

Dokumentation der Gewässeraufsicht



Eintrag von
Arzneimittel-
wirkstoffen in die
aquatische Umwelt

Untersuchungsjahr April 2010

GA-02-2011





Dieser Bericht entstand unter Mitarbeit folgender Personen:

Für den Inhalt verantwortlich	Dr. Manfred Clara, Umweltbundesamt Mag. Barbara Friehs Dipl.-Ing. Heimo Stadlbauer
Erstellt von	Dr. Manfred Clara, Umweltbundesamt Dr. Oliver Gans, Umweltbundesamt Dr. Stefan Weiß, Umweltbundesamt Dipl.-Ing. Georg Windhofer, Umweltbundesamt Dipl.-Ing. Heimo Stadlbauer
Probenahmen Grundwasser und Mur	Dr. Ljiljana Podesser-Korneti Dipl.-Ing. Heimo Stadlbauer
Probenahmen Abwasser	Mitarbeiter der ARA Leibnitzerfeld Süd Leitung: GF Dipl.-Ing. (FH) Edmund Kohl
Chemische Wasseruntersuchungen	Umweltlaboratorium FA 17C Leiterin: Dipl.-Ing. Karin Fröhlich
Spezial-Untersuchungen auf Arzneimittel	Umweltbundesamt, Akkreditierte Prüfstelle für Umwelt-, GVO- und Treibstoffanalytik
GIS	Dr. Ljiljana Podesser-Korneti
Hydrogeologie	Mag. Peter Rauch

Herausgeber:

Amt der Steiermärkischen Landesregierung
Fachabteilung 17C - Technische Umweltkontrolle
Gewässeraufsicht
Landhausgasse 7
A-8010 Graz

Telefon: +43 (0) 316/877-2955 (Fax: +43 (0) 316/877-3392)
E-Mail: fa17c@stmk.gv.at
Informationen im Internet: <http://www.umwelt.steiermark.at>

© Dezember 2011

Layout: Sylvia Fischerauer

Fotos: Stadlbauer

Bei Weitergabe unserer Ergebnisse ersuchen wir um Quellenangabe.
Es wird darauf hingewiesen, dass alle Angaben trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung der Autoren oder des Herausgebers ausgeschlossen ist.

Danksagung:

Für die tatkräftige Unterstützung beim Projekt wird den Mitarbeitern der ARA Leibnitzerfeld-Süd, unter der Leitung von GF Dipl.-Ing. (FH) Edmund Kohl, der Gemeinde Lebring/St. Margarethen und den privaten Hausbrunnenbetreibern herzlich gedankt.



**Eintrag von Arzneimittelwirkstoffen
in die aquatische Umwelt,
Untersuchungszeitraum April 2010**

**Amt der Steiermärkischen Landesregierung
Fachabteilung 17C
A-8010 Graz, Landhausgasse 7, Tel. Nr. +43/(0)316/877-2955**

**Leiter der Fachabteilung:
Dr. Gerhard SEMMELROCK**





Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung	2
3 Methodik	5
3.1 Chemische Analytik	5
3.2 Datenauswertung – Bilanzierung	7
3.3 Probenahme-Ablaufschema	8
3.4 Probenahmestellen für Grundwasser und Mur	9
3.5 Probenahmezeitpunkte	9
3.6 Hydrogeologie der Grundwasser-Entnahmestellen	9
4 Ergebnisse	13
4.1 Abwasser	13
4.1.1 Vorkommen in Zu- und Ablauf	13
4.1.2 Vorkommen im Schlamm	14
4.1.3 Verhalten in der Kläranlage	16
4.1.3.1 Gesamtanlage	16
4.1.3.2 Biologie/Belebung	18
4.1.3.3 Schlammlinie	19
4.2 Oberflächengewässer	20
4.3 Grundwasser	22
5 Referenzen	24
6 Anhang	25





1 Zusammenfassung

Im Zuge von Untersuchungen im April 2010 wurden Arzneimittelwirkstoffe verschiedener indikativer Gruppen im Abwasser, Oberflächengewässer und Grundwasser untersucht. Dazu zählen Antibiotika (Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Erythromycin, Roxithromycin, Clarithromycin), Antiepileptika (Carbamazepin), Analgetika/Antiphlogistica (Diclofenac, Ibuprofen), Lipidsenker (Bezafibrat), Betablocker (Atenolol, Sotalol, Propranolol, Metoprolol, Bisoprolol) sowie Antibiotika, die in der Veterinärmedizin (Trimethoprim, Sulfadiazin, Sulfadimidin (= Sulfamethazin) und Tetracycline) verwendet werden. Zudem wurden Kokain und dessen Abbauprodukt Benzoylceognin analysiert.

Mit Ausnahme von Sulfadimidin und Kokain waren alle Stoffe im Zulauf der Kläranlage des Abwasserverbandes Leibnitzerfeld Süd nachweisbar. Bei Carbamazepin, Trimethoprim, Clarithromycin, Erythromycin, Diclofenac, Sotalol und Metoprolol erfolgt kein Rückhalt in der Kläranlage, die Zulauffracht findet sich im Ablauf bzw. im Klärschlamm wieder. Andere Stoffe wie Sulfamethoxazol (einschließlich des Acetylmetaboliten), Roxithromycin, Propranolol und Bisoprolol werden zumindest teilweise entfernt. Eine weitgehende Entfernung durch biologischen Ab- bzw. Umbau wird für Sulfadiazin, Bezafibrat, Ibuprofen, Tetracycline, Atenolol und Benzoylceognine beobachtet. Die Entfernung über den Klärschlamm ist nur für Carbamazepin und Sulfamethoxazol und eventuell für Trimethoprim und Diclofenac von Relevanz. Über die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung können diese Stoffe auch in das Grundwasser verlagert werden. Dies ist jedoch im untersuchten Gebiet nicht relevant, weil der anfallende Klärschlamm getrocknet und thermisch verwertet wird.

Ausgenommen Sulfadiazin, Sulfadimidin, Chlortetrazyclin, Tetrazyklin, Kokain und Benzoylceognine sind alle untersuchten Arzneimittelwirkstoffe auch im Ablauf der Kläranlage nachweisbar. Die Diclofenac Konzentrationen im Ablauf liegen im Bereich von 1500-2300 ng/l und die Konzentrationen von Carbamazepin, Clarithromycin, Ibuprofen und Metoprolol liegen im Bereich von 200-500 ng/l.

Im Vorfluter Mur erfolgt eine starke Verdünnung des abgeleiteten Abwassers und in der beprobten Messstelle beträgt der Gesamtabwasseranteil am mittleren Abfluss rund 1,5%. Trotz des geringen Abwasseranteils (kumuliert) sind Carbamazepin, Clarithromycin, Diclofenac, Atenolol, Bisoprolol und Metoprolol in den Wasserproben nachweisbar. Die gemessenen Konzentrationen können auf Abwasserableitungen (kumulierte Abwassermenge im Einzugsgebiet oberhalb der Messstelle) zurückgeführt werden.

In zwei von drei Brunnen wurden Carbamazepin sowie die Betablocker Bisoprolol und Metoprolol nachgewiesen. Da Carbamazepin und Metoprolol als Indikatormaterialien für Abwasser herangezogen werden können, ist davon auszugehen, dass einer der betroffenen Brunnen von Abwasser beeinflusst ist. Im zweiten Brunnen wurde nur Bisoprolol nachgewiesen, wobei keine Erklärung zur Herkunft dieser Verbindung gefunden werden konnte. Im anderen Brunnen war keiner der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe nachweisbar.



2 Einleitung

Sowohl in der Human- als auch in der Veterinärmedizin kommen zahlreiche Produkte zur Anwendung und für ausgewählte Wirkstoffe werden Verbrauchsmengen von über 100.000 Tonnen (z.B. Acetylsalicylsäure) jährlich erreicht.

Nach Verwendung werden diese Stoffe entweder unverändert oder in metabolisierter Form wieder ausgeschieden und über das Abwasser in die Kanalisation eingebracht. Die nicht zulässige aber nichtsdestotrotz doch stattfindende Entsorgung angebrochener oder abgelaufener Arzneimittel über die Toilette stellt einen weiteren Eintragspfad dar. Insofern kein Abbau oder Umbau bzw. keine Anreicherung im Klärschlamm erfolgt, werden diese Arzneimittelwirkstoffe mit dem gereinigten Abwasser in die Oberflächengewässer abgeleitet. Bei einer allfälligen Nutzung dieser Gewässer als Trinkwasserressourcen finden sich diese Stoffe im Rohwasser und möglicherweise auch im aufbereiteten Trinkwasser wieder. Wirkstoffe von Veterinärpharmaka können über den Hofdünger auf landwirtschaftlich genutzte Böden aufgebracht werden. Einen weiteren Eintragspfad in die Umwelt stellt die Ausbringung von Gärrückständen aus der Biogasproduktion dar. In Abhängigkeit ihrer Mobilität (Adsorption, Abbau, Löslichkeit) erfolgt eine Verfrachtung ins Grundwasser und über den Austausch mit Oberflächengewässern bzw. durch die Nutzung des Grundwassers für die Trinkwassergewinnung kann eine unerwünschte Exposition erfolgen.

Bei starken Regenereignissen kann eine direkte Abschwemmung ins Oberflächengewässer erfolgen.

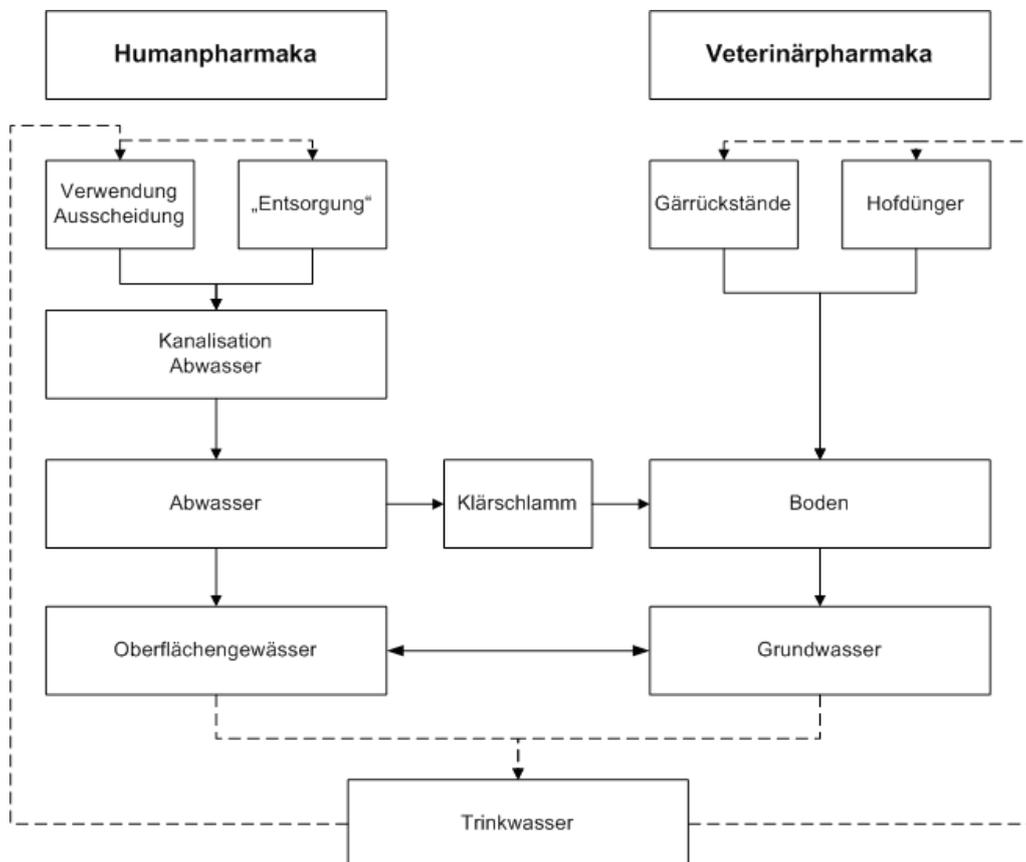


Abbildung 1: Schematische Darstellung potentieller Eintragspfade von Arzneimittelwirkstoffen in die aquatische Umwelt



Die Abwasserreinigung und das abgeleitete gereinigte Abwasser gelten gemeinhin als wesentliche Eintragspfade für Arzneimittelrückstände in die aquatische Umwelt. Daher liegt ein Schwerpunkt der Untersuchungen bei der Erfassung der Konzentrationen im Kläranlagenzulauf und dem Verhalten der Stoffe in der Kläranlage. Um Aussagen zum Verbleib der zu untersuchten Arzneimittelwirkstoffe bei der Abwasserreinigung treffen zu können, wurden einzelne Teilströme beprobt, mit dem Ziel, eine Bilanzierung durchzuführen (mit allen Einschränkungen aufgrund der limitierten Probenzahl). Die Untersuchung der Oberflächengewässer ermöglicht eine Abschätzung der Bedeutung der Abwasserableitung für den Oberflächenwasserkörper.

Für eine Beurteilung des Einflusses der Emission einer Kläranlage auf ein Gewässer, wäre eine Beprobung vor und nach der Einleitung erforderlich. Da die ausgewählte Kläranlage in einen abflussstarken Vorfluter entwässert ist dies jedoch nicht sinnvoll, weil davon auszugehen ist, dass der Eintrag die Konzentration im Gewässer wenn überhaupt nur marginal beeinflusst. Daher wird der Vorfluter unterhalb der Einleitung beprobt. Für diesen Punkt wird jedoch versucht den Frachtanteil zu berechnen, der Abwassereinleitungen im darüber liegenden Einzugsgebiet zuzuordnen ist.

Ein weiteres Kompartiment stellt das Grundwasser dar. Bei der Grundwasserbeprobung sind vor allem im landwirtschaftlich geprägten Gebiet liegende Grundwasserkörper von Interesse, in deren Einzugsgebiet Klärschlämme bzw. Gärrückstände aus Biogasanlagen auf die Böden aufgebracht werden. Des weiteren eignen sich auch Grundwasserkörper, die durch kommunale Abwässer beeinflusst werden können.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird ein Schwerpunkt auf Arzneimittelwirkstoffe gelegt, weil nur eingeschränkt Messungen zu Arzneimittelwirkstoffen in dem angeführten Kreislauf vorliegen. Zudem treten Arzneimittelwirkstoffe und in diesem Kontext vor allem Antibiotika (Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Erythromycin, Roxithromycin, Clarithromycin) sowie schwer abbaubare Verbindungen wie Carbamazepin (Antiepileptikum), Diclofenac (Antirheumatikum und Inhaltsstoff bei Voltaren), Ibuprofen (Antianalgetikum) und Bezafibrat (Lipidsenker) zunehmend in den Blickpunkt der öffentlichen Diskussion.

27 von 56 Grundwassermessstellen, die im Rahmen eines Sondermessprogrammes erstmalig in Österreich untersucht wurden, waren mit Carbamazepin belastet. Diclofenac, Ibuprofen und Bezafibrat sind die Arzneimittelwirkstoffe im Humanbereich, die die größten Konzentrationen im gereinigten Abwasser und dadurch im Vorfluter aufweisen. Auch die antibiotischen Wirkstoffe Erythromycin und Clarithromycin sind in höheren Konzentrationen zu erwarten. Diese beiden Stoffe wurden auch beim Sondermessprogramm Antibiotika vereinzelt in Grundwasser detektiert.

In allen Proben wurden die folgenden Stoffe analysiert:

- Carbamazepin
- Sulfamethoxazol
- Trimethoprim,
- Erythromycin
- Roxithromycin
- Clarithromycin
- Diclofenac
- Ibuprofen
- Bezafibrat
- Atenolol
- Sotalol
- Propanolol



- Metoprolol
- Bisoprolol
- Kokain
- Benzoylecognin

Zusätzlich dazu wurden in den Hausbrunnen- und Grundwasserproben die folgenden antibiotischen Wirkstoffe untersucht, die vor allem in der Veterinärmedizin eingesetzt werden.

- Sulfamethazin = Sulfadimidin
- Tetrazyklin
- Chlortetrazyklin
- Oxytetrazyklin
- Sulfadiazin



3 Methodik

3.1 Chemische Analytik

Feste Proben

Feste Proben werden nach der Lyophilisierung mit einer isotopenmarkierten Surrogatstandardmischung versetzt, mittels Druckextraktion extrahiert. Die erhaltenen Extrakte werden durch einen Stickstoffstrom eingengt.

Zur Bestimmung von Diclofenac, Ibuprofen und Bezafibrat wird ein Aliquot des Extraktes angesäuert und mit Leitungswasser aufgefüllt, mittels Festphasenextraktion (SPE) gereinigt, und eluiert. Das erhaltene Eluat wird eingengt, und dann derivatisiert. Das Extrakt wird nochmals mittels Kieselgel gereinigt und am Gaschromatographen mit Massenspektrometrie analysiert.

Zur Bestimmung der restlichen Arzneimittelwirkstoffe wird ein weiteres Aliquot mit Leitungswasser aufgefüllt, mittels SPE gereinigt und mit einem Lösungsmittelgemisch eluiert. Das Eluat wird wiederum eingengt und mittels Flüssigchromatographie-Tandemmassenspektrometrie (LC-MS/MS) analysiert.

Wässrige Proben

Zur Bestimmung von Diclofenac, Ibuprofen und Bezafibrat werden die Wasserproben mit einem Surrogatstandard versetzt, angesäuert und mittels Festphase extrahiert. Die Extrakte werden derivatisiert, auf einer Kieselgelsäule gereinigt und der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie zugeführt.

Für die Bestimmung der restlichen Arzneimittelwirkstoffe wurden die Proben mit einer isotopenmarkierten Surrogatstandardmischung und EDTA versetzt, und der pH-Wert auf 4,5 eingestellt. Die Proben wurden mittels SPE angereichert und eluiert. Die erhaltenen Eluate wurden eingengt und mittels LC-MS/MS analysiert.

In Tabelle 1 sind die Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) der analysierten Stoffe in den verschiedenen untersuchten Matrices zusammengefasst.

Ergebnisse kleiner NG wurden für die Auswertungen gleich null gesetzt und Nachweise kleiner BG wurden mit dem Mittelwert aus Bestimmungs- und Nachweisgrenze berücksichtigt.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) der analysierten Stoffe in den untersuchten Matrices

Stoff	Grund- und Oberflächenwässer [ng/l]		Abwasser [ng/l]		Schlamm [$\mu\text{g/kg TS}$]	
	BG	NG	BG	NG	BG	NG
Carbamazepin	2	1	4-10	2-5	1	0,5
Trimethoprim	10	5	10	5	5	2,5
Sulfamethoxazol	10	5	10-20	5-10	5	2,5



Acetyl-Sulfame- thoxazol	10	5	30	15	10	5
Sulfadiazin	20	10	20-40	10-20	-	-
Sulfadimidin (= Sulfamethazin)	20	10	20-40	10-20	-	-
Clarithromycin	10	5	10-20	5-10	10	5
Erythromycin	10	5	10-20	5-10	10	5
Roxithromycin	10	5	10	5	10	5
Chlortetrazyclin	20	10	20-40	10-20	-	-
Oxytetrazyklin	20	10	20-40	10-20	-	-
Tetrazyklin	20	10	20-40	10-20	-	-
Bezafibrat	40	20	40	20	50	25
Diclofenac	20	10	20	10	50	25
Ibuprofen	20	10	20	10	50	25
Atenolol	13	6,5	25	13	4	2
Sotalol	11	5,5	25	13	4	2
Propranolol	5	2,5	10	5	50	25
Metoprolol	3	1,5	30	15	15	7,5
Bisoprolol	3	1,5	10	5	20	10
Kokain	2	1	2-4	1-2	-	-
Benzoylecognin	2	1	4-10	2-5	-	-



3.2 Datenauswertung – Bilanzierung

Die Entnahme der Abwasserproben erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Abwasserverband Leibnitzerfeld Süd und unter Nutzung der vorhandenen Einrichtungen. Aus den Tagesmischproben wurden Wochenmischproben erstellt und der chemischen Analyse unterzogen.

Die Entnahme der Grund- und Oberflächengewässerproben erfolgte durch das Amt der Steiermärkischen Landesregierung, Gewässeraufsicht. Da die Probenahmen routinemäßig vom Personal des Abwasserverbandes mit den automatischen Probenahmeeinrichtungen auf der Kläranlage durchgeführt wurden, wird auf diese nicht näher eingegangen.

Die Kläranlage Straß (Abwasserverband Leibnitzerfeld Süd) ist eine einstufige Belebungsanlage mit Vorklärung und anaerober mesophiler Schlammstabilisierung. Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung der ARA Straß.

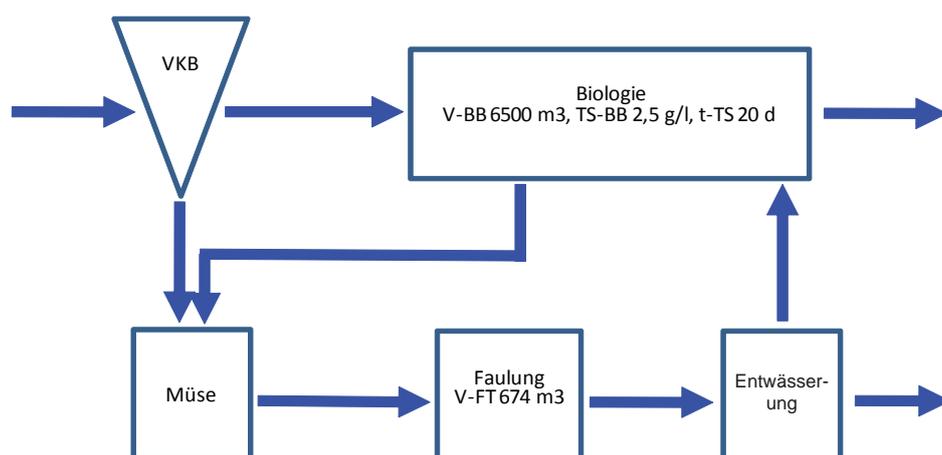


Abbildung 2: Schematische Darstellung der ARA Straß

Im Zuge der Datenauswertung wurde eine Plausibilitätsprüfung der Daten mittels einer Bilanzierung durchgeführt. Basis für die Bilanzierung waren die Daten der Eigenüberwachung des Abwasserverbandes Leibnitzerfeld Süd. Basierend auf diesen Eigenüberwachungsdaten wurden Massenbilanzen zu Phosphor, CSB und TS erstellt, um verschiedene Teilprozesse der Abwasserreinigungsanlage zu beschreiben.

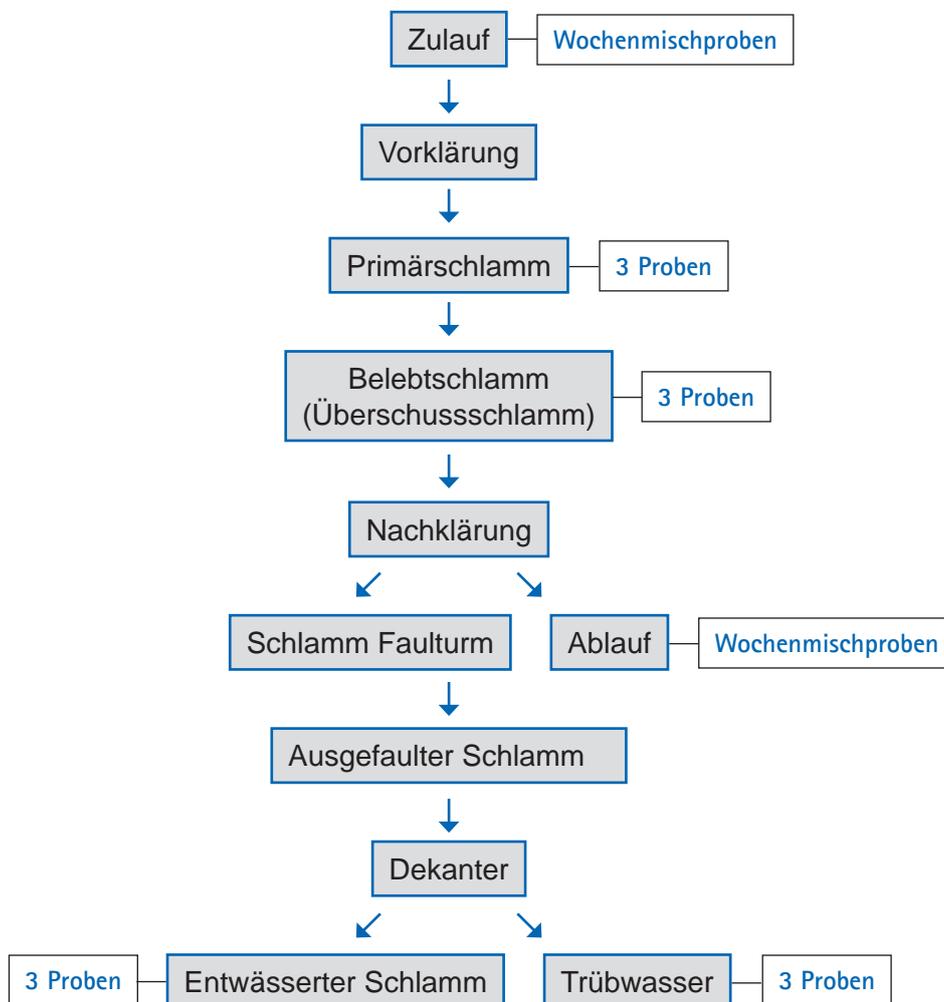
Ausgehend von dieser Plausibilisierung wurden die entsprechenden Volumensströme festgelegt, mit denen die Berechnung der Massenbilanz für die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe erfolgte. Basierend auf der Plausibilisierung wurden für die Bilanzierung die folgenden Volumensströme angenommen:

- Q-ZU 3354 m³/d
- PS 1055 kg TS/d
- ÜS 833 kg TS/d
- FT-AB 943 kg TS/d
- Q-TW 38 m³/d



Üblicherweise sollten für die Bilanzierung auf Basis der verfügbaren Daten Frachten gerechnet und diese Frachten über den Bilanzzeitraum gemittelt werden. Da für die Auswertungen jedoch nur drei Wochenmischproben vorliegen, wird abweichend von dieser Vorgehensweise aus den drei Konzentrationswerten ein Mittelwert gebildet und mit den zuvor angeführten durchschnittlichen Volumina die Frachtbestimmung durchgeführt.

3.3 Probenahme-Ablaufschema





3.4 Probenahmestellen für Grundwasser und Mur

Eine Grundwasser-Messstelle (Gersdorf an der Mur) nahe der Mur wurde ausgewählt, um einen Einfluss der Mur auf das Grundwasser flussabwärts nach dem Kläranlageneinlauf eventuell nachzuweisen.

Der Hausbrunnen in Jöß, der auf Grund des erhöhten Gehaltes an Nitrat einen deutlichen Einfluss aus der Landwirtschaft, aber kaum von einem Fließgewässer aufweist, wurde im Hinblick auf eine mögliche Beeinflussung durch die in der Tierhaltung eingesetzten Antibiotika untersucht. Schließlich wurde mit dem Baumhackl-Brunnen eine Messstelle ausgewählt, bei der kein landwirtschaftlicher Einfluss und kein Einfluss eines Fließgewässers zu erwarten sei.

Grundwasser-Messstellen:

Hausbrunnen W.	Gersdorf an der Mur	GWK Unteres Murtal
Brunnen Baumhackl	Marktgemeinde Lebring/St. Margarethen	GWK Leibnitzerfeld
Hausbrunnen D.	Jöß	GWK Leibnitzerfeld

Fließgewässer-Messstelle:

Mur	Straßenbrücke Spielfeld	Fluss-Km 138,7
-----	-------------------------	----------------

3.5 Probenahmezeitpunkte

Die Beprobungen bei den Brunnen wurden am 13.4.2010, 20.4.2010 und 26.4.2010 durchgeführt. Zeitgleich erfolgten die Probenahmen bei der Mur und bei der Kläranlage des Abwasserverbandes Leibnitzerfeld Süd in Straß. Lediglich die Wochenmischproben für den Zu- und Ablauf wurden in den Kalenderwochen 15 (12.-17.4.2010), 16 (19.-24.4.2010) und 17 (26.4.-1.5.2010) gezogen.

3.6 Hydrogeologie der Grundwasser-Messstellen

Die untersuchten Brunnen erschroten Grundwasser aus dem Grundwasserkörper des Leibnitzerfeldes, GK100098 (Brunnen D. und Baumhackl-Brunnen) bzw. des Unteren Murtales, GK100102 (Brunnen W).

Das **Leibnitzer Feld** erstreckt sich in Nord-Süd-Richtung, beginnend ab der Enge von Wildon bis in den Raum nordwestlich von Straß. Die Begrenzung erfolgt im Westen durch den Buchkogel sowie die Höhenzüge der zum Weststeirischen Neogenbecken gehörigen Hügel, im Osten durch die dem Oststeirischen Neogenbecken zugehörigen Hügel, im Norden durch den Kollischberg und Aframberg und im Süden durch die Mur.

Die hydrogeologischen Verhältnisse des Leibnitzer Feldes wurden u.a. in der Arbeit von FANK „J., JAWECKI, A., NACHTNEBEL, H.P. & ZOJER, H.: „Hydrogeologie und Grundwassermodell des Leibnitzer Feldes“ im Bericht der wasserwirtschaftlichen Planung, Band 74/1, Graz 1993 eingehend untersucht und dargestellt. Die hier bezüglich des Grundwasserfeldes zusammengefasste Darstellung basiert auf dieser Arbeit.

Die Geologie des Leibnitzer Feldes ist durch Akkumulationen von fluvioglazialen bzw. fluviatilen Sedimenten in einem in neogenen Sedimenten geschaffenen Erosionsrelief geprägt. Diese neogenen Se-



imente sind als Stauer für das seicht liegende Talgrundwasser (beschriebener Grundwasserkörper) anzusehen, welches sich in den jungquartären Lockergesteinsablagerungen befindet.

Die Umrahmung des Leibnitzer Feldes wird von miozänen Neogensedimenten aufgebaut, wobei es sich hierbei um vorwiegend klastische Sedimente handelt. Bei den quartären Ablagerungen unterscheidet man nach Untersweg (in Fank et al.) in Auzonen, die würmzeitlichen Niederterrassen und risszeitlichen Hochterrassen (z.B. Helfbrunner Flur). Die Niederterrassen sind in zwei Teilfluren untergliedert, wobei der Abfall von der höheren zur tieferen Teilflur meist um die 5 m beträgt. Die Mächtigkeit der beiden Teilfluren beträgt durchschnittlich 6-10 m. Die Niederterrasse wird meist aus vorwiegend gering schluffigen, sandigen Kiesen mit Steinen aufgebaut. Die Auzonen an der Mur zeigen ebenfalls einen Aufbau aus schwach schluffigen, sandigen Kiesen, über denen im Gegensatz zur Niederterrasse eine 1,5 bis 3 m mächtige Aulehmdecke liegt. Die Mächtigkeit der Sedimente der Austufe liegt meist zwischen 4 und 6 m.

Bei mittlerem Grundwasserstand weist der seichtliegende quartäre Grundwasserkörper Mächtigkeiten zwischen weniger als 2 m in grundgebirgsnahen Randlagen und mehr als 8 m in kleinen Teilbereichen in der Nähe der Mur (Raum Lebring) auf. Grundwassermächtigkeiten von mehr als 4 m werden nur in den schon wasserwirtschaftlich genutzten Bereichen im nordöstlichen Leibnitzer Feld, sowie im Bereich von Kaindorf und Tillmitsch, im westlichen Leibnitzer Feld, erreicht.

Die Durchlässigkeiten des Aquifers (kf-Werte aus dem Grundwassermodell – Fank et al., 1993) liegen im Bereich zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ (Hochterrasse zwischen St. Margarethen und Jöb bzw. im Au- und Niederterrassenbereich Gabersdorf und Wagner) und $2 \cdot 10^{-2}$ m/s (Aubereich Untergralla bzw. Niederterrasse Wagendorf - St. Veit). Zonen mit Durchlässigkeiten zwischen $2.5 \cdot 10^{-3}$ und $7.5 \cdot 10^{-3}$ m/s dominieren. Die nutzbaren Porositäten auf Nieder- und Hochterrassen liegen zwischen rd. 6 und 9% und im Aubereich zwischen 9 und 18%. (ermittelt aus kf-Werten).

Ab dem Raum östlich von Straß beginnt das **Untere Murtal** und erstreckt sich von hier in West - Ost - Richtung, zwischen der Mur im Süden und dem Hügelland des Oststeirischen Tertiärbeckens bis zur Staatsgrenze östlich von Bad Radkersburg.

Charakterisiert ist das Untere Murtal durch folgendes, von Süd nach Nord angeordnetes Terrassenschema:

- Auelandschaft
- Niederterrasse = letzteiszeitliche Talfüllung
- Helfbrunner Terrasse
- Schweinsbachwald- und Rosenbergterrasse
- Höhere Terrassenreste des Altpleistozän bzw. Pliozän.

Am Aufbau der Terrassen sind überwiegend Sande und Kiese mit Schluffeinschaltungen in unterschiedlichem Maße beteiligt. Die höheren Terrassen, die entlang des Nordrandes des Unteren Murtales angeordnet sind, weisen durchwegs mächtige (Staub-) Lehmbedeckungen auf. Die beiden letztgenannten Terrassen bzw. Terrassenreste sind bezüglich des Wasserhaushaltes des Unteren Murtales nicht von Relevanz und werden auch in der ggst. Gliederung bereits dem neogenen Hügelland zugerechnet.

Die Quartärablagerungen des Unteren Murtales werden durchwegs von fluvioglazialen bzw. fluviatilen Sedimenten aufgebaut. Die Austufe besteht überwiegend aus Sanden und Schottern, die von i. a. geringmächtigen Lehmdecken überlagert werden, wobei hinsichtlich der Korngrößenverteilung eine



räumliche Gliederung nachgewiesen werden kann. Bis in den Raum Gosdorf überwiegen Schotteranteile und von Radkersburg ostwärts überwiegen Sande.

Die Niederterrasse wird vorwiegend aus gering schluffigen, sandigen Kiesen mit Steinen aufgebaut, die sich hauptsächlich aus kristallinen Geröllen (Quarz, Gneis, Amphibolit, Schiefer) und Kalken zusammensetzen. Die Grabenlandbäche, welche die Niederterrasse queren, haben zwar eine Aue entwickelt, diese liegt jedoch auf weiten Strecken auf der Niederterrasse auf.

Die jungquartären Lockergesteinsablagerungen bilden den Hauptaquifer. Die südliche Begrenzung des Grundwasserfeldes wird durch die Mur, welche auf den Grundwasserkörper durch Infiltrations- und Exfiltrationsstrecken einwirkt, gebildet. Die Sohle des Grundwasserkörpers wird durch Sedimente des Neogens in Form von Sanden, Sandsteinen, Schluffen, Tonen, Kalken und Schottern eingenommen.

Die Quartärmächtigkeiten nehmen entsprechend der Oberfläche des Grundwasserstauers und der Geländeoberfläche durchwegs von den pleistozänen Terrassen zur Mur hin ab. Die größten Quartärmächtigkeiten liegen bei mehr als 12 m im Bereich Helfbrunn und Seibersdorf und weniger als 4 m in der Austufe der Mur.

Die geringsten Grundwassermächtigkeiten zeigen sich im Aubereich der Mur oberstrom von Diepersdorf (1 – 3 m). Im Raum Radkersburg–Sicheldorf sind die Grundwassermächtigkeiten mit Werten zwischen 2 und 4 m auch im Murauenbereich um etwa 1 bis 2 m höher. Im Raum Seibersdorf, südlich von Helfbrunn und südlich von Halbenrain erreichen die Grundwassermächtigkeiten mit mehr als 7 m die höchsten Werte. Die Durchlässigkeiten des Aquifers entsprechen jenen im Leibnitzer Feld.

Der Brunnen D befindet sich am Ostrand der Ortschaft Jöß im nördlichen Bereich des westlichen Leibnitzer Feldes. Er dient als Hausbrunnen der Trink- und Nutzwasserversorgung und liegt im Hof des Anwesens.

Das Grundwasser wird hier von der aus dem weststeirischen Becken zufließenden Laßnitz beeinflusst und weist demnach eine Grundwasserströmungsrichtung gegen Südsüdost bis Südost auf.

Dieser Brunnen dient auch als Grundwasserbeobachtungsstelle Nr. 3776 des hydrografischen Landesamtes, an der seit dem Jahre 1973 die Grundwasserstände gemessen werden und zeigt eine maximale Grundwasserspiegelschwankung (NGW/HGW) von 90 cm bei einem mittleren Grundwasserflurabstand von 11 m.

Das unmittelbare Einzugsgebiet des Brunnens ist von Siedlungsgebiet, ausgedehnten Biotopflächen und der Vorflut Laßnitz gekennzeichnet. Gerade das Dorfgebiet und die Lage beim Anwesen machen den geringfügigen Einfluss durch Abwässer erklärlich.

Der sog. **Baumhacklbrunnen** stellt einen Teil der öffentlichen Wasserversorgung (einer von mehreren Brunnen) der Marktgemeinde St. Margareten-Lebring dar. Er liegt im Nahbereich, südöstlich der zahlreichen Nass- und Trockenbaggerungen des westlichen Leibnitzer Feldes.

Die Tiefe des Brunnens beträgt ca. 12 m, der Wasserstand darin in etwa 5 m. Das Strömungsverhalten des Grundwassers ist von den angesprochenen Baggerseen stark beeinflusst; die Grundwasserströmungsrichtung verläuft gegen Süden bis Südsüdost.



Die ca. 290 m nordnordwestlich gelegene Sonde 37843 des hydrografischen Landesamtes, an der seit dem Jahre 1981 die Grundwasserstände beobachtet werden, zeigt eine maximale Grundwasserspiegelschwankung (NGW/HGW) von ca. 2,3 m bei einem mittleren Flurabstand von ca. 8,6 m.

Da bis auf die im Grundwasserzuströmung gelegenen Nassbaggerungen sonstige menschliche Einflussfaktoren fehlen, kann das Auftreten von Abwassereinflüssen, wenn auch in geringster Art und Weise nicht erklärt werden.

Der **Brunnen W** befindet auf einem relativ schmalen Aueabschnitt zwischen Straßer Mühlkanal und Mur, nahe der B67 (Grazer Straße). Er dient als Hausbrunnen der Trink- und Nutzwasserversorgung und liegt im Hof des Anwesens. Er weist eine Tiefe von ca. 5,2 m auf.

Das Einzugsgebiet und auch gesamte hydraulische Verhalten des Grundwassers ist in diesem Bereich geprägt von den Vorflutern Straßer Mühlkanal und Mur, von einer Grundwasserströmungsrichtung gegen Südost ist auszugehen.

Die in unmittelbarer Nähe gelegene Sonde 3847 des hydrografischen Landesamtes, an der seit dem Jahre 1974 die Grundwasserstände gemessen werden, zeigt eine maximale Grundwasserspiegelschwankung (NGW/HGW) von ca. 4,3 m bei einem mittleren Flurabstand von ca. 4,1 m.



4 ERGEBNISSE

4.1 Abwasser

4.1.1 Vorkommen in Zu- und Ablauf

In der folgenden Tabelle 2 sind die gemessenen Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlage Straß für die untersuchten Arzneimittelwirkstoffe zusammengefasst.

Tabelle 2: Gemessene Arzneimittelkonzentrationen in Zu- und Ablauf der ARA Straß

Stoff	Zulauf [ng/l]			Ablauf [ng/l]		
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Carbamazepin	300	310	390	300	510	470
Trimethoprim	49	86	31	40	110	51
Sulfamethoxazol	n.n.	n.n.	27	n.n.	<10	<10
Acetyl-Sulfamethoxazol	42	89	37	33	n.n.	<30
Sulfadiazin	<20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sulfadimidin/Sulfamethazin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Clarithromycin	650	740	1300	400	710	1100
Erythromycin	32	33	37	23	32	42
Roxithromycin	55	37	180	30	43	130
Chlortetrazyclin	<40	n.n.	<40	n.n.	n.n.	n.n.
Oxytetrazyklin	380	310	2300	n.n.	n.n.	<20
Tetrazyklin	<40	<40	<40	n.n.	n.n.	n.n.
Bezafibrat	3000	730	650	200	220	280
Diclofenac	3200	2300	1300	1500	2300	1700
Ibuprofen	3300	3100	3300	n.n.	n.n.	<20
Atenolol	160	180	220	37	61	39
Sotalol	84	82	100	49	90	120
Propranolol	19	19	26	10	14	17
Metoprolol	390	520	560	300	420	490
Bisoprolol	190	220	250	86	100	140
Kokain	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzoylecognin	<10	23	24	n.n.	n.n.	n.n.

Bei den meisten der untersuchten Stoffe sind die gemessenen Konzentrationen in Zu- und Ablauf der Kläranlage Straß mit Werten aus früheren Untersuchungen in Österreich (Clara et al., 2005) und mit internationalen Untersuchungsergebnissen (Sadezky et al., 2010) vergleichbar. Sadezky et al. (2010) fassen gemessene Arzneimittelkonzentrationen in der aquatischen Umwelt aus verschiedenen Ländern zusammen. In Tabelle 3 ist der Schwankungsbereich der mittleren gemessenen Konzentrationen



in der Literatur für die untersuchten Stoffe zusammengefasst. Dabei wurden jedoch nur die Daten aus der Schweiz, Deutschland und Österreich berücksichtigt.

Bei Carbamazepin, Erythromycin und den Betablockern Atenolol, Sotalol, Propanolol, Metoprolol und Bisoprolol liegen die gemessenen Konzentrationen sowohl im Zu- als auch im Ablauf der Kläranlage Straß deutlich unter den mittleren Literaturwerten aus Deutschland, Österreich und der Schweiz, wohingegen die Clarithromycin Konzentrationen deutlich höher sind als in der Literatur. Bei den restlichen Stoffen sind die Konzentrationen (vor allem im Ablauf) vergleichbar.

Tabelle 3: mittlere gemessene Konzentrationen der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen in Österreich, der Schweiz und Deutschland laut Literatur (Clara et al., 2005; Sadezky et al., 2010).

Stoff	Zulauf [ng/l]	Ablauf [ng/l]
Carbamazepin	1258-1600	1132-1187
Trimethoprim	290-291	70
Sulfamethoxazol	90-742	0-307
Acetyl-Sulfamethoxazol	k.A.	k.A.
Sulfadiazin	k.A.	k.A.
Sulfadimidin/Sulfamethazin	-	0
Clarithromycin	214-380	109-225
Erythromycin	70-189	68-252
Roxithromycin	20-187	11-101
Chlortetrazyclin	-	0
Oxytetrazyklin	-	0
Tetrazyklin	-	0
Bezafibrat	3526-4135	50-1160
Diclofenac	2150-2430	1344-1844
Ibuprofen	1642-3512	12-175
Atenolol	923	277
Sotalol	1255	1109
Propanolol	814	72
Metoprolol	2050	842
Bisoprolol	74	73

4.1.2 Vorkommen im Schlamm

In den Schlammproben wurden nicht alle Arzneimittelwirkstoffe untersucht. Die gezogenen Schlammproben waren Stichproben und in Tabelle 4 sind die mittleren gemessenen Konzentrationen in µg/kg Trockenmasse zusammengefasst. Als Klärschlamm wird der stabilisierte und entwässerte Schlamm bezeichnet.



Tabelle 4: Mittlere gemessene Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse] der untersuchten Stoffe in den Schlammproben

Stoff	Primärschlamm	Überschussschlamm	Klärschlamm
Carbamazepin	430	650	220
Trimethoprim	37	131	3,2
Sulfamethoxazol	4,1	18	2,5
Acetyl-Sulfamethoxazol	26	65	77
Clarithromycin	360	690	40
Erythromycin	15	18	7,5
Roxithromycin	14	55	0
Bezafibrat	120	160	130
Diclofenac	340	1565	320
Ibuprofen	180	54	38
Atenolol	7,8	0	0
Sotalol	2	17	0
Propranolol	13	13	0
Metoprolol	210	210	52
Bisoprolol	54	0	0

Aus den gemessenen Konzentrationen im Überschussschlamm und den Ablaufkonzentrationen können Näherungswerte für Verteilungskennwerte wie den Flüssig-fest Verteilungskoeffizienten (KD) berechnet werden. Für diese Berechnung wird davon ausgegangen, dass das Belebungsbecken voll durchmischt ist und Gleichgewicht herrscht und dass die Stoffe im Ablauf nur gelöst vorkommen. Bei diesen Annahmen entspricht die Konzentration im Ablauf der gelösten Konzentration im Belebungsbecken. Die Annahmen führen aber auch dazu, dass der Verteilungskoeffizient überschätzt wird, wenn z.B. Schwebstoffe im Ablauf vorhanden sind, was praktisch immer der Fall ist. Nichtsdestotrotz erlaubt die Methode eine grobe Abschätzung des Verteilungskoeffizienten.

Aus den drei Schlammproben und den zugeordneten Ablaufproben wurden diese Näherungswerte bestimmt. Die Berechnung wurde nur durchgeführt, wenn die Konzentrationen im Schlamm und im Ablauf in allen drei Proben bestimmbar waren. In Tabelle 5 sind die Mittelwerte der so bestimmten Verteilungskoeffizienten KD zusammengefasst und Literaturwerten gegenübergestellt.

Die Gegenüberstellung zeigt nur eine geringe Übereinstimmung mit Literaturwerten. Die aus den Untersuchungsergebnissen errechneten Verteilungskoeffizienten sind deutlich höher als die Angaben in der Literatur. Zum Teil ist dies sicherlich durch die zuvor bereits angesprochene Überschätzung der KD Werte aufgrund der getroffenen Annahmen zurückzuführen, erklärt jedoch nicht die doch beträchtlichen Unterschiede.

Neben dem Abbau ist die Entfernung über den Klärschlamm durch Adsorption ein wesentlicher Entfernungspfad bei der Abwasserreinigung. Dieser Entfernungspfad ist jedoch nur für Stoffe relevant, die einen Verteilungskoeffizienten größer 1000 l/kg haben. Somit sind nur für Carbamazepin und Trimethoprim und eingeschränkt auch für Clarithromycin relevante Frachten im Klärschlamm zu erwarten.



Tabelle 5: Zusammenfassung der mittleren KD Werte und Vergleich mit Literaturwerten (Joss et al., 2005; Sadezky et al., 2010).

Stoff	KD [l/kg]	
	Aus Untersuchungen	Literatur
Carbamazepin	1600	1
Trimethoprim	1980	155-400
Clarithromycin	1240	155-400
Erythromycin	590	k.A.
Roxithromycin	970	170
Diclofenac	860	37-459
Sotalol	230	40
Metoprolol	550	0

4.1.3 Verhalten in der Kläranlage

Für die Beurteilung des Verhaltens der untersuchten Stoffe bei der Abwasserreinigung wurden Massenbilanzen erstellt. Dabei wurde sowohl die Gesamtanlage als auch die Teilsysteme Biologie/Belebung und anaerobe Schlammstabilisierung/Faulung betrachtet. Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung der Kläranlage und die Abgrenzung der bilanzierten (Teil)Systeme am Beispiel Carbamazepin.

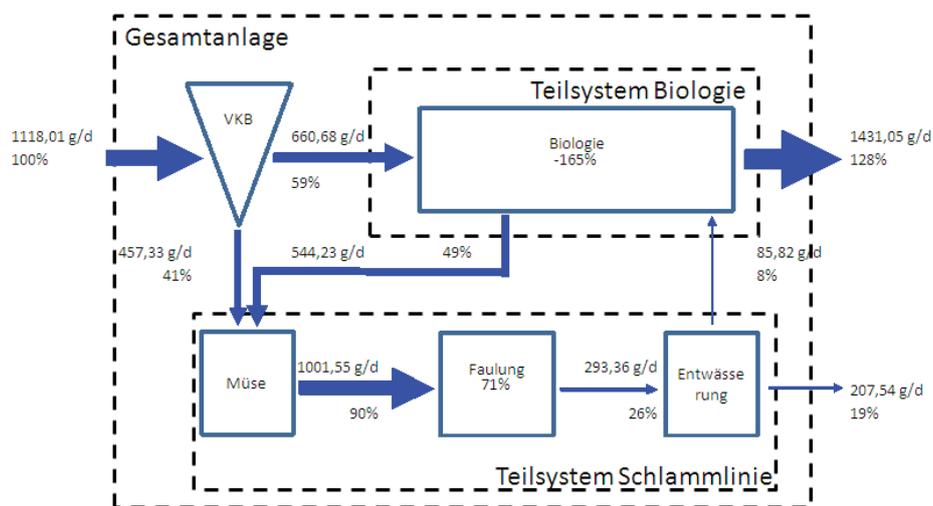


Abbildung 3: schematische Darstellung der Kläranlage Straß und Abgrenzung der bilanzierten Prozesse

4.1.3.1 Gesamtanlage

In einem ersten Schritt wurde die Bilanzgrenze um die gesamte Kläranlage gezogen und es wurden nur der Zulauf, der Ablauf und der stabilisierte Klärschlamm berücksichtigt. Die internen Teilströme wurden nicht betrachtet.



Aus den Gesamtphosphorfrachten in Zu- und Ablauf wurde die theoretische Phosphorfracht im Schlamm berechnet. Phosphor wird nicht abgebaut, weshalb die Zulauf- und die Abflussfracht im Schlamm und im Schlamm entsprechen muss. Aus dieser theoretischen Phosphorfracht im Schlamm und dem anfallenden Klärschlamm in kg Trockenmasse wurde der spezifische Phosphorgehalt des Schlammes bestimmt. Dieser Wert liegt bei 4,4% und damit nur geringfügig über Erfahrungswerten. Üblicherweise liegt der Phosphorgehalt des voll stabilisierten entwässerten Schlammes bei rund 2,6-4%. Die Ergebnisse der Bilanzierung der Gesamtanlage sind in Abbildung 4 dargestellt.

Carbamazepin, Trimethoprim, Erythromycin und Propanolol werden in der Kläranlage nicht zurückgehalten und die Zulauf- und die Abflussfracht entspricht den emittierten Frachten im Klärschlamm und im Ablauf. Ähnliches gilt auch für Clarithromycin, Diclofenac und Metoprolol. Für diese Stoffe ergibt die Bilanzierung einen Rückhalt von bis zu 20%, jedoch ist dieser Wert sehr stark von Unsicherheiten bei der Erfassung der Teilkomponenten beeinflusst.

Für Sulfamethoxazol (einschließlich des Acetyl-Metaboliten), Roxythromycin, Propanolol und Bisoprolol wird zumindest ein teilweiser Abbau in der Kläranlage beobachtet. Für diese Stoffe werden Abbauraten von rund 30-50% bestimmt.

Sulfadiazin, die Tetracycline Chlortetracyclin, Oxytetracyclin und Tetracyclin sowie Bezafibrat, Atenolol, Ibuprofen und Benzoylceognine werden nahezu vollständig entfernt.

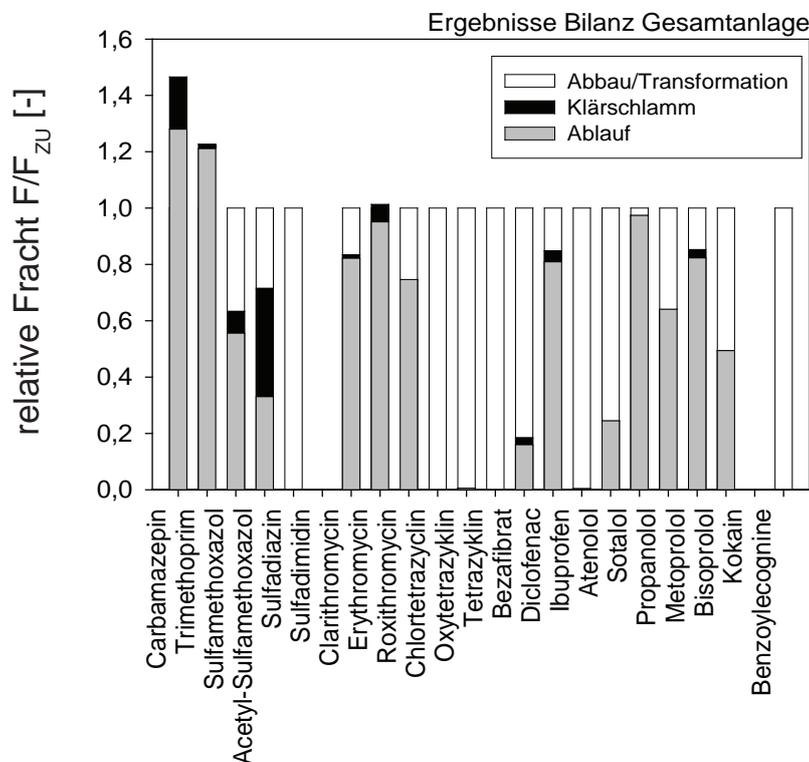


Abbildung 4: Ergebnisse der Bilanzierung der Gesamtanlage

Die Entfernung über Anlagerung an den Schlamm und Entfernung über den Schlamm erscheint nur für Carbamazepin und Acetyl-Sulfamethoxazol relevant. Für die anderen Stoffe ist dieser Entfernungspfad



nur sehr eingeschränkt von Bedeutung. Die beobachteten Entfernungsraten decken sich mit Literaturdaten (Sadezky et al., 2010), wobei die Literaturangaben zum Teil stark variieren.

Bei Carbamazepin und Trimethoprim liegen die gemessenen Ablaufkonzentrationen über den Zulaufkonzentrationen. Dies wird bei Arzneimittelwirkstoffen öfters beobachtet. Die meisten Arzneimittelwirkstoffe werden nicht unverändert, sondern in metabolisierter Form ausgeschieden, z.B. durch Glukuronisierung. In der Kläranlage kann durch den Abbau des Glukuronids eine Freisetzung des ursprünglichen Wirkstoffes erfolgen, womit die Ablaufkonzentrationen im Ablauf höher sein können als im Zulauf, wenn kein weiterer Abbau erfolgt. Eine geschlossene Bilanzierung wäre nur möglich, wenn auch alle Metaboliten im Zu- und Ablauf erfasst werden würden.

Ein Beispiel dafür ist auch Sulfamethoxazol. Im Zulauf liegt Sulfamethoxazol hauptsächlich in Form des Acetyl-Metabilten vor. Während Sulfamethoxazol nur teilweise entfernt wird, wird der Metabolit sowohl abgebaut als auch über den Schlamm entfernt und im Ablauf verschiebt sich das Verhältnis in Richtung Sulfamethoxazol. Es werden auch häufig höhere Sulfamethoxazol Konzentrationen im Ablauf als im Zulauf gemessen (Göbel et al., 2004; Clara et al., 2005), die auf den Abbau des Metaboliten und die Freisetzung der Ausgangssubstanz zurückzuführen sind.

4.1.3.2 *Biologie / Belebung*

Die Ergebnisse der Bilanzierung für das Teilsystem Biologie/Belebung sind in Abbildung 5 dargestellt. Bei Beachtung der CSB-Bilanz der Biologie fällt auf, dass der Anteil des Überschussschlammes am entfernten CSB bei rund 57% liegt. Bei Berücksichtigung des Schlammalters von rund 20 Tagen erscheint dieser Wert leicht überhöht, wodurch der Überschussschlammabzug eventuell überschätzt wird. Für die Berechnung der Zulauffracht zur Biologie wird angenommen, dass in der Vorklärung kein Abbau erfolgt und der Ablauf Vorklärung der Differenz aus Zulauf und abgezogenem Primärschlamm entspricht. Zudem wird das Trübwasser in die Belebung zurückgeführt.

Für Carbamazepin, Trimethoprim, Sulfamethoxazol, Clarithromycin, Erythromycin, Roxithromycin, Diclofenac, Sotalol, Propanolol und Metoprolol erfolgt eine teilweise Entfernung aus der Wasserphase durch Adsorption an den Schlamm; diese Arzneimittelwirkstoffe werden aber bei der biologischen Abwasserreinigung nicht ab- oder umgebaut.

Vergleichbare Ergebnisse werden auch in der Literatur berichtet. Carbamazepin gilt als persistent und wird bei der Abwasserreinigung nicht abgebaut, weshalb es sich auch als Abwasserindikator eignet (Clara et al., 2004, Sadezky et al., 2010). Untersuchungen in der Schweiz haben gezeigt, dass auch Trimethoprim, Clarithromycin, Erythromycin und Roxithromycin nur in geringem Umfang (<20%) zurückgehalten werden (Göbel et al., 2007).

Für Betablocker liegen nur begrenzt Daten vor. Laut Sadezky et al. (2010) werden Sotalol, Metoprolol und Propanolol nur in sehr geringem Maße zurückgehalten, wobei jedoch anzumerken ist, dass die Literaturangaben (z.B. für Propanolol) sehr stark schwanken. Generell zeigen die Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

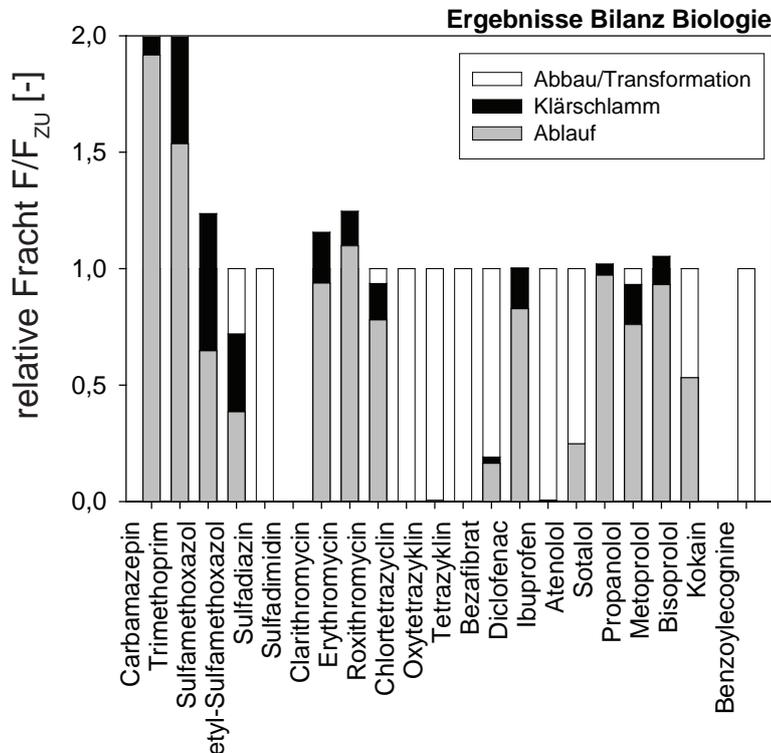


Abbildung 5: Ergebnisse der Bilanzierung für das Teilsystem Biologie/Belebung

Während Bisoprolol teilweise um- bzw. abgebaut wird, werden Sulfadiazin, die Tetracycline, Bezafibrat, Ibuprofen, Atenolol und Benylecognine nahezu vollständig abgebaut bzw. transformiert. Auch diese Beobachtungen decken sich sehr gut mit Literaturangaben. So werden Ibuprofen und Bezafibrat weitgehend abgebaut (Clara et al., 2005, Joss et al., 2005, Sadezky et al., (2010)). Auch für Atenolol geben Sadezky et al. (2010) Entfernungsraten zwischen 60-80% und für Tetracycline von rund 80% an.

4.1.3.3 Schlammlinie

Die Ergebnisse der Bilanzierung für das Teilsystem Schlammlinie/Faulung sind in Abbildung 6 dargestellt. Für den Ablauf Faulung wurde die Summe der Frachten in Klärschlamm und Trübwasser ange- setzt.

Während Ibuprofen nur geringfügig abgebaut wird, wird für die meisten Stoffe eine Um- bzw. Abbau in der Faulung beobachtet. Bei Sulfamethoxazol ist wieder der Acetylmethylmetabolit mit zu berücksichtigen und für die Summe der zwei Stoffe wird eine Reduktion von rund 25% beobachtet. Bei Diclofenac liegen die Abbau- bzw. Umbauraten bei rund 50% und bei den anderen im Schlamm untersuchten Stoffen bei 30% oder darüber.

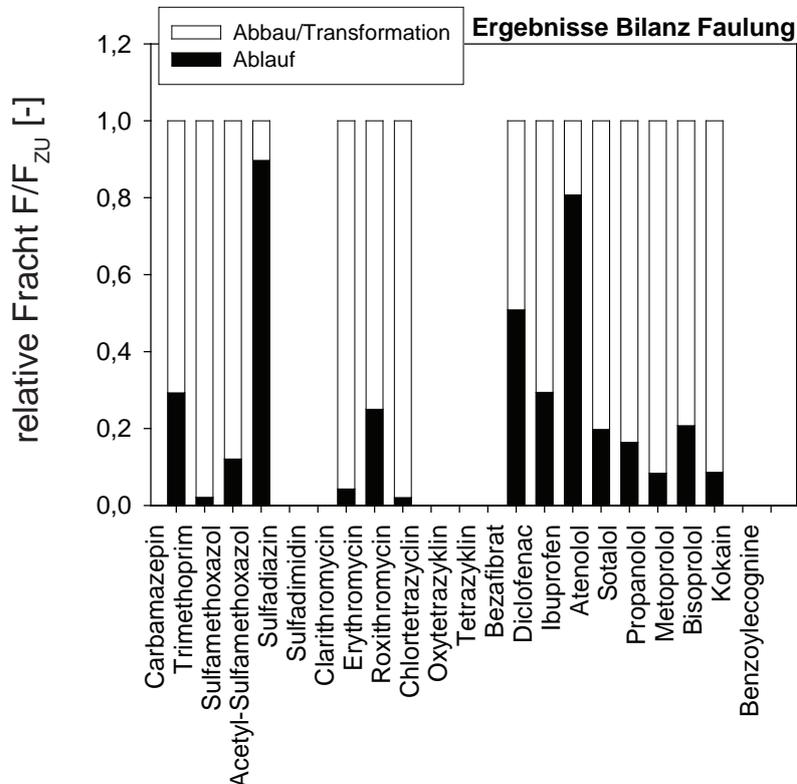


Abbildung 6: Ergebnisse der Bilanzierung für das Teilsystem Faulung

Zum Verhalten von Arzneimittelwirkstoffen bei der Schlammbehandlung liegen nur wenige Vergleichswerte vor. Für Sulfamethoxazol, Roxithromycin, Diclofenac und Ibuprofen weisen Carballa et al. (2007) vergleichbare Ergebnisse aus. Während bei den gegenwärtigen Untersuchungen für Carbamazepin ein anaerober Abbau von rund 70% bestimmt wird, wird von Carballa et al. (2007) die Entfernung von Carbamazepin bei der Schlammbehandlung als minimal angegeben.

Auf die Schlammbehandlung wird nicht weiter eingegangen, weil nur für Carbamazepin und Trimethoprim relevante Schlammkonzentrationen beobachtet wurden. Für die anderen untersuchten Stoffe ist die Entfernung über den Schlammabzug (Primärschlamm und Überschussschlamm) gering und somit auch der relative Abbau bei der Faulung (insofern ein Ab- bzw. Umbau erfolgt) nur von geringem Einfluss auf die Entfernungsleistung der Gesamtanlage.

4.2 Oberflächengewässer

Die Kläranlage Straß hat die Mur als Vorfluter. Die Mur wurde im Zuge der Untersuchungen dreimal beprobt. Von den untersuchten Stoffen wurden Carbamazepin, Trimethoprim, Clarithromycin, Diclofenac, Atenolol, Metoprolol und Bisoprolol in der Mur nachgewiesen. Nicht nachweisbar waren die anderen untersuchten Stoffe Sulfamethoxazol, Acetyl-Sulfamethoxazol, Sulfadiazin, Sulfadimidin (= Sulfamethazin), Erythromycin, Roxithromycin, Chlortetrazyclin, Oxytetrazyclin, Tetrazyclin, Bezafibrat, Ibuprofen, Sotalol, Propanolol, Kokain und Benzoylecognin. Die Ergebnisse für die nachweisbaren Stoffe sind in Tabelle 6 zusammengefasst und Literaturwerten aus Sadezky et al. (2010) gegenübergestellt.



Tabelle 6: Zusammenfassung der Messergebnisse für die in der Mur nachweisbaren Stoffe und Gegenüberstellung mit Literaturwerten aus Sadezky et al. (2010)

Stoff	Mur 1 [ng/l]	Mur 2 [ng/l]	Mur 3 [ng/l]	Literatur [ng/l]
Carbamazepin	21	21	23	9-227
Trimethoprim	n.n.	<10	n.n.	0-76
Clarithromycin	17	18	16	0-8
Diclofenac	35	20	22	3-36
Atenolol	<13	n.n.	n.n.	0-142
Bisoprolol	3,8	3,1	<3	0-10
Metoprolol	14	9,9	8,8	0-49

Mit Ausnahme von Clarithromycin liegen die gemessenen Werte im Bereich der Literaturwerte. Die Clarithromycin-Konzentrationen liegen deutlich über den in der Literatur angeführten Werten.

Es ist davon auszugehen, dass die Einträge in das Gewässer hauptsächlich über Kläranlagenabläufe erfolgt. Um diese Aussage beurteilen zu können, wird für die Fließgewässermessstelle eine Frachtab-schätzung durchgeführt. Dazu werden über GIS Verschneidung die kommunalen Kläranlagen im darüber liegenden Einzugsgebiet ermittelt. Für die Berechnung der abwasserbürtigen Frachten werden die Abwassermengen mit den mittleren Ablaufkonzentrationen aus den Untersuchungen an der Kläranlage Straß multipliziert.

Diese Fracht wird der Fracht im Gewässer gegenübergestellt. Die Fracht im Gewässer errechnet sich aus der mittleren gemessenen Konzentration in der Mur und dem mittleren Abfluss MQ. Für den Abfluss wurde der Mur Schreibpegel in Mureck verwendet. Der kumulierte Abwasserabfluss aus dem darüber liegenden Einzugsgebiet beträgt an der Messstelle „Autobahnbrücke Spielfeld“ rund 212.000 m³/d. Der Abfluss bei Niederwasser (Q95 %) liegt bei rund 5.227.200 m³/d. Für diese Messstelle liegt kein mittlerer Abfluss vor, weshalb das MQ der Messstelle Mureck verwendet wurde, das 14.947.200 m³/d (basiert auf den langjährigen MQ für den Monat April von 173 m³/s laut Hydrographischem Jahrbuch 2008) beträgt.

Der Abwasseranteil in der Mur an der Messstelle „Autobahnbrücke Spielfeld“ liegt bei rund 4,1 % bezogen auf das Q95 % und bei rund 1,4 % bezogen auf den mittleren Abfluss.

Die berechneten Frachten sowie der Anteil der abwasserbürtigen Frachten am Gesamtabfluss sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammenfassung der verwendeten Daten für die Abschätzung des Einflusses von Abwasserableitungen auf die Mur

Stoff	Abwasser [g/d]	Mur [g/d]		Fracht-Abwasser/Fracht-Mur	
		Q95 %	MQ	Q95 %	MQ
Q [m ³ /d]	212.000	5.227.200	14.947.200	0,041	0,014
Carbamazepin	90	110	320	0,80	0,28
Trimethoprim	14	13	37	1,1	0,38



Clarithromycin	160	89	250	1,8	0,61
Diclofenac	390	130	380	2,9	1,0
Atenolol	9,7	17	49	0,57	0,20
Bisoprolol	86	57	160	1,5	0,52
Metoprolol	23	16	46	1,4	0,51

Während der Abwasseranteil in der Mur relativ gering ist, liegt der abwasserbürtige Frachtanteil in der Mur erheblich höher. Unter Bezugnahme auf Niederwasser (Q95%) kann mit Ausnahme von Atenolol die gesamte Arzneimittelfracht im Gewässer auf Abwassereinleitungen zurückgeführt werden. Auch bei Mittelwasserführung liegt der errechnete abwasserbürtige Anteil zumeist über 50%. Bei Carbamazepin ist anzuführen, dass die gemessene Ablaufkonzentration im Abwasser im Vergleich zu Literaturwerten eher niedrig ist.

Mit steigenden Werten steigt auch der Anteil im Gewässer. Zudem ist anzumerken, dass Carbamazepin unter UV Einfluss (Sonneneinstrahlung) abgebaut wird (Andreozzi et al., 2002). Das kann auch für andere Verbindungen wie Atenolol gelten. Bei Diclofenac scheint im Gewässer kein Abbau zu erfolgen und die gesamte Fracht im Gewässer ist Abwasserableitungen zuzuordnen.

4.3 Grundwasser

Im Zuge der Untersuchungen wurden drei Brunnen beprobt. In zwei der untersuchten Brunnen wurden Spuren von Carbamazepin oder der Betablocker Metoprolol oder Bisoprolol gefunden. Diese zwei Brunnen sind:

- Brunnen W, Gersdorf, Hausbrunnen G2010/0163
- Brunnen 25, Baumhackl, WVA Lebring-St. Margarethen G2010/0161

Im anderen untersuchten Brunnen war keiner der analysierten Arzneimittelwirkstoffe nachweisbar. Die Konzentrationen in den zwei Brunnen für die nachweisbaren Stoffe sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8: Nachweisbare Arzneimittelwirkstoffe [ng/l] in den untersuchten Brunnen

	Brunnen W [ng/l]	Brunnen 25 [ng/l]
Carbamazepin	5,1	n.n.
Metoprolol	<3	n.n.
Bisoprolol	n.n.	<3

Carbamazepin gilt als geeigneter Indikator für Abwassereinfluss auf Grundwasser (Clara et al., 2004; Schramm et al., 2006). Auch der Betablocker Metoprolol wird bei der Abwasserreinigung nicht zurückgehalten und findet sich sowohl in den Oberflächengewässerproben als auch in einer Grundwasserprobe wieder. Der Nachweis dieser zwei Stoffe im Brunnen W deutet auf eine Beeinflussung durch kommunales Abwasser hin.

Der Betablocker Bisoprolol wurde in den Oberflächengewässerproben in Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze sowie in einer Grundwasserprobe unterhalb der Bestimmungsgrenze von 3 ng/l nachgewiesen. Der Brunnen ist weder durch landwirtschaftliche noch durch sonstige Nutzungen



beeinflusst und liegt auch nicht im Einflussbereich von Siedlungsgebieten. Daher kann keine Erklärung für das Vorkommen von Bisoprolol in der Grundwasserprobe des Brunnens 25 gefunden werden.

Eine Beeinflussung durch gereinigtes Abwasser kann ausgeschlossen werden, weil im Falle einer solchen Beeinflussung auch Carbamazepin und Metoprolol in der Probe nachweisbar sein sollten.

Diese zwei Stoffe werden bei der Abwasserreinigung nicht zurückgehalten und kommen im gereinigten Abwasser in deutlich höheren Konzentrationen vor als Bisoprolol, weshalb davon auszugehen ist, dass bei abwasserbeeinflussten Brunnen auch diese zwei Stoffe nachweisbar sein sollten. Da bei einem Arzneimittelwirkstoff auch nicht davon auszugehen ist, dass ein Eintrag über die Luft erfolgt, kann keine Erklärung zur potentiellen Herkunft und zum Vorkommen dieser Verbindung im Brunnen 25 gefunden werden.



5 Referenzen

- Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. (2002). Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. *Water Research* 36, 2869-2877.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., Lema, J.M. (2007). Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research* 41, 2139-2150.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research* 39, 4797-4807.
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N. (2003). 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, 947-954.
- Göbel, A., McArdell, C.S., Suter, M.J.F., Giger, W. (2004). Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite and trimethoprim in wastewater using liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 76, 4756-4764.
- Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H., Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment* 372, 361-371.
- Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T., Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39, 3139-3152.
- Lebensministerium (2010). Hydrographisches Jahrbuch von Österreich 2008. Bundesministerium für Landund Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Abteilung VII 3 – Wasserhaushalt. im Band 116. Wien, 2010. <http://www.wassernet.at/article/articleview/87577/1/5703/>.
- Sadezky, A., Löffler, D., Schlüsener, M., Roig, B., Ternes, T. (2010). Real situation: occurrence of the main investigated PPs in water bodies. In Roig, B. (ed.) *Pharmaceuticals in the environment: current knowledge and need assessment to reduce presence and impact*. IWA Publishing, London, UK, 31-87.
- Schramm, C., Gans, O., Uhl, M., Grath, J., Scharf, S., Zieritz, I., Kralik, M., Scheidleder, A., Humer, F. (2006). Carbamazepin und Koffein – potentielle Screeningparameter für Verunreinigungen des Grundwassers durch kommunales Abwasser? Umweltbundesamt, Report REP-0061, Wien, 2006.
- Fank, J., Jawecki, A., Nachtnebel, H.P., Zojer, H. (1993). Bericht der Wasserwirtschaftlichen Planung, Band 74/1 „Hydrogeologie und Grundwassermodell des Leibnitzerfeldes“, Amt der Steiermärkischen Landesregierung

ANHANG

Lageplan



Untersuchungen auf Antibiotika



0 10 Kilometer

Datengrundlage: FA17C, Referat Gewässeraufsicht
 Kartengrundlage: GIS Steiermark
 Kartenbearbeitung: Podesser
 Bearbeitungsstand: 15.09.2011

Messstellen





ABWASSERREINIGUNGSANLAGE STRASS

BESCHREIBUNG DER KLÄRANLAGE

Allgemeines

Die Verbandskläranlage des Abwasserverbandes Leibnitzerfeld-Süd wurde mit Bescheid FA13A-33.20 L18 – 02/70 des Amtes der Steiermärkischen Landesregierung vom 25. Juli 2002 wasserrechtlich bewilligt.

Die bestehende vollbiologische Kläranlage des AWV Leibnitzerfeld Süd wurde in den Jahren 2002 bis 2003 erweitert und an den Stand der Technik angepasst und ist als einstufige Belebungsanlage konzipiert. Die Stabilisierung des anfallenden Überschussschlammes erfolgt anaerob.

Einzugsgebiet und Kanalsystem

Das Einzugsgebiet der Kläranlage umfasst die Gemeinden Straß, Retznei, Gamlitz, Ehrenhausen, Spielfeld, St. Veit/V, Voggau, Obervoggau und Gabersdorf. Der Anschlussgrad beträgt in den Gemeinden Retznei und Spielfeld ca. 90 %, in der Gemeinde Gamlitz ca. 70 % und in allen übrigen Gemeinden 100 %.

Mit Ausnahme eines Teiles der Gemeinde Straß wird das gesamte Einzugsgebiet im Trennsystem entwässert. Über die Verbandskläranlage werden knapp 10.000 Einwohner sowie zahlreiche Kleinbetriebe (Beherbergungsbetriebe, Gastronomie, Weinbau, landwirtschaftliche Selbstvermarkter) entsorgt.

Wasserrechtlicher Konsens der Verbandskläranlage

Hydraulische Belastung:

$Q_{TW^{\max}}$	88,7 l/s 5.260 m ³ /d
Q_{mitte}	41,3 l/s
$Q_{M,\max}$	173,9 l/s 626 m ³ /h 15.025 m ³ /d

Zulauf Kläranlage:

Außerhalb der Weinkampagne

Einwohnerwert	36.000 -
CSB-Fracht	4.320 kg/d
BSB ₅ -Fracht	2.160 kg/d
Schwebstofffracht	1.800 kg/d
Ges.-N-Fracht	396 kg/d
Ges.-P-Fracht	65 kg/d

Zur Zeit der Weinkampagne (Mitte September bis Ende November)

Einwohnerwert	39.000
CSB-Fracht	4.680 kg/d
BSB ₅ -Fracht	2.340 kg/d



Ges.-N-Fracht	396 kg/d
Ges.-P-Fracht	65 kg/d

Konsens für die Ableitung der biologisch gereinigten Abwässer in die Mur mit folgenden Ablaufgrenzwerten:

Abwassermenge	gemäß Zulaufkonsens
Ammonium-Stickstoff	5 mg/l
Gesamt-Stickstoff	≥70 % Entfernung im Jahresmittel an allen Tagen mit Abwassertemperaturen ≥12°C
Gesamt-Phosphor	1 mg/l
BSB ₅	20 mg/l
	³95 % Entfernung als arithmetisches Mittel der gemessenen Wirkungsgrade eines Kalenderjahres
CSB	75 mg/l
	≥85 % Entfernung als arithmetisches Mittel der gemessenen Wirkungsgrade eines Kalenderjahres
TOC	25 mg/l
	≥85 % Entfernung als arithmetisches Mittel der gemessenen Wirkungsgrade eines Kalenderjahres

Beschreibung der Anlage

Abwasserhebewerk	
4 Stk. Kreiselpumpen mit	je 60 l/s
Rechenanlage	
1 Stk. Stufenrechen mit 5 mm Spaltweite, Q _{max} =	180 l/s
Belüfteter Sandfang	
Oberfläche	36,5 m ²
Volumen	74,4 m ³
Vorklärbecken, 2 Stk.	
Wassertiefe	2,25 m
Oberfläche gesamt	174,4 m ²
Volumen gesamt	392,4 m ³
Belebungsbecken	
Beckenvolumen	
Selektor 4 x 120 m ³ =	480 m ³
BB1	470 m ³
BB2	950 m ³
BB3	2.300 m ³
BB4	2.300 m ³
gesamt	6.500 m ³

Die vier Selektorkaskaden und das BB1 sind als Mischbecken ausgeführt. BB2, BB3 und BB4 sind Umlaufbecken. Der Selektor sowie alle Belebungsbecken sind belüftbar. BB1 bis BB4 sind mit Rührwerken ausgestattet. Im Normalbetrieb werden alle Belebungsbecken in Serie betrieben.



Der Sauerstoffeintrag αOC für den Selektor beträgt für alle 4 Kaskaden $52 \text{ kg O}_2/\text{h}$. Für die Belebungsbecken 1 bis 4 beträgt der Sauerstoffeintrag αOC insgesamt $260 \text{ kg O}_2/\text{h}$.

Die Luftversorgung erfolgt durch drei Gebläse mit einer Leistung von 30 kW und 2 Gebläse mit einer Leistung von 15 kW . Die Belüfter von Selektor BB1 und BB2 werden über eine gemeinsame Hauptluftleitung, BB3 und BB4 über eine zweite Hauptluftleitung versorgt. Die Regelung der Belüftung der beiden Beckengruppen erfolgt unabhängig voneinander.

Nachklärbecken alt	2 Stk.
Durchmesser innen	21,00 m
Oberfläche gesamt	346 m^2
Beckenvolumen	800 m^3

Nachklärbecken neu	1 Stk.
Durchmesser innen	27,50 m
Oberfläche gesamt	593 m^2
Beckenvolumen	1.500 m^3
Oberfläche gesamt	1.285 m^2
Beckenvolumen gesamt	3.100 m^3

Rücklaufschlammumpwerk 1	
2 Stk. Schneckenpumpen je	80 l/s
Rücklaufschlammumpwerk 2	
2 Stk. Kreiselpumpen je	80 l/s
Maschinelle Überschussschlammeindickung	
Schlammfaulbehälter	874 m^3
Schlamm-Voreindicker	109 m^3
Schlamm-Nacheindicker	109 m^3
Schlammentwässerung	Zentrifuge
Trübwasserspeicher	60 m^3

Interne Rückführung vom Ablauf BB3/BB4 zum Selektor oder BB2.



Einzelergebnisse:

a. Baumhacklbrunnen

	Parameter:	Einheit:	
Messstelle:	Baumhacklbrunnen		G2010/0161
Probenahmedatum:	13.04.2010		
Chemische Ergebnisse:	Wassertemperatur	°C	14,3
	pH-Wert		7,7
	Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	559
	Ammonium	mg/L	0,02
	Calcium	mg/L	76,8
	Nitrit	mg/L	<0,005
	o-Phosphat	mg/L	<0,010
	Nitrat	mg/L	5,3
	Sulfat	mg/L	37,7
	Chlorid	mg/L	36,1
	m-Wert	mval/L	4,02
	Gesamthärte	°dH	13,8
	Hydrogenkarbonat	mg/L	245
	Sauerstoffgehalt gelöst	mg/L	4,5
	Sauerstoffsättigung	%	45
Magnesium	mg/L	13,3	



b. Hausbrunnen D., Jöb

	Parameter:	Einheit:		
Messstelle:	Br. D, Jöb		G2010/0162	G2010/0184
Probenahmedatum:			13.04.2010	20.04.2010
Chemische Ergebnisse:	Wassertemperatur	°C	12,8	15,4
	pH-Wert		6,2	6,3
	Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	568	554
	Ammonium	mg/L	<0,01	0,01
	Calcium	mg/L	51,1	53,5
	Nitrit	mg/L	<0,005	0,009
	o-Phosphat	mg/L	<0,010	0,015
	Nitrat	mg/L	78	78,1
	Sulfat	mg/L	24,3	24,6
	Chlorid	mg/L	74,9	74,8
	m-Wert	mval/L	1,34	1,31
	Gesamthärte	°dH	9,6	10,1
	Hydrogenkarbonat	mg/L	82	79,9
	Sauerstoffgehalt gelöst	mg/L	11,6	9,2
	Sauerstoffsättigung	%	114	96
Magnesium	mg/L	10,6	11,5	



c. Hausbrunnen W., Gersdorf an der Mur:

	Parameter:	Einheit:			
Messstelle:	Br. W. Gersdorf/Mur		G2010/0163	G2010/0183	G2010/0185
Probenahmedatum:			13.04.2010	20.04.2010	26.04.2010
Chemische Ergebnisse:	Wassertemperatur	°C	9,7	14,2	10,8
	pH-Wert		7,1	7,1	7,1
	Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	742	727	731
	Ammonium	mg/L	0,01	<0,01	0,01
	Calcium	mg/L	108	109	109
	Nitrit	mg/L	<0,005	0,008	0,011
	o-Phosphat	mg/L	<0,010	0,017	0,017
	Nitrat	mg/L	20,4	19,5	17,7
	Sulfat	mg/L	49,5	58,5	59,8
	Chlorid	mg/L	36,2	39,0	39,6
	m-Wert	mval/L	5,3	5,3	5,3
	Gesamthärte	°dH	19,6	20,0	20,0
	Hydrogenkarbonat	mg/L	324	323	323
	Sauerstoffgehalt gelöst	mg/L	6,0	6,4	5,9
	Sauerstoffsättigung	%	55	64	54
Magnesium	mg/L	19,9	20,4	20,6	



d. Mur, Spielfeld

	Parameter:	Einheit:			
Messstelle:	Mur, Spielfeld		O2010/0494	O2010/0495	O2010/0496
Probenahmedatum:			13.04.2010	20.04.2010	26.04.2010
Chemische Ergebnisse:	Wassertemperatur	°C	10,2	13,1	15,3
	pH-Wert		8,2	8,4	8,5
	Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	343	335	296
	Ammonium-Stickstoff	mg/L	0,07	0,03	0,03
	Nitrat-Stickstoff	mg/L	1,5	1,3	1,1
	Nitrit-Stickstoff	mg/L	0,019	0,015	0,017
	Phosphor ges. filtriert	mg/L	0,018	0,039	0,014
	Phosphor ges. unfiltriert	mg/L	0,049	0,045	0,042
	Orthophosphat-Phosphor	mg/L	0,016	0,012	0,011
	DOC (gel. org. Kohlenstoff)	mg/L	2,8	3,3	3,0
	TOC(org. geb. Kohlenstoff)	mg/L	3,3	3,4	3,3
	Sauerstoffgehalt gelöst	mg/L	10,9	10,2	9,7
	Sauerstoffsättigung	%	109	111	107
	Sauerstoffbedarf (BSB 5)	mg/L	2,6	3,2	2,4
Durchflussmenge	m3/sec	115	110	144	

Baumhacklbrunnen (WVA Lebring-St. Margarethen)



Brunnen W., Gersdorf





Brunnen D., Jöb



Murbrücke Straß



Kläranlage Straß, Probensammler Zulauf



Kläranlage Straß, Biologie und Nachklärbecken (links)





Abfüllen der Primärschlamm-Probe



Abfüllen der Belebtschlamm-Probe



Probenahme des entwässerten Schlammes nach dem Dekanter



Schalttafel

