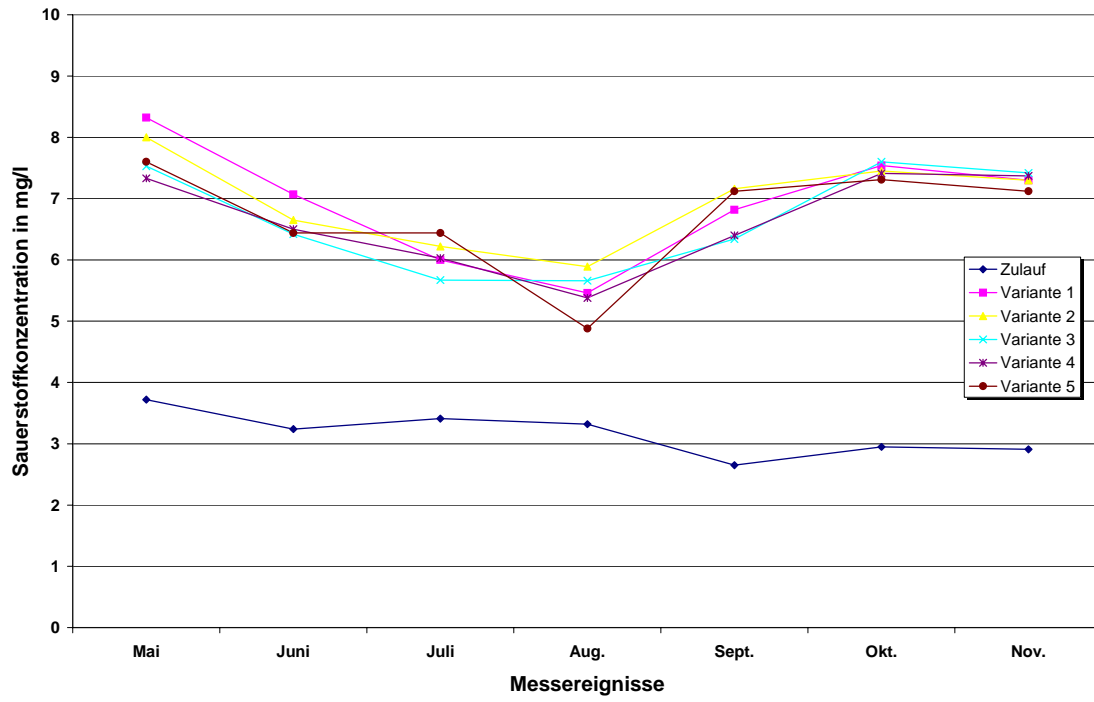


Abbildung C: Entwicklung des Sauerstoffgehaltes im Zulauf und in den Abläufen der Filtervarianten 1 – 5 von Mai – November 2012.