

TEXTE

31/2019

# Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen

Abschlussbericht



TEXTE 31/2019

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3715 33 401 0  
UBA-FB 002724

## **Arzneimittelrückstände in Rezyklaten der Phosphorrückgewinnung aus Klärschlämmen**

Abschlussbericht

von

Dipl.-Wi.-Ing. Fabian Stenzel, Dipl.-Ing. (FH) Rolf Jung,  
Dipl.-Ing. (FH) Sonja Wiesgickl  
Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-, und Energietechnik UMSICHT  
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg, Sulzbach-Rosenberg  
  
Dipl. Landschaftsökologe Kai Dexheimer, Dipl.-Ing. Chemie Michael Eißing,  
Staatl. geprüfter Lebensmittelchemiker Matthias Mundt  
WESSLING GmbH, Altenberge

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
buergerservice@uba.de  
Internet: [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits-, und Energietechnik UMSICHT  
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg  
An der Maxhütte 1 92237 Sulzbach-Rosenberg

WESSLING GmbH  
Oststraße 6,  
48341 Altenberge

**Abschlussdatum:**

August 2018

**Redaktion:**

Fachgebiet IV 2.2 Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel  
Dr. Ines Vogel, Dr. Sabine Konradi

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, April 2019

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den  
Autorinnen und Autoren.

## Korrekturblatt 14.03. 2019

In Abstimmung mit dem Umweltbundesamt und den Autoren des Abschlussberichtes werden hiermit auf den verwiesenen Seiten nachträglich einige Aussagen angepasst (kursiv). Die Änderungen betreffen die Klarstellung von gesetzlichen Verpflichtungen im Zusammenhang mit der novellierten Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und der Düngemittelverordnung (DüMV).

### S. 10 Absatz 2; S. 36 Absatz 3; S. 50 Absatz 2:

„Aus Gründen des vorbeugenden Verbraucher-, Boden- und Gewässerschutzes *empfiehlt das Umweltbundesamt* eine Abkehr von der bodenbezogenen Verwertung und die konsequente Umstellung auf thermische Klärschlammbehandlungsverfahren bei gleichzeitiger Weiterentwicklung von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung (*Umweltbundesamt 2018a und 2018b*).“

### S. 18 Absatz 2:

“For reasons regarding the protection of consumers, soil, and water, *the German Environment Agency recommends to prohibit* the application of sewage sludge to soil and reinforces the thermal treatment of sewage sludge in combination with phosphorous recovery (*Umweltbundesamt 2018a und 2018b*).“

### S. 10 Absatz 3 und S.11 Absatz 1; S. 29 Absatz 1:

„Alle Kläranlagen müssen *grundsätzlich* mit entsprechender Übergangsfrist eine Phosphorrückgewinnung vorsehen, sofern ihr Klärschlamm 20 g oder mehr Phosphor pro kg Trockenmasse enthält. Für kleinere Kläranlagen ( $\leq 50.000$  EW) kann statt einer Phosphorrückgewinnung, wahlweise auch eine bodenbezogene Klärschlammverwertung gemäß der AbfKlärV erfolgen.“ ... „Ein Bericht zu geplanten und eingeleiteten Maßnahmen zur Phosphor-Rückgewinnung, zur bodenbezogenen Verwertung oder zur sonstigen Klärschlamm Entsorgung müssen Kläranlagenbetreiber bis 2023 vorlegen. Die *grundsätzliche Pflicht der Kläranlagenbetreiber zur Phosphorrückgewinnung ist ab dem Jahr 2029 umzusetzen.*“

### S. 18 Absatz 3:

“In general all waste water treatment plants (WWTP) have to recover phosphorous if their sewage sludge contains equal or more than 20 g phosphorous per kg dry weight. For small WWTPs ( $\leq 50.000$  PE), their sewage sludge is still allowed to be directly applied as fertilizer to soil. ... “A report on the intended sludge exploitation with respect to phosphorous recovery, intended use as fertilizer on soil, or other sludge disposal must be prepared by the WWTP operators by the end of 2023. By the year 2029, phosphorous recovery from sewage sludge or sludge ash will be mandatory.”

### S. 16 Absatz 5:

„In der derzeitigen DüMV 2017 ist der Kupfer und Zinkgehalt im Düngemittel allerdings *nicht als Schadstoff gemäß Tabelle 1.4 im Anhang 2 geregelt.*“

### S. 24 Absatz 3:

„Although, copper and zinc are important mediators of antimicrobial resistance, they are not considered as *pollutants* in the current German fertilizer regulation (DüMV 2017, Annex 2, table 1.4)“

### Referenzen:

Umweltbundesamt (2018a): Antibiotika und Antibiotikaresistenzen in der Umwelt – Hintergrund, Herausforderungen und Handlungsoptionen. Umweltbundesamt. Hintergrundpapier 10/2018  
<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/antibiotika-antibiotikaresistenzen-in-der-umwelt>

Umweltbundesamt (2018b): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland, Broschüre, Umweltbundesamt, 10/2018.  
[https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/2018\\_10\\_08\\_ub\\_a\\_fb\\_klaerschamm\\_bf\\_low.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/2018_10_08_ub_a_fb_klaerschamm_bf_low.pdf)

## Kurzbeschreibung

Bisher bestehen große Datenlücken zum Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen und dessen Recyclingprodukten (P-Rezyklate) sowie zu den damit verbundenen Umweltrisiken für den landwirtschaftlichen Einsatz zu Düngezwecken. Ziel des hier durchgeführten Arzneimittel Monitoring-Programms ist daher, die Verbesserung der Datenbasis über das Auftreten von Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen und insbesondere in den daraus erzeugten Phosphor-Rezyklaten. Hierzu wurden eine entsprechende Anzahl an Kläranlagen mit implementierter oder nachgelagerter Phosphorrückgewinnung sowie Karbonisierungsanlagen systematisch ausgewählt und in vier verschiedene Prozessketten kategorisiert. In Prozesskette I wurden die Kristallisations- und Fällungsverfahren, Prozesskette II die Verfahren mit thermischen Aufschluss, Prozesskette III ein schmelzmetallurgisches Verfahren und Prozesskette IV die Karbonisierungsverfahren aufgenommen. Alle Anlagen wurden mehrfach über das Jahr hinweg beprobt, um auch saisonale Schwankungen zu erfassen.

Im Rahmen des Projekts wurden Methoden entwickelt, um die unterschiedlichen P-Rezyklate sowie die Ausgangsklärschlämme auf Arzneimittelwirkstoffe hin analysieren zu können. Ausgewählt wurden die Wirkstoffe Ciprofloxacin, Levofloxacin, Clarithromycin, Carbamazepin, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol, Diclofenac, Cefuroxim, Sulfamethoxazol, 17- $\beta$ -Estradiol, Metoprolol und Bezafibrat. Bei allen Verfahren wurde eine signifikante Abreicherung der Arzneimittelrückstände festgestellt. Während bei den Kristallisations- und Fällungs- sowie bei dem HTC-Verfahren noch Arzneimittelrückstände nachgewiesen werden konnten, lagen die Werte bei den thermo-chemischen Verfahren mit Prozesstemperaturen von mindestens 500 °C unter der Bestimmungsgrenze. Die Analyseergebnisse und eine Einschätzung der ökotoxikologischen Wirkung der untersuchten Arzneimittel wurden auf einem technischen Workshop diskutiert und anschließend Handlungsempfehlungen erarbeitet, die sich in politische, technische und flankierende Maßnahmen unterscheiden.

## Abstract

So far, only insufficient data exist regarding pharmaceutical residues in sewage sludge as well as in phosphorous recycling products (P-recyclates). Therefore, environmental risks for the agricultural application for fertilizing purposes are mostly unknown, too. The objective of this pharmaceutical monitoring program was to improve the data base of pharmaceutical residues in sewage sludge and especially in its P-recyclates. Waste water treatment plants with an integrated or subsequent phosphorous recovery technology were selected. This includes also carbonization facilities. The selected process chains were divided into four categories – i) Process chain I: crystallization and precipitation processes, ii) Process Chain II: thermo-chemical treatment, iii) Process chain III: metallurgical process and iv) Process chain IV: carbonization processes. All selected plants were sampled several times a year to identify seasonal fluctuations.

Within the project analytical methods were developed to analyze all selected pharmaceutical residues in the different P-recyclates as well as its sewage sludge. The selected substances are Ciprofloxacin, Levofloxacin, Clarithromycin, Carbamazepin, 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol, Diclofenac, Cefuroxim, Sulfamethoxazol, 17- $\beta$ -Estradiol, Metoprolol und Bezafibrate. For all processes a significant reduction of the pharmaceutical residues was observed compared to sewage sludge. For crystallization and precipitation processes as well as for the HTC process residues were detected but for the thermo-chemical processes with operating temperatures above 500 °C all the value were below the detection limit. The analytical results and the ecotoxicological effects of the analysed pharmaceuticals were discussed at a technical workshop and action recommendations were developed and divided into political, technical, and accompanying measures.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildungsverzeichnis .....                                                                                               | 7   |
| Tabellenverzeichnis .....                                                                                                 | 8   |
| Abkürzungsverzeichnis .....                                                                                               | 9   |
| Zusammenfassung .....                                                                                                     | 10  |
| 1 Aufgabenstellung .....                                                                                                  | 26  |
| 2 Bestandsaufnahme und Literaturrecherche .....                                                                           | 27  |
| 2.1 Klärschlammmentsorgung in Deutschland .....                                                                           | 27  |
| 2.2 Phosphorrückgewinnung .....                                                                                           | 29  |
| 2.2.1 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung.....                                                                            | 30  |
| 2.2.2 Klärschlammkarbonisierungsanlagen .....                                                                             | 33  |
| 2.2.3 Phosphorpotenzial .....                                                                                             | 35  |
| 2.3 Arzneimittelrückstände im Klärschlamm und deren P-Rezyklaten.....                                                     | 36  |
| 3 Probenahmestrategie .....                                                                                               | 39  |
| 3.1 Verfahrensauswahl .....                                                                                               | 41  |
| 3.1.1 Prozesskette I .....                                                                                                | 41  |
| 3.1.2 Prozesskette II .....                                                                                               | 46  |
| 3.1.3 Prozesskette III .....                                                                                              | 49  |
| 3.1.4 Prozesskette IV .....                                                                                               | 50  |
| 3.2 Etablierung der Analytikmethoden / Methodenbeschreibung.....                                                          | 54  |
| 3.3 Qualitätssicherungsmaßnahmen .....                                                                                    | 58  |
| 4 Ergebnisse .....                                                                                                        | 59  |
| 4.1 Prozesskette I .....                                                                                                  | 59  |
| 4.2 Prozesskette II .....                                                                                                 | 64  |
| 4.3 Prozesskette IV .....                                                                                                 | 65  |
| 5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse .....                                                                      | 68  |
| 5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse .....                                                                                  | 68  |
| 5.2 Verteilungspfade und Abreicherungspotenzial von Rückständen bei den<br>einzelnen Phosphorrückgewinnungsverfahren..... | 71  |
| 5.3 Umweltverhalten und ökotoxikologische Wirkung von<br>Arzneimittelrückständen.....                                     | 76  |
| 6 Technischer Workshop.....                                                                                               | 79  |
| 7 Handlungsempfehlungen.....                                                                                              | 82  |
| 8 Quellenverzeichnis .....                                                                                                | 85  |
| Anhang A – Steckbriefe .....                                                                                              | 93  |
| Anhang B – Anlagendaten ausgewählter Recyclingtechnologien.....                                                           | 104 |



## Abbildungsverzeichnis

|               |                                                                                                    |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1:  | Stand der Klärschlammmentsorgung in Deutschland .....                                              | 28 |
| Abbildung 2:  | Pfade der thermischen Klärschlammverwertung in Deutschland 2015.....                               | 29 |
| Abbildung 3:  | Ausgangsstoffe und Verfahren für die P-Rückgewinnung .....                                         | 32 |
| Abbildung 4:  | Überblick und Stand der Umsetzung vielversprechender P-<br>Rückgewinnungsverfahren in Europa ..... | 32 |
| Abbildung 5:  | Überblick und Stand der Umsetzung von Karbonisierungsanlagen.....                                  | 34 |
| Abbildung 6:  | Probenahmestrategie .....                                                                          | 40 |
| Abbildung 7:  | Verfahrensschema AirPrex®-Verfahren.....                                                           | 43 |
| Abbildung 8:  | Verfahrensschema Stuttgarter Verfahren.....                                                        | 44 |
| Abbildung 9:  | Verfahrensschema erweitertes Stuttgarter Verfahren .....                                           | 44 |
| Abbildung 10: | Schematische Darstellung des P-RoC-Verfahrens .....                                                | 45 |
| Abbildung 11: | Verfahrensschema ExtraPhos®-Verfahren .....                                                        | 46 |
| Abbildung 12: | Verfahrensschema AshDec-Verfahren.....                                                             | 48 |
| Abbildung 13: | Verfahrensschema Mephrec-Prozess.....                                                              | 49 |
| Abbildung 14: | Verfahrensschema PYREG-Verfahren.....                                                              | 51 |
| Abbildung 15: | Verfahrensschema TCR®-Technologie .....                                                            | 52 |
| Abbildung 16: | Verfahrensschema AVA cleanphos .....                                                               | 53 |
| Abbildung 17: | Schematische Methodenbeschreibung der Arzneimittelanalytik.....                                    | 54 |
| Abbildung 18: | Mikrowellenextraktion .....                                                                        | 55 |
| Abbildung 19: | Extrakte in verschiedenen Verdünnungen .....                                                       | 57 |
| Abbildung 20: | Probenahmeübersicht.....                                                                           | 59 |
| Abbildung 21: | Verteilungspfade AirPrex®-Verfahren.....                                                           | 71 |
| Abbildung 22: | Verteilungspfade Stuttgarter Verfahren.....                                                        | 72 |
| Abbildung 23: | Verteilungspfade mobile P-Rückgewinnung – MSE GmbH .....                                           | 72 |
| Abbildung 24: | Verteilungspfade P-Roc Verfahren .....                                                             | 73 |
| Abbildung 25: | Verteilungspfade AshDec Verfahren.....                                                             | 73 |
| Abbildung 26: | Verteilungspfade PYREG Verfahren.....                                                              | 74 |
| Abbildung 27: | Verteilungspfade TCR® Verfahren .....                                                              | 74 |
| Abbildung 28: | Verteilungspfade AVA Cleanphas Verfahren .....                                                     | 75 |

## Tabellenverzeichnis

|             |                                                                                                                           |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1:  | Auswahl der P-Recyclingtechnologien für das Arzneimittel-Monitoring .....                                                 | 14 |
| Tabelle 2:  | Klärschlamm entsorgung aus der biologischen öffentlichen Abwasserbehandlung (Destatis 2017) .....                         | 27 |
| Tabelle 3:  | Phosphorkonzentrationen und -frachten an einzelnen Einsatzstellen zum P-Recycling in der Kläranlage (Montag 2008) .....   | 31 |
| Tabelle 4:  | Übersicht realisierter und geplanter P-Rückgewinnungsverfahren in Deutschland (nach Kabbe 2017, EUWID 2017).....          | 33 |
| Tabelle 5:  | Standorte von Karbonisierungsanlagen in Deutschland .....                                                                 | 34 |
| Tabelle 6:  | Theoretisches Phosphorrecyclingpotenzial .....                                                                            | 35 |
| Tabelle 7:  | Umfang Arzneimittel-Monitoring .....                                                                                      | 38 |
| Tabelle 8:  | Standorte von nasschemischen P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlammmasche (Remy 2013, Kabbe 2015, Batchgeo 2015) ..... | 47 |
| Tabelle 9:  | Übersicht der verwendeten analytischen Standards .....                                                                    | 55 |
| Tabelle 10: | Übersicht der erreichten Bestimmungsgrenzen .....                                                                         | 57 |
| Tabelle 11: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Berlin-Waßmannsdorf AirPrex® .....                                                   | 60 |
| Tabelle 12: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Offenburg – Stuttgarter Verfahren .....                                              | 61 |
| Tabelle 13: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Sindelfingen – mobile P-Rückgewinnung (MSE GmbH) .....                               | 62 |
| Tabelle 14: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Neuburg – P-ROC.....                                                                 | 63 |
| Tabelle 15: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – AshDec-Verfahren .....                                                                  | 64 |
| Tabelle 16: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Linz-Unkel – PYREG.....                                                              | 65 |
| Tabelle 17: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – TCR® 30 Fraunhofer UMSICHT Sulzbach-Rosenberg .....                                     | 66 |
| Tabelle 18: | Ergebnisse Arzneimittelanalytik – AVA Cleanphos Karlsruhe .....                                                           | 67 |
| Tabelle 19: | Vergleich der Arzneimittelfunde in beprobten Klärschlämmen dieser Studie mit Werten aus der Literatur .....               | 68 |
| Tabelle 20: | Pflanzenverfügbarkeit der P-Rezyklate (Kratz et al. 2014) .....                                                           | 70 |
| Tabelle 21: | Teilnehmerliste .....                                                                                                     | 79 |

## Abkürzungsverzeichnis

|                                    |                                                                      |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>AbfAbIV</b>                     | Abfallablagerversordnung                                             |
| <b>AbfKlärV</b>                    | Klärschlammverordnung                                                |
| <b>BMUB</b>                        | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit |
| <b>CaP</b>                         | Calciumphosphat                                                      |
| <b>CMM</b>                         | Kompetenzzentrum für Materialfeuchte                                 |
| <b>CO<sub>2</sub></b>              | Kohlenstoffdioxid                                                    |
| <b>CSH</b>                         | Calcium-Silicat-Hydrat                                               |
| <b>DCP</b>                         | Dicalciumphosphat                                                    |
| <b>DWA</b>                         | Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.  |
| <b>DT<sub>50</sub></b>             | Dissipationszeit, bei der nur noch 50% des Stoffes nachweisbar ist   |
| <b>DüMV</b>                        | Düngemittelverordnung                                                |
| <b>EW</b>                          | Einwohnerwerte                                                       |
| <b>EC<sub>50</sub></b>             | Effekt-Konzentration bei der 50% der Population einen Effekt zeigt   |
| <b>GK</b>                          | Größenklasse                                                         |
| <b>G-TS</b>                        | Gefriertrockensubstanz                                               |
| <b>HAMW</b>                        | Humanarzneimittelwirkstoffe                                          |
| <b>HCL</b>                         | Salzsäure                                                            |
| <b>HTC</b>                         | Hydrothermale Karbonisierung                                         |
| <b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> | Phosphorsäure                                                        |
| <b>KA</b>                          | Kläranlage                                                           |
| <b>KIT</b>                         | Karlsruher Institut für Technologie                                  |
| <b>KS</b>                          | Klärschlamm                                                          |
| <b>LAGA</b>                        | Bund/Länder – Arbeitsgemeinschaft Abfall                             |
| <b>MAP</b>                         | Magnesiumammoniumphosphat (Struvit)                                  |
| <b>MASE</b>                        | Mikrowellenextraktion                                                |
| <b>MeOH</b>                        | Methanol                                                             |
| <b>n.a.</b>                        | nicht verfügbar                                                      |
| <b>P</b>                           | Phosphor                                                             |
| <b>PEC</b>                         | Predicted Environmental Concentration                                |
| <b>PNEC</b>                        | Predicted No Effect Concentration                                    |
| <b>SPE</b>                         | solid phase extraction                                               |
| <b>TCR</b>                         | Thermokatalytisches Reforming                                        |
| <b>TS</b>                          | Trockensubstanz                                                      |
| <b>TSP</b>                         | Tripelsuperphosphat                                                  |
| <b>USE</b>                         | Ultraschallextraktion                                                |
| <b>W/E</b>                         | Wasser / Eluat                                                       |

## Zusammenfassung

### Klärschlammverwertung in Deutschland

Im Jahr 2013 fielen in Deutschland etwa 1,8 Mio. Tonnen Klärschlamm Trockensubstanz (TS) aus kommunalen Abwasserbehandlungsanlagen an. Etwa 64 % des anfallenden Klärschlammes werden zurzeit thermisch in Mono- und Mitverbrennungsanlagen entsorgt und die restlichen Mengen einer stofflichen Verwertung zugeführt. Die thermische Klärschlammverwertung hat in Deutschland in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Gründe hierfür sind neben dem Rückgang der landwirtschaftlichen sowie landschaftsbaulichen Verwertung ein Ablagerungsverbot von unbehandeltem Klärschlamm seit Juni 2005 nach Abfallablagervverordnung (AbfAbIV). Aufgrund steigender Qualitätsanforderungen resultierend aus gesetzlichen Rahmenbedingungen, stagnierte die Verwertung von Klärschlämmen als Düngemittel in der Landwirtschaft und ist in den letzten Jahren (2013 bis 2015) weiter und ist bis auf ca. 24 % gesunken. Die thermische Klärschlammverwertung hingegen hat in Deutschland von 1991 bis 2015 von 9 % auf ca. 64 % zugenommen, ein Ergebnis, das in den letzten Jahren mit einem verstärkten Ausbau der Klärschlammverbrennungskapazitäten in Deutschland einhergegangen ist.

Eine Möglichkeit der stofflichen Verwertung des Klärschlammes ist der Einsatz in der Landwirtschaft. Dabei wird zusätzlich zu der Entsorgung eine Kreislaufführung der im Klärschlamm enthaltenen Nährstoffe wie Phosphor und Stickstoff ermöglicht. Jedoch enthalten Klärschlämme außer Pflanzennährstoffen auch potenzielle Schadstoffe. Neben Schwermetallen stellen vor allem auch organische Substanzen sowie Arzneimittel und hormonell wirksame Verbindungen eine bedeutende Schadstoffgruppe dar. Aus Gründen des vorbeugenden Verbraucher-, Boden- und Gewässerschutzes werden seitens der Bundesregierung eine Abkehr von der bodenbezogenen Verwertung und die konsequente Umstellung auf thermische Klärschlammbehandlungsverfahren bei gleichzeitiger Weiterentwicklung von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung angestrebt.

### Phosphorrückgewinnung

Phosphor (P) stellt einen für den Menschen lebensnotwendigen Rohstoff dar und findet seine Hauptanwendung als Pflanzennährstoff in der Landwirtschaft, aber auch als Zusatzstoff in der Lebens- und Futtermittelindustrie sowie in der chemischen Industrie. Da die heute bekannten, endlichen geogenen Phosphatvorräte zudem mit Cadmium und Uran belastet sind, gewinnt die Phosphorrückgewinnung immer mehr an Stellenwert. Das größte Potenzial zur Phosphorrückgewinnung wird in der kommunalen Abwasserwirtschaft und damit in den Stoffströmen Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche gesehen, weshalb in diesem Bereich bereits eine Vielzahl von Recyclingtechnologien entwickelt wurde. Das Phosphorpotenzial in kommunalen Klärschlämmen beträgt für Deutschland in etwa 54.000 Mg Phosphor pro Jahr, welcher dazu genutzt werden könnte, konventionellen Phosphordünger zu substituieren. Um die Phosphorrückgewinnung zu forcieren, wurde die Klärschlammverordnung im Herbst 2017 novelliert. Größere Kläranlagen müssen mit entsprechender Übergangsfrist, eine Phosphorrückgewinnung vorsehen, sofern ihr Klärschlamm über 20 g Phosphor pro kg TS Klärschlamm enthält. Dies kann direkt aus dem Klärschlamm mit einer Rückgewinnungsquote von 50 % erfolgen oder bis auf eine Restkonzentration, unterhalb von 20 g Phosphor pro kg TS Klärschlamm. Nur wenige Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm ermöglichen, auf Basis derzeit erreichter Phosphorrückgewinnungsgrade, eine ausreichende Reduzierung der P-Gehalte für eine nachfolgende Mitverbrennung des abgereicherten Klärschlammes. Daher geht der Trend aktuell in den weiteren Ausbau von Monoverbrennungskapazitäten sowie die Optimierung der P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm bzw. Abwasser. Alternativ kann der Phosphor auch aus der Klärschlammasche einer Monoverbrennung zurückgewonnen werden. Hier beträgt die Mindestrückgewinnungsquote 80 %. Entsprechende technologieoffene Konzepte müssen die Betreiber für ihre Kläranlagen bis Ende 2022 vorlegen.

Die anschließende Umsetzung muss für Kläranlagen ab 50.000 EW bis 2032 und ab 100.000 EW bis 2029 erfolgen.

Die P-Rückgewinnungsverfahren sind bezüglich ihrer Funktionsweise in Kristallisations- und Fällungsverfahren, Ionenaustauschverfahren, Säureaufschlussverfahren sowie thermische und metallurgische Verfahren einzuteilen. Die meisten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung sind noch nicht im industriellen Maßstab erprobt. Die nasschemischen Verfahren zur Rückgewinnung von Sekundärphosphaten sind im Entwicklungsstand weiter fortgeschritten als die thermischen Rückgewinnungsverfahren, da es hier bereits eine Reihe von Anlagen gibt. Jedoch besitzen die thermischen Aufschlussverfahren höhere theoretisch mögliche Rückgewinnungsquoten als beim P-Recycling aus wässrigen Phasen. In den vergangenen Jahren hat vor allem in Europa aufgrund dessen Abhängigkeit von Phosphatimporten der Stellenwert des P-Recyclings stark zugenommen. Der Entwicklungsstand der P-Recyclingtechnologien ist sehr unterschiedlich einzustufen. Einige Phosphor-Recyclingtechnologien sind in Europa bereits großtechnisch erprobt und auf verschiedenen Kläranlagen im Einsatz. Vor allem einige nasschemische Verfahren, wie beispielsweise das AirPrex®-Verfahren, arbeiten schon seit Jahren im großtechnischen Maßstab.

Im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings in dieser Studie werden neben Verfahren zur Phosphorrückgewinnung auch Karbonisierungsanlagen zur Verwertung von Klärschlämmen berücksichtigt. Diese Form der innovativen Klärschlammverwertung umfasst die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) und die Pyrolyse. Diese Verfahren könnten zukünftig eine Alternative zu den bisherigen Klärschlamm entsorgungspfaden sowie Phosphorrecyclingtechnologien darstellen.

Die Hydrothermale Karbonisierung war ursprünglich nicht als Verfahren zur P-Rückgewinnung angedacht. Die HTC-Verfahren stellen innovative Möglichkeiten zur Entwässerung von Klärschlamm dar und ahmen den Prozess der Braunkohleentstehung nach. Hierbei findet eine Verkohlung des Klärschlammes im wässrigen Milieu statt. Der HTC-Prozess läuft in einem Temperaturbereich von 180 bis 230 °C und einem Druck bis 35 bar ab. Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor findet sich größtenteils in der sogenannten HTC-Kohle wieder. Da das geltende Düngemittelrecht die HTC-Kohle nicht als Hauptbestandteil von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen oder Kultursubstrat anerkennt, wird die Rückgewinnung von Phosphor aus der HTC-Kohle im Anschluss einer hydrothermalen Karbonisierung zurzeit intensiv erforscht.

Bei der thermischen Verwertung der Klärschlämme durch Pyrolyseverfahren werden diese unter Sauerstoffausschluss bei Temperaturen von mindestens 400-500 °C zu einem sogenannten Karbonisat umgesetzt. Karbonisate gewinnen derzeit ein immer größeres Interesse hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bodenverbesserung vor allem auf Grund ihres Potenzials zur Nährstoffspeicherung und Verbesserung des Wasserhaushalts. Der Phosphor aus den Klärschlämmen befindet sich aufkonzentriert im Endprodukt. Durch die thermo-chemische Umsetzung des Klärschlammes findet zudem eine Eliminierung organischer Schadstoffe statt. Darüber hinaus verbleibt im Karbonisat ein Teil des ursprünglich im Klärschlamm enthaltenen Kohlenstoffs sowie weitere Nährstoffe, u. a. Kalium, die im Falle einer Klärschlammverbrennung kaum oder in wesentlich geringerem Maße erhalten bleiben. Bei Ausbringung der Pyrolyse-Karbonisate auf Böden kann auf diesem Weg auch ein Teil des ursprünglich im Klärschlamm enthaltenen Kohlenstoffs sequestriert werden.

### **Arzneimittelrückstände im Klärschlamm und dessen P-Rezyklaten**

Während bereits detaillierte Untersuchungen zum Vorkommen von Schwermetallen in P-Rezyklaten vorliegen, existieren über die Belastung mit organischen Schadstoffen nach derzeitigem Wissenstand kaum aussagekräftige Untersuchungen. Inwieweit sich im Klärschlamm vorhandene Rückstände von Arzneimitteln, in die entstehenden Rezyklate bei den verschiedenen P-Rückgewinnungstechnologien übertragen, kann aufgrund fehlender Untersuchungen

ebenfalls kaum beurteilt werden. Ziel des durchgeführten Arzneimittel-Monitoringprogramms ist daher die Verbesserung der Datenbasis bzw. Schließung der bislang bestehenden Datenlücken über das Auftreten und die Verfügbarkeit von Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen und insbesondere bei den aus ihnen erzeugten Phosphor-Rezyklaten.

Die Düngemittelverordnung (DüMV) regelt insbesondere die Grenzwerte für Schwermetalle und ausgewählte organische Schadstoffe für die auszubringenden Klärschlämmen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren jedoch keine verbindlichen rechtlichen Regelungen bzw. Leitwerte für den Umgang mit Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen sowie deren P-Rezyklaten. Vor allem Arzneimittelrückstände können eine schädigende Auswirkung auf aquatische und terrestrische Ökosysteme hervorrufen. Auf dem deutschen Markt sind derzeit rund 2.300 verschiedene Humanarzneimittelwirkstoffe verfügbar. Etwa die Hälfte dieser Arzneimittel gilt als potenziell umweltrelevant. Im Jahr 2012 wurden davon in Deutschland ca. 8.120 Tonnen verbraucht. Dies entspricht gegenüber den Verbrauchsmengen im Jahr 2002 einen Anstieg um mehr als 20 %. Humanarzneimittel werden nach der Einnahme durch die zu behandelnden Patienten vom Körper meist in ihrer unveränderten aktiven Form ausgeschieden. Das häusliche Abwasser stellt den wichtigsten Eintragspfad von Arzneimitteln in die Umwelt dar. Viele dieser Wirkstoffe sind nicht leicht biologisch abbaubar und werden in den kommunalen Kläranlagen nur wenig zurückgehalten. Deshalb gelangen sie über den Kläranlagenablauf ins Oberflächengewässer sowie ins Grundwasser, wo sie umweltschädigende Wirkungen haben können. Einige Arzneistoffe, beispielsweise Antibiotikarückstände, reichern sich zudem im Klärschlamm an und werden über die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in unsere Ökosysteme eingetragen. Dort können Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte über längere Zeit im Boden akkumulieren und die vorhandenen Bodenorganismen und -funktionen beeinträchtigen. Arzneimittelrückstände können schließlich von Nutzpflanzen aufgenommen werden und so in die Nahrungskette gelangen. Das Ausbringen von mit Antibiotika belasteten Klärschlämmen trägt darüber hinaus zur Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien bei.

Das Umweltbundesamt hat bereits durch frühere Studien ein Priorisierungskonzept zur Bewertung von Humanarzneimittelwirkstoffen hinsichtlich ihrer Anreicherung im Klärschlamm und ihrer toxischen Wirkung auf Bodenorganismen entwickelt (Konradi et al 2014). Aus dieser Studie gingen die Antibiotika Ciprofloxacin und Clarithromycin, das Antiepileptikum Carbamazepin sowie das Hormon Ethinylestradiol als Indikatorsubstanzen für die aktuelle Studie hervor. Die Auswahlkriterien waren in erster Linie die Funde in Klärschlämmen aus Monitoring-Daten in Deutschland. Die nachgewiesenen Wirkstoffe wurden anhand ihrer langsamen Abbaubarkeit in der Umwelt, den Verschreibungsmengen sowie der beschriebenen Umweltrelevanz für Bodenorganismen priorisiert und die einzelnen Vertreter verschiedener Wirkstoffklassen für das Monitoring ausgewählt. Darüber hinaus wurden das Antibiotikum Levofloxacin sowie das in den letzten Jahren stark in der Verbrauchsmenge steigende Antibiotikum Cefuroxim, Betablocker wie beispielsweise Metoprolol, Analgetika wie Diclofenac, Lipidsenker wie Bezafibrat und das Hormon 17- $\beta$ -Estradiol in das Arzneimittel-Monitoring mit aufgenommen.

### Probenahmestrategie

Im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings wurden Verfahren mit unterschiedlicher Prozessführung bezogen auf den Ausgangsstoffstrom Klärschlamm, ausgewählt. Vorrangig wurden Kläranlagen berücksichtigt, bei denen bereits P-Recyclingtechnologien sowie Karbonisierungsanlagen implementiert sind. Zusammen mit den Klärschlämmen wurden die daraus gewonnenen P-Rezyklate (z. B. CaP, MAP, Karbonisate) sowie Aschen aus der Monoverbrennung berücksichtigt. Für die systematische Auswahl der zu betrachtenden Verfahren erfolgte die Zusammenstellung verschiedener Phosphor-Recyclingtechnologien, die in unterschiedlichen Entwicklungsmaßstäben in Deutschland erprobt sind. Anschließend wurde anhand folgender Kriterien die Auswahl der zu untersuchenden Anlagen getroffen.



- a) Ausgangsstoff der P-Rückgewinnung
- b) Art des P-Rückgewinnungsverfahrens
- c) Entwicklungsstand
- d) Art des P-Rezyklats

Somit wurden Anlagen ausgewählt, die Phosphor aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammasche zurückgewinnen. Neben den Fällungs- und Kristallisationsverfahren wurde ein thermisches und ein schmelzmetallurgisches Verfahren sowie Karbonisierungsverfahren ausgewählt. Sowohl bei der Pyrolyse als auch bei der Hydrothermalen Karbonisierung haben die Entwicklungsaktivitäten hinsichtlich Klärschlammverwertung und Phosphorrecycling in den letzten Jahren zugenommen.

Im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings wurden daher neben den Phosphorrückgewinnungstechnologien aus Klärschlamm, Schlammwasser und Klärschlammasche auch verschiedene Verfahren zur Klärschlammkarbonisierung, wie Pyrolyse und Hydrothermale Karbonisierung, berücksichtigt. Es wurden vier Prozessketten für die Klärschlammverwertung kombiniert mit Phosphorrückgewinnung definiert. Die für das Arzneimittel-Monitoring ausgewählten P-Rückgewinnungstechnologien sowie deren P-Rezyklate sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Anlagen wurden soweit möglich mehrfach beprobt, um auch mögliche saisonale Schwankungen zu erfassen. Dabei wurden neben den Rezyklaten auch der Ausgangsklärschlamm sowie die Nebenströme der Verfahren untersucht.

Bei der Analyse der Proben im Rahmen dieser Studie wurden, vom Projektpartner Wessling GmbH, Analysemethoden zum Nachweis der einzelnen Arzneimittelwirkstoffe in unterschiedlichen Matrices entwickelt. Die Proben wurden durch Trocknung und Mahlen vorbehandelt. Einige Proben erwiesen sich aufgrund hoher matrixbedingter Gehalte an lipophilen Stoffen oder anderen fetthaltigen Substanzen als problematisch. Ein Mahlen und Sieben war nur bis zu einer Korngröße von 250 µm möglich. Um eine einheitliche Probenaufbereitung zu gewährleisten, wurden alle Proben auf diese Korngröße gemahlen. Anschließend wurden Extrakte aus den Proben hergestellt, die nach einer online Festphasenextraktion (SPE) in einem Tandem-Quadrupol-Massenspektrometer analysiert wurden. Die mit dieser analytischen Vorgehensweise erreichten Bestimmungsgrenzen (BG) für Feststoff- und wässrige Proben unterscheiden sich je nach Matrix deutlich. Besonders die Rezyklate aus dem HTC-Verfahren und einige der Klärschlämme ließen nur deutlich erhöhte Bestimmungsgrenzen zu. Hier konnten trotz mehrmaliger Aufreinigung und Verdünnung kaum messfähige Extrakte gewonnen werden.

Alle innerhalb des Projekts durchgeführten Analysen oder Probenahmen unterliegen generell den qualitativen Vorgaben der DIN EN ISO/IEC 17025 für akkreditierte Prüflaboratorien. Bei den Analysemethoden, die innerhalb dieses Forschungsvorhabens etabliert wurden, handelt es sich um Hausmethoden. Für die im Projekt verwendeten Matrices gibt es kein analytisches Referenzmaterial. Da die Bestimmung von Arzneistoffen in P-Rezyklaten bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist, wurde für die Erstellung der Methoden bevorzugt Literatur für die Schadstoffbestimmung in Abwässern, Klärschlamm und Sedimenten herangezogen, um als Ziel mehrere Routinemethoden zu erreichen.

Tabelle 1: Auswahl der P-Recyclingtechnologien für das Arzneimittel-Monitoring

| Prozesskette | Prozess                           | Prozessführung            | Maßstab     | P-Rezyklat         | Standort                |
|--------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------|--------------------|-------------------------|
| I            | AirPrex®                          | Kristallisation           | Großtechnik | MAP                | Waßmannsdorf            |
| I            | Stuttgarter Verfahren             | Säureaufschluss Verfahren | Pilotanlage | MAP                | Kläranlage Offenburg    |
| I            | Mobile P-Rückgewinnung (MSE GmbH) | Säureaufschluss Verfahren | Pilotanlage | MAP                | Kläranlage Sindelfingen |
| I            | P-RoC-Verfahren                   | Kristallisation / Fällung | Pilotanlage | MAP, CaP           | KIT CMM                 |
| II           | AshDec                            | Thermischer Aufschluss    | Pilotanlage | Glühphosphat       | Weimar                  |
| III          | MEPHREC Verfahren                 | Thermischer Aufschluss    | Pilotanlage | P-haltige Schlacke | Nürnberg                |
| IV           | PYREG-Verfahren                   | Karbonisierung            | Großtechnik | Karbonisat         | Linz-Unkel              |
| IV           | TCR®                              | Karbonisierung            | Pilotanlage | Karbonisat         | Sulzbach-Rosenberg      |
| IV           | AVA cleanphos                     | Karbonisierung            | Pilotanlage | Karbonisat         | Karlsruhe               |

## Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse der Beprobungen und chemischen Analysen der verschiedenen Prozessketten von Phosphor-Rückgewinnungstechnologien zeigen zum Teil erhebliche Unterschiede bei den Reduktionsraten der untersuchten Arzneimittelrückstände.

Die in den meisten Fällen als Ausgangssubstanzen eingesetzten Klär- oder Faulschlämme zeigten häufig eine ähnliche Belastung an Arzneimittelrückständen. Das Fluorchinolon Antibiotikum Ciprofloxacin war in allen Klärschlammproben mit den höchsten gemessenen Einzelwerten nachweisbar (max. Konzentration 22.000 µg/kg in Berlin-Waßmannsdorf - AirPrex-Verfahren). Die Höhe der Ciprofloxacin-Belastung übersteigt die aus ähnlichen Studien ermittelten Werte zum Teil deutlich. Dass aus der gleichen Wirkstoffgruppe stammende Levofloxacin war ebenfalls in hohen Konzentrationen, aber im Schnitt 4-fach niedrigerer, nachweisbar. Hier wurde ein maximaler Wert von 8900 µg/kg im Klärschlamm an der Kläranlage Linz-Unkel (PYREG-Verfahren) festgestellt.

In allen Klärschlammproben wurden zudem die drei Substanzen Carbamazepin (max. 1100 µg/kg), Diclofenac (max. 2100 µg/kg) und Metoprolol (max. 1100 µg/kg) nachgewiesen. Alle Maximalwerte stammen aus dem Klärschlamm der mobilen Anlage des Stuttgarter Verfahrens an der Kläranlage Sindelfingen (MSE). Im Mittel entsprechen die Konzentrationen der drei Substanzen denen aus anderen Studien. Für die Parameter Clarithromycin, Bezafibrat und die beiden Hormone gibt es verschiedene Einzelnachweise, aber keine flächendeckenden Belastungen.



Die Arzneimittelwirkstoffe Sulfamethoxazol und Cefuroxim wurden weder in einem Klärschlamm, noch in anderen Proben der Studie nachgewiesen. Für das Sulfamethoxazol entspricht dies ebenfalls den Erkenntnissen aus der Literatur, in der Sulfamethoxazol hauptsächlich in Abwässer sowie Oberflächenwasser nachgewiesen wurde. Für das Antibiotikum Cefuroxim gibt es bis zum heutigen Tag kaum Erkenntnisse zum Umweltverhalten, da es erst seit ein paar Jahren in deutlich erhöhten Verbrauchs- und Verschreibungsmengen auftritt. Es ist zu vermuten, dass einige Substanzen aus der Gruppe der  $\beta$ -Lactame (Cefuroxim, Cefotaxim oder Piperacillin) nur im geringen Maße zur Adsorption an Klärschlammen neigen und auch in wässrigen Proben wahrscheinlich recht gut abbaubar sind. Hier konnten in vorbereitenden Arbeiten zur Methodenentwicklung der WESSLING GmbH keine Positivbefunde für Cefuroxim in Oberflächengewässer oder Kläranlagenabläufen detektiert werden.

Deutliche Unterschiede zeigen sich allerdings in der Reduzierung der Arzneimittelrückstände während der einzelnen Prozessketten. Bei allen Verfahren mit einer thermischen Prozesskomponente (Ash-Dec®, PYREG®, TCR®30) mit Temperaturen von mindestens 400-500°C, konnten keine Arzneimittelrückstände in den Rezyklaten festgestellt werden. Dabei ist es schwierig einzuordnen, bei welcher spezifischen Temperatur die einzelnen Arzneimittel vollständig verbrennen. Nach den vorliegenden Daten muss die Temperatur größer 210°C betragen, da bei dem AVA Cleanphos Verfahren diese im Prozess erreichte Temperatur nicht ausreichte, um Arzneimittelrückstände vollständig zu eliminieren.

Bei den hier beprobten Prozessketten ohne weitergehende thermische Komponente, zeigten sich in den Rezyklaten deutliche Unterschiede in den Reduktionsraten. In der Prozesskette 1 konnte das Stuttgarter Verfahren anhand der vorliegenden Daten die beste Reduktionsrate bei der Konzentration der Arzneimittelrückstände erreichen (Ciprofloxacin max. 61 µg/kg im MAP). Das AirPrex®-Verfahren an der Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf zeigte im MAP eine maximale Konzentration von 1100 µg/kg beim Ciprofloxacin.

Das P-ROC Verfahren ist nicht direkt mit den anderen beiden Verfahren aus der Prozesskette 1 vergleichbar, da hier Abwasser als Ausgangsmatrix der Phosphorrückgewinnung verwendet wird. Trotzdem bleibt festzuhalten, dass auch hier dreistellige Konzentrationen im µg/kg-Bereich für die beiden Fluorchinolone im Rezyklat detektiert wurden.

In der Prozesskette IV konnte das AVA-Cleanphos Verfahren ebenfalls eine deutliche, aber keine vollständige Eliminierung der Arzneimittelbelastung in den Karbonisaten erreichen. Hier bleibt festzuhalten, dass weder die eingesetzte Temperatur während der hydrothermalen Karbonisierung (210°C) noch der erhöhte Druck (22 bar) für eine komplette Reduzierung der Arzneimittel ausreichen. Allerdings sollten zukünftig auch die Produkte Calciumphosphat und Phosphorsäure aus der nachgeschalteten Prozessstufe auf Arzneimittelrückstände untersucht werden. Durch die weitere Aufbereitung kann es zu einer weiteren Abreicherung der Arzneimittelrückstände kommen.

Weiterhin sollten die in den P-Rezyklaten noch verbliebenen Arzneimittelrückstände auch in Bezug auf die Pflanzenverfügbarkeit des darin enthaltenen Phosphors betrachtet werden. Die P-Verfügbarkeit der einzelnen P-Rezyklate wurde anhand von Untersuchungen mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln aber auch in Vegetationsversuchen getestet. Allerdings hängt die Pflanzenverfügbarkeit nicht nur vom Phosphorrückgewinnungsverfahren selbst, sondern auch vom Klärschlamm ab. Zu berücksichtigen ist, ob beim Abwasserbehandlungsprozess der Phosphor chemisch oder biologisch gefällt wurde. Dies muss bei der Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit der P-Rezyklate mit einbezogen werden. Weiterhin sollte auch der Rückgewinnungsgrad berücksichtigt werden, der bei den Fällungs- und Kristallisationsverfahren wesentlich niedriger als bei den thermo-chemischen Verfahren liegt.

Zusammenfassend kann die Studie jedoch klar herausstellen, dass alle Prozessketten und P-Rückgewinnungsverfahren signifikante Reduzierungen der Arzneimittelbelastung aus den

Ausgangsmaterialien erreicht haben – bei einzelnen Verfahren sogar unterhalb der Nachweisgrenze. Für eine umfassende Bewertung sollten jedoch weitere Parameter wie die Pflanzenverfügbarkeit und der Rückgewinnungsgrad betrachtet werden.

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden am 12. Oktober 2017 im Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit in Berlin vorgestellt. Neben Vertretern des Ministeriums und des Umweltbundesamts nahmen Verfahrensentwickler und Stakeholder aus Berlin und den Niederlanden teil. Präsentiert wurden die Ergebnisse von Fraunhofer UMSICHT und der Wessling GmbH. Neben der Vorstellung des Projekts und der erzielten Ergebnisse wurde die rechtliche Betrachtung der P-Rezyklate sowie mögliche Ansätze zur Risikobewertung von Arzneimitteln in P-Rezyklaten vorgestellt.

### **Handlungsempfehlungen**

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen wurden Handlungsempfehlungen abgeleitet. Diese unterteilen sich in politische, technische und flankierende Maßnahmen.

#### *Politische Maßnahmen*

Um die Entwicklung der Arzneimittelrückstände, die über die Verwendung von Klärschlamm als Düngemittel in den Boden eingetragen werden, zu ermitteln, sollte ein Monitoring von Klärschlämmen durchgeführt werden. Dies sollte anhand von repräsentativen Stellvertretersubstanzen erfolgen. Für diese können ähnlich wie im Wasserbereich Umweltqualitätsnormen festgelegt werden. Ebenso sollten weitere Daten zu den P-Rezyklaten sowie den gegebenenfalls noch enthaltenen Arzneimittelrückständen erhoben werden. Vor allem das Verhalten der P-Rezyklate im Boden sollte anhand von Freisetzungstests und Bioassays untersucht werden. Bei ausreichender Datenlage kann dann auch eine Risikobewertung für die Rezyklate vorgenommen werden. Zusätzlich zu den Schadstoffgehalten, sollte bei einer umfassenden Bewertung der Rezyklate auch der Phosphorgehalt und die Pflanzenverfügbarkeit einbezogen werden. Auf Basis der gewonnenen Daten und durchgeführten Risikobewertung, sollten rechtliche Regelungen angepasst werden. Beispielsweise können entsprechende Grenzwerte in der Düngemittelverordnung festgelegt aber auch die Positivliste um entsprechende Rezyklate ergänzt werden. Dies bietet Handlungssicherheit.

Bei der Entwicklung von Qualitätsnormen für P-Rezyklate aus Klärschlämmen, sollten hinsichtlich der Antibiotika-Resistenzproblematik, die im Klärschlamm enthaltenen Antibiotikarückstände, sowie Co-Selektoren, wie Zink und Kupfer, welche Antibiotikaresistenzen fördern, gesondert betrachtet werden. In der derzeitigen DüMV 2017 ist der Kupfer- und Zinkgehalt allerdings nicht mehr geregelt. Bezüglich der im Klärschlamm vorhandenen potenziell resistenten Mikroorganismen, ist davon auszugehen, dass zumindest die thermischen Verfahren zur P-Rückgewinnung auch eine Hygienisierung bewirken. Somit wird ein direkter Eintrag dieser potenziell resistenten Mikroorganismen in die Umwelt verhindert. Die Hygieneleistung der einzelnen thermischen und nicht thermischen Verfahren sollte jedoch systematisch untersucht werden. Diese Hygienisierung ist, neben der höheren P-Konzentration und der Reduktion von Arzneimittelrückständen, ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von P-Rezyklaten gegenüber der direkten Verwendung von Klärschlamm als Düngemittel.

Schlussendlich sollte die Pharmaindustrie sensibilisiert werden, biologisch abbaubare Arzneimittwirkstoffe zu entwickeln. Erste Ansätze gibt es bereits in einem durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhaben an der Leuphana Universität in Lüneburg.

### Technische *Maßnahmen*

Mit den thermo-chemischen Verfahren wird eine komplette Zerstörung der Medikamentenrückstände erreicht. Diesbezüglich sind deshalb keine weiteren technischen Maßnahmen erforderlich. Bei den Kristallisations- und Fällungsverfahren kann dagegen durch eine verbesserte Fest-Flüssig-Trennung ein Produkt mit höherer Reinheit gewonnen werden, da viele Arzneimittelrückstände an Feststoffen sorbieren. Auch die Produkte aus dem HTC Verfahren sollten weiter aufbereitet werden. Bei dem hier untersuchten AVA cleanphos Verfahren werden in nachgeschalteten Prozessstufen CaP und Phosphorsäure gewonnen, bei denen eine weitere Reduktion stattgefunden haben kann.

### *Flankierende Maßnahmen*

Die wirkungsvollste Maßnahme ist, von vornherein den Eintrag an Medikamenten in den Abwasserpfad zu reduzieren. Zum einen wird dies durch die richtige Entsorgung alter Medikamente erreicht. Hierfür sind Aufklärungskampagnen für Verbraucher nötig, alte Medikamente nicht über die Toilette oder das Waschbecken, sondern in der Regel über den Hausmüll zu entsorgen, (siehe Entsorgungshinweis vor Ort <http://www.arzneimittelentsorgung.de>). Zum anderen sollte bereits die Verschreibung durch die Ärzte sowie die Einnahme von nicht verschreibungspflichtigen Medikamenten durch den Verbraucher auf ein notwendiges Maß reduziert werden. Auch eine ausreichende Gesundheitsvorsorge hilft den Einsatz von Medikamenten zu reduzieren. Da sich der Eintrag von Arzneimitteln ins Abwasser jedoch nicht ganz vermeiden lässt, sollten Einleitkataster in den Einzugsgebieten von Kläranlagen zur Identifizierung von Punktquellen aufgebaut werden. Somit kann das Abwasser dann vor Ort behandelt werden, um die Arzneimittelrückstände zu entfernen. Zudem wird derzeit eine nationale Mikroschadstoffstrategie des Bundes in einem Stakeholder-Dialog erarbeitet, der neben Arzneimitteln auch Biozide, Kosmetika, Wasch- und Reinigungsmittel sowie Pflanzenschutzmittel umfasst. Zudem hat das Umweltbundesamt 2018 auch ein Hintergrundpapier zu Mikroverunreinigungen veröffentlicht (Umweltbundesamt 2018). Alternativ kann auf der Kläranlage eine Phosphorrecyclingtechnologie verwendet werden, die eine Reduzierung der Arzneimittelrückstände gewährleistet.

## Summary

### Sewage sludge treatment in Germany

In 2013 about 1.8 Mio. tons of sewage sludge dry matter (DM) from municipal waste water treatment came up in Germany. About 64 % of the sewage sludge is currently disposed in mono and co-incineration plants. The remaining 36 % are used for material application. The thermal treatment of sewage sludge increased over the past years significantly in Germany. This is reasoned by the decrease of agricultural and landscaping application as well as the prohibition for landfill of untreated sewage sludge in accordance to the Landfill Ordinance (AbfAbtV) since 2005. Because of the increasing requirements to the quality based on legal regulations, the application of sewage sludge as a fertilizer stagnated. The share fell down to approx. 24 % from 2013 to 2015. On the other hand the share of the thermal sewage sludge treatment increased from 9 % to 64 % from 1991 to 2015. This was combined with an intensified expansion of the incineration capacities for sewage sludge in Germany.

An option for the material use of sewage sludge is the application on agricultural land. Thereby, nutrients like phosphorous and nitrogen present in sewage sludge are recycled. Besides nutrients, sewage sludge also contains pollutants. Additionally to heavy metals, especially organic pollutants as well as pharmaceutical residues and hormonally active substances are typical hazard groups. For reasons regarding the protection of consumers, soil, and water, the German federal government moves away from application of sewage sludge to soil and reinforces the thermal treatment of sewage sludge in combination with phosphorous recovery. Moreover, technologies for phosphorus recovery shall be enhanced.

### Phosphorous recovery

Phosphorous (P) is an essential raw material for the humanity. It is mainly used as a plant nutrient in agriculture but it is also used as an additive in the food and fodder as well as in the chemical industry. The currently known finite geogenic phosphate resources show an increasing pollution with cadmium and uranium. Therefore, the recovery/recycling of phosphorous is more and more important. The largest potential for phosphorous recovery is the municipal waste water sector, specifically the streams: waste water, sewage sludge and sewage sludge ash. Therefore, most of the recovery technologies are developed for this sector. The phosphorous potential in sewage sludge from municipal waste water treatment is about 54,000 tons phosphorous per year in Germany. It can be used for the substitution of conventional mineral phosphate fertilizer. To push the phosphorous recovery, the German sewage sludge regulation was amended in autumn 2017. Large waste water treatment plants (WWTP) have to recover phosphorous if the sewage sludge contains more than 20 g phosphorous per kg (DM). This can be done directly from sewage sludge either with a recovery rate of 50 % or a remaining concentrations below 20 g phosphorous per kg sewage sludge (DM). But only a few recovery processes are able to achieve the required reduction of the P content, so that a subsequent co-incineration of the sewage sludge is allowed. Therefore, the current trend is towards a further expansion of the mono-incineration capacities and as well as the optimization of P recovery processes from sewage sludge and waste water. Alternatively, phosphorous can be recovered from sewage sludge ashes from mono-incineration. In this case the minimum recovery rate is 80 %. Technological concepts for phosphorous recovery must be developed by the sewage plant operators until the end of 2022, and these technologies should be implemented until 2032 for WWTP larger than 50,000 PE and until 2029 for WWTP larger than 100,000 PE.

The P recovery processes can be divided into different approaches such as crystallization, precipitation, ion exchange, acid digestion as well as thermal and metallurgical processes. Most of the processes are complex and not proved and tested in industrial scale. The wet-chemical processes for the P recovery are further developed compared to the thermal processes, because more plants exist up to date. However, thermal processes have a higher theoretical recovery rate compared to P recovery from aqueous streams. The dependence of phosphate imports especially in Europe led to a significant importance of new P recycling technologies in the past years. The developmental state of the various technologies is different. Some P recycling technologies are tested in larger scale in Europe and have been implemented on WWTP for operation. In particular, a few wet-chemical processes like the AirPrex process, are used in industrial scale since several years.

For monitoring of pharmaceuticals within this study, carbonization technologies for sewage sludge treatment were also considered in addition to the typical P recycling technologies. This innovative sewage sludge treatment combines two processes the hydrothermal carbonization and the pyrolysis. These processes could be alternatives to the current sewage sludge treatment and the phosphorous recovery.

The hydrothermal carbonization was originally not developed for P recovery. It was an innovative process to improve the dewatering of sewage sludge and imitates the process of lignite forming. It is a carbonization of sewage sludge in an aqueous phase. The process temperature is in arrange of 180 to 230 °C with a pressure up to 35 bar. The phosphorous from sewage sludge is subsequently contained in the HTC char. The separation of phosphorous from the HTC char is currently investigated, because this char is not permitted for use as fertilizer, soil improver or growth media in accordance to the fertilizer legislation in Germany.

At the thermal treatment via pyrolysis the sewage sludge is converted to char in the absence of oxygen. The usage of char as a soil improver and its potential for nutrient storage and improvement of water holding capacity becomes more and more of interesting. The phosphorous from sewage sludge is then concentrated in the char. Because of the thermo-chemical conversion, organic pollutants are destroyed. Furthermore, a part of the carbon as well as further nutrients like potassium, remain in the char. If the char is applied on soil the carbon is sequestered, too.

### **Pharmaceutical residues in sewage sludge and recycled phosphorous products**

While detailed investigations about heavy metals in recycled P exist, findings about organic pollutants are currently hardly available. The transfer of pharmaceutical residues by the various P recovery technologies from sewage sludge to recycled P products is not predictable. More investigations to that issue are needed. Therefore, the objective of this study is the improvement of the data base and respectively to close data gaps about the occurrence and availability of pharmaceutical residues in sewage sludge and recycled P.

The German fertilizer ordinance (DüMV) regulates the thresholds for heavy metals and some certain organic pollutants. But up to now, no mandatory legal regulation or guide values for pharmaceutical residues in sewage sludge or recycled P exist. Especially, pharmaceutical residues can be harmful for aquatic and terrestrial ecosystems. Currently, about 2,300 active pharmaceutical ingredients (APIs) are available as human medicinal products (HMP). About the half of these are environmentally relevant and may cause adverse effects in environmental species. In 2012 about 8,120 tons of HMPs were consumed. This is an increase of about 20 % referred to 2002. Human medicines are designed to be stable and therefore may be excreted in its active form by the patient. The domestic sewage is the most relevant path for pharmaceuticals to enter the environment. Many of these pharmaceuticals are not readily biodegradable and are therefore insufficiently eliminated in the municipal waste water treatment plants. Some of these compounds, antibiotics for instance, also accumulate in sewage sludge. Through the use of the sewage sludge as fertilizer and its application onto agricultural land, APIs can spread into the terrestrial environment. The HMPs and their metabolites can persist long term in soil and therefore affect the microorganisms and soil functions. HMPs can also be taken up by crop plants and thereby enter the food chain. Furthermore, the application of sewage sludge contaminated with antibiotics to soil may lead to spread of resistant bacteria.

A prioritization approach for the assessment of the concentration of human medicine agents in sewage sludge and its toxic effects to microorganisms in soil was developed by the German Environment Agency (Umweltbundesamt, see Konradi et al. 2014). In particular, this study selected the following pharmaceuticals as indicator substances for monitoring purposes: the antibiotics ciprofloxacin and clarithromycin, the anti-epileptic drug carbamazepine as well as the hormone ethinyl estradiol. Criteria for the selection of the HMPs were primarily findings in sewage sludge in Germany based on monitoring data. The active substances are prioritized regarding its slow degradation in the environment, large quantity of prescriptions as well as the described ecological relevance for soil organisms. Subsequently, representatives for the various classes of active substances are selected. In addition the following substances were also selected: the antibiotics levofloxacin and cefuroxime, because the consume increased largely during the past years for the latter, the beta blocker metoprolol, the analgesic diclofenac, lipid reducers bezafibrate and the hormone 17- $\beta$ -estradiol.



## Sampling strategy

Regarding the monitoring of pharmaceuticals, various P recovery technologies for sewage sludge with different types of processes were selected for this study. Especially those WWTPs were considered, where P recovery technologies are already implemented. Samples were taken from sewage sludge and the recycled P products (e.g. CaP, MAP, chars) as well as from ash from mono-incineration.

For a systematic selection of the processes, a compilation of the various existing and tested recycling technologies in Germany was prepared. Subsequently, the selection was done based on the following criteria:

- a) Feedstock of P recovery
- b) Type of P recovery process
- c) Development status
- d) Type of recycled P product

Thus, processes were selected which recover P from waste water, sewage sludge and sewage sludge ash. In addition to the crystallization and precipitation processes, a thermal and a metallurgical process as well as carbonization processes were selected. For both, pyrolysis and HTC technologies, the development activities increased in the past years.

Therefore, pyrolysis and HTC were considered in addition to conventional technologies for P recovery in this study. Based on this, four process chains for the treatment of sewage sludge combined with P recovery were developed. The selected technologies as well as their products are listed in table 1. All facilities were sampled multiple times, if possible, to investigate seasonal effects. Samples were taken from the recycled P products, the original sewage sludge and the by-products of the P recovery processes.

Tabelle 2: Selection of P recovery technologies for the study

| Process chain | Process                      | Type of Process               | Scale      | Recycled P product | Site               |
|---------------|------------------------------|-------------------------------|------------|--------------------|--------------------|
| I             | AirPrex®                     | Crystallization               | Industrial | MAP                | Waßmannsdorf       |
| I             | Stuttgart process            | Acid digestion                | Pilot      | MAP                | WWTP Offenburg     |
| I             | Mobile P recovery (MSE GmbH) | Acid digestion                | Pilot      | MAP                | WWTP Sindelfingen  |
| I             | P-RoC process                | Crystallization/precipitation | Pilot      | MAP, CaP           | KIT CMM            |
| II            | AshDec                       | Thermal treatment             | Pilot      | Calcined phosphate | Weimar             |
| III           | MEPHREC process              | Thermal treatment             | Pilot      | P slag             | Nürnberg           |
| IV            | PYREG                        | Carbonization                 | Industrial | Char               | Linz-Unkel         |
| IV            | TCR®                         | Carbonization                 | Pilot      | Char               | Sulzbach-Rosenberg |
| IV            | AVA cleanphos                | Carbonization                 | Pilot      | Char               | Karlsruhe          |



For the analysis of the samples within this study, new analytical methods for the detection of pharmaceutical agents in various matrices were developed by the project partner Wessling GmbH. The samples were pretreated by drying and grinding. For some samples, the pretreatment was problematic because of high contents of lipophilic substances and other fatty materials. Therefore, grinding and sieving steps of these samples were only possible to a particle size of 250 µm. To ensure a standard preparation, all samples were ground and sieved to this particle size. Subsequently, extractions from the samples were prepared. After a solid phase extraction, the prepared samples were analyzed by a tandem quadrupole mass spectrometer. The detection limits for the solid as well as for the liquid samples depend on the matrix and vary in a wide range. Especially for samples from HTC and some from sewage sludge have significant higher detection limits. Although the samples were purified and diluted several times, the obtained extracts were only hardly analyzable.

All sampling and analysis within the project were done in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025 for accredited laboratories. The analytical protocols established within this project are all newly developed methods. For these matrices no reference materials were available. Moreover, the detection of pharmaceuticals in recycled P products was not described in literature so far. Therefore, the literature for the determination of pollutants in waste water, sewage sludge and sediments was used for the development of the analysis methods.

## Results

The obtained results from the sampling and analysis of the products from the various process chains for P recovery show partly differences in the reduction rates for the selected pharmaceuticals.

The load of pharmaceutical residues for the different sewage sludge samples was often similar. The fluoroquinolone antibiotic, ciprofloxacin, was detected with the highest measure values in all sewage sludge samples (maximum concentration 22,000 µg/kg, berlin-Waßmannsdorf, AirPrex process). These results exceed values detected in similar studies. For levofloxacin from the same group of pharmaceutical substances high concentrations were detected too. But the values were in average four times lower compared to ciprofloxacin. The highest value of 8,900 µg/kg was measured for sewage sludge from WWTP Linz-Unkel (PYREG).

In addition, the three substances carbamazepine (max. 1,100 µg/kg), diclofenac (max. 2,100 µg/kg) and metoprolol (max. 1,100 µg/kg) were detected in all sewage sludge samples. The highest concentrations were detected in sewage sludge from WWTP Sindelfingen (mobile P recovery MSE GmbH). The average concentration of all three substances are similar to other known studies. The substances clarithromycin and cefuroxime as well as both hormones were only infrequently detected and not present in all sludge samples.

No detection was observed for sulfamethoxazol and cefuroxim in any of the sewage sludge samples as well as in any other sample such as WWTP effluents. This corresponds to the literature as well. For cefuroxim only rare knowledge to its behavior in the environment is available up to now, because it is only prescribed and consumed in larger amounts since a few years. But some of the substances from the  $\beta$ -lactams (cefuroxim, cefotaxim or piperacillin) are not likely to adsorb on solid materials and are assumed to be degradable in aqueous phase. During the development of the analytical methods for these compounds, no positive results were obtained for cefuroxime in surface water or WWTP effluents by Wessling GmbH.

Significant differences in the reduction of pharmaceutical residues are shown for the four process chains. For all processes with a thermal process step (Ash-Dec®, PYREG®, TCR®30) with temperatures of about 400-500 °C or higher, no pharmaceutical residues in the products were detected. It was not investigated in detail at what temperature, a complete destruction of the pharmaceutical residues can be obtained. The temperature must be above 210 °C, because the pharmaceutical residues were not completely eliminated in the products of the AVA cleanphos process (HTC chars).

For the phosphorous products from technologies without a thermal process step, less reduction of pharmaceuticals were found compared to sewage sludge samples. Among the non-thermal processes, the highest reduction were obtained by the Stuttgart process in process chain 1 (ciprofloxacin max. 61 µg/kg in MAP). In comparison, the AirPrex® process on the WWTP Berlin Waßmannsdorf showed maximum concentration of 1,100 µg/kg for ciprofloxacin.

The P-ROC process is not directly comparable to the other processes in process chain 1, because the phosphorous is recovered from waste water. However, fluoroquinolone in concentrations of hundreds of µg/kg are detected in the product.

For process chain IV the AVA cleanphos process obtained a significant but not complete reduction of pharmaceutical residues in the char. Neither the operating temperature (210 °C) nor the pressure (22 bar) of the HTC process are suitable for the complete elimination of pharmaceuticals. However, the char is further processed in subsequent process steps to CaP and phosphoric acid. These products should be considered for further studies. Because of the additional treatment step, a further reduction of pharmaceutical residues could be obtained.

Furthermore, the remaining pharmaceutical residues in the char should be referred to the plant availability of the phosphorous. The plant availability of certain recycled P products was tested with various extracting agents and plant growth tests. However, the plant availability of phosphorous depends not only from the P recovery process, it depends also from the sewage sludge. It must be considered, if the phosphorous was chemical or biological precipitated during the waste water treatment process. Furthermore, the P recovery rates must be considered too. For crystallization and precipitation processes the recovery is substantially lower compared to the thermo-chemical processes.

In summary, the study shows that all P recovery technologies in all process chains reduce significantly (for some processes complete) pharmaceutical residues compared to the sewage sludge. For a comprehensive assessment of the recycled P products further parameters like plant availability and recovery rate should be considered too.

The results of the study were presented on October 12th, 2017 at the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety in Berlin. In addition to representatives from the Ministry and the Environmental agency process developer and other stakeholder from Berlin and the Netherlands participated in the workshop. The results were presented by Fraunhofer UMSICHT and Wessling GmbH. Furthermore, a legal assessment of recycled P products and approaches to the risk assessment of pharmaceutical residues in recycled P products were given.

## Action recommendations

Based on the obtained results action recommendations were developed. These are divided into political, technical and accompanying measures.

### *Political measures*

To determine pharmaceutical residues which are discharged via waste water into the environment over long time periods, a regular monitoring of sewage sludge is recommended. This should be done at least for selected indicator substances. For these substances, environmental quality standards similar to the water sector can be defined. Furthermore, systematic monitoring for recycled P products and the possibly containing pharmaceutical residues should be collected. Subsequently, to the data collection, an environmental risk assessment of the organic pollutants present in recycled P products should be carried out. For a comprehensive assessment the phosphorous content as well as the P bioavailability for plants should be considered in addition to the pollutants. Based on the collected data and the risk assessment the legal regulation should be adjusted. Thresholds for these pollutants could be included to the fertilizer ordinance (DüMV) or recycled P products could be add to the positive list for instance. This provides legal certainty for all parties.

For the development of quality standards for recycled P products, antibiotic residues as well as co-selectors like zinc and copper, which promote antibiotic resistances, should be separately considered. Although, copper and zinc are important mediators of antimicrobial resistance, they are not longer considered in the new German fertilizer regulation (DüMV 2017). Importantly, at least thermal processes for phosphorous recovery are expected to sanitize sewage sludge. Therefore, an entry of resistant microorganisms into the environment will be avoided. A systematic analysis of the presence of resistant microorganisms in P products derived from non-thermal processes is needed to characterize the effectiveness of hygienisation of different P recovery technologies. In general, besides the higher concentration of phosphorous and the reduction of pharmaceutical residues, this sanitation step is a further advantage for the utilization of recycled P products instead of direct use of sewage sludge as a fertilizer.

Finally, the pharma industry should be stimulated for the development of biological degradable medicine agents. First approaches are developed in a research project at the Leuphana University Lüneburg funded by the German Federal Foundation for the Environment (DBU).

### *Technical measures*

With the application of thermo-chemical processes a complete destruction of pharmaceutical residues is ensured. Therefore, no further measures are needed for this type of processes. For the crystallization and precipitation processes an optimized solid-liquid separation can lead to cleaner products, because many pharmaceutical residues are sorbed on solid materials. Also the products from HTC processes should be further treated. For the AVA cleanphos process, sampled in this study, CaP and phosphoric acid is produced in subsequent process steps. During these process steps a further reduction of pharmaceutical residues could be possible.

### *Accompanying measures*

The most effective measure is to reduce the input of pharmaceuticals to the waste water from the beginning. On the one hand, this is possible by the right disposal of old medicines and an information campaign for costumers to not discard pharmaceuticals in the toilet or sink, but according to local recommendations (see <http://www.arzneimittelentsorgung.de>). On the other hand, the use of prescribed and non-prescribed medication should be reduced to a necessary level by doctors and patients. Because the input of pharmaceutical residues cannot be completely avoided, registers of dischargers to identify point sources in catchment areas of WWTP should be developed. Thus, the waste water can be treated directly at the point source to eliminate the pollutants e.g. at hospital discharges. Furthermore, a micro pollutant strategy for the federal government is developed in a stakeholder dialogue. In addition to pharmaceutical residues, biocides, cosmetics, laundry detergents and cleaning agents as well as pesticides are included. Moreover, the Environment Agency of Germany recently published background information regarding this topic (Umweltbundesamt 2018). In addition, P recycling technology which ensures a significant or complete elimination of the pharmaceutical residues might be implemented on the WWTP.

## 1 Aufgabenstellung

Bisher liegen nur unzureichende Daten zum Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen sowie dessen Recyclingprodukten (P-Rezyklate) und den damit verbundenen Risiken für den landwirtschaftlichen Einsatz zu Düngezwecken vor. Das Risiko für das Ökosystem Boden und vom Boden ausgehend für die Nahrungskette ist dementsprechend kaum kalkulierbar und erfordert eine umfassende Bewertung von Arzneimittelbestandteilen im Klärschlamm.

Ziel des durchgeführten Arzneimittel-Monitoring Programms ist die Verbesserung der Datenbasis bzw. Schließung der bislang bestehenden Datenlücken über das Auftreten und die Verfügbarkeit von Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen und insbesondere bei den aus ihnen erzeugten Phosphor-Rezyklaten. Hierzu wurden eine entsprechende Anzahl an Kläranlagen mit implementierter oder nachgelagerter Phosphorrückgewinnung sowie Karbonisierungsanlagen systematisch ausgewählt und deren Ausgangsstoffe (Klärschlamm, Schlammwasser) sowie P-haltigen Endprodukte auf Arzneimittelrückstände analysiert. Ausgehend von dem bereits vorliegenden Bewertungskonzept zur Priorisierung von Human-Arzneimittelwirkstoffen (HAMW) wurden für das Monitoring von Klärschlämmen und deren P-Rezyklaten vom Umweltbundesamt die Antibiotika Ciprofloxacin und Clarithromycin, das Antiepileptikum Carbamazepin sowie das Hormon Ethinylestradiol vorgeschlagen (Konradi et al. 2014, Bergmann 2011).

Anschließend erfolgte eine Risikobewertung des Eintrags der vorgefundenen Stoffgruppen in die Umwelt im Hinblick auf die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen oder P-Rezyklaten als Düngemittel, die entsprechende Arzneimittelrückstände beinhalten. Im Rahmen des Vorhabens wurden zudem konkrete Handlungsempfehlungen zur Reduzierung des Eintrags von Arzneimittelrückständen auf landwirtschaftliche Nutzflächen abgeleitet.

## 2 Bestandsaufnahme und Literaturrecherche

Im Rahmen einer umfassenden Literaturrecherche wurde die Grundlage für die Auswahl von Recyclingverfahren einschließlich der zu untersuchenden P-Rezyklate geschaffen. Es erfolgte eine aktuelle Bestandsaufnahme der in Deutschland bereits realisierten und konkret geplanten Phosphorrückgewinnungsanlagen. Ausgehend von den derzeitigen Entwicklungen im Bereich der innovativen Klärschlammverwertung wurden Verfahren zur Karbonisierung von Klärschlamm (Pyrolyse und Hydrothermale Karbonisierung) mitberücksichtigt. Um die Wirksamkeit und Verteilung der Arzneimittelrückstände in Klärschlamm, Klärschlammasche sowie deren Recyclingprodukten darzustellen, wurde einschlägige Literatur zu bisherigen Schadstofftests für P-Rezyklate gesichtet.

### 2.1 Klärschlammentsorgung in Deutschland

Die Gesamtmenge kommunaler Klärschlämme lag in Deutschland im Jahr 2015 nach Angaben des Statistischen Bundesamts bei ca. 1,8 Mio. Mg Trockensubstanz (TS) (Destatis 2017). Die Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland erfolgt durch die stoffliche Verwertung in der Landwirtschaft und im Landschaftsbau sowie die thermische Entsorgung vor allem in Mono- oder Mitverbrennungsanlagen. Mit etwa 64 % stellt die thermische Behandlung von Klärschlämmen den bevorzugten und wichtigsten Hauptentsorgungsweg dar. Der Anteil der landwirtschaftlich verwerteten Klärschlamm-trockenmasse beträgt ca. 24 %. Die verwerteten Mengen im Landschaftsbau entsprechen in etwa 11 % der gesamten Klärschlamm-trockenmasse. Des Weiteren wurden 2 % der Klärschlamm-menge sonstigen bzw. direkten Entsorgungsmaßnahmen zugeführt. Hierzu zählen der direkte Einsatz als Baustoff sowie die Klärschlammvererdung. (Destatis 2017).

In Tabelle 2 sind die im Jahr 2015 entsorgten Klärschlammmengen aus der biologischen öffentlichen Abwasserbehandlung bezogen auf die jeweiligen Verwertungswege dargestellt.

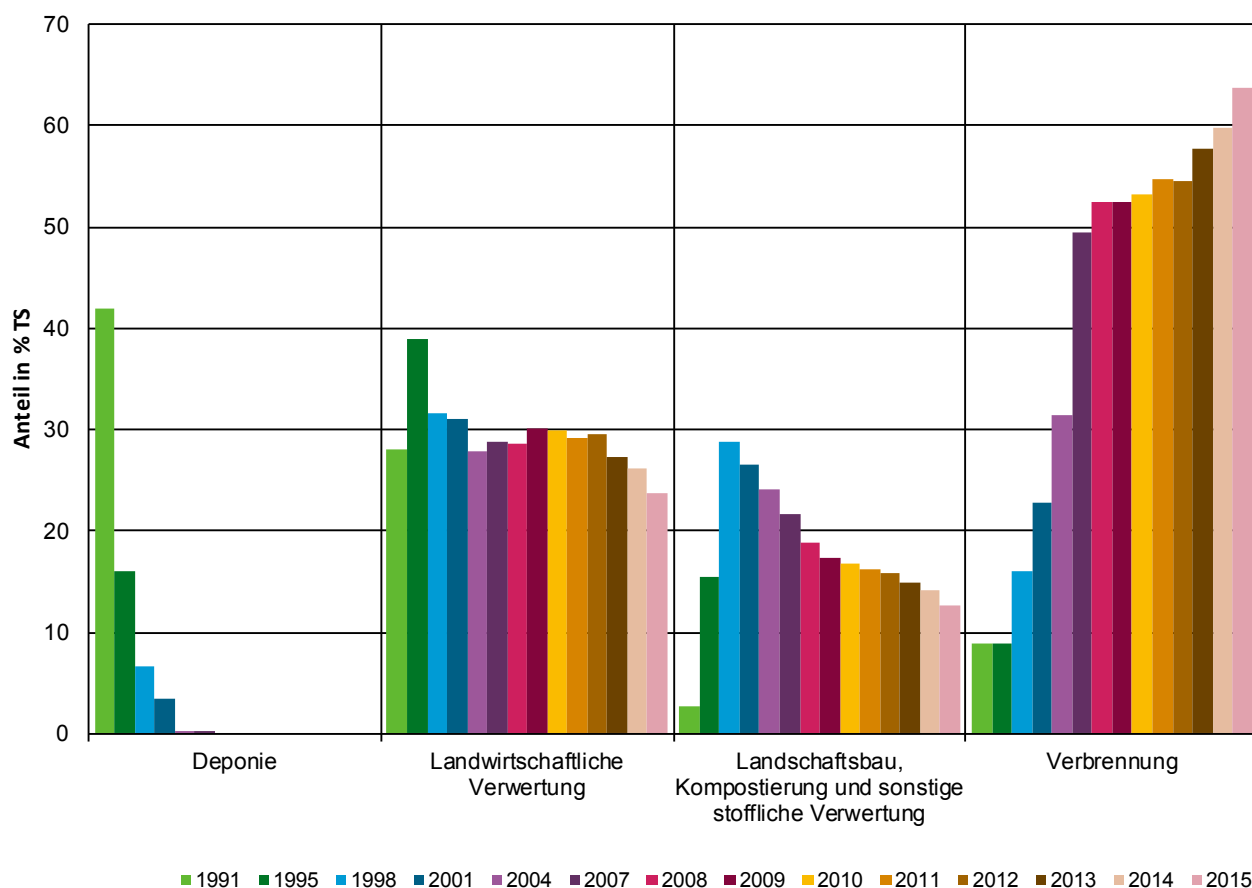
Tabelle 2: Klärschlammentsorgung aus der biologischen öffentlichen Abwasserbehandlung (Destatis 2017)

| Verwertungswege 2015                         | Klärschlamm aus öffentlichem Bereich<br>[1.000 Mg TS] |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Landwirtschaftliche Verwertung               | 428                                                   |
| Verwertung in landschaftsbaulichen Maßnahmen | 190                                                   |
| Sonstige stoffliche Verwertung               | 36                                                    |
| Thermische Behandlung                        | 1.149                                                 |
| Gesamt                                       | 1.803                                                 |

Die thermische Klärschlammverwertung hat in Deutschland in den letzten Jahren deutlich zugenommen (siehe Abbildung 1). Gründe hierfür sind neben dem Rückgang der landwirtschaftlichen sowie landschaftsbaulichen Verwertung ein Ablagerungsverbot von unbehandeltem Klärschlamm seit Juni 2005 nach Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV). Aufgrund steigender Qualitätsanforderungen resultierend aus gesetzlichen Rahmenbedingungen, stagnierte die Verwertung von Klärschlämmen als Düngemittel in der Landwirtschaft und ist in den letzten Jahren (2013 bis 2015) weiter bis auf ca. 24 % gesunken. Die thermische Klärschlammverwertung hingegen hat in Deutschland von 1991 bis 2015 von 9 % auf ca. 64 % zugenommen, ein Ergebnis, das in den letzten Jahren mit einem verstärkten Ausbau der Klärschlammverbrennungskapazitäten in Deutschland einhergegangen ist (Destatis 2017). In Abbildung 1 ist die Entwicklung der Klärschlammentsorgung von 1991 bis 2015 in Deutschland dargestellt.



Abbildung 1: Stand der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland



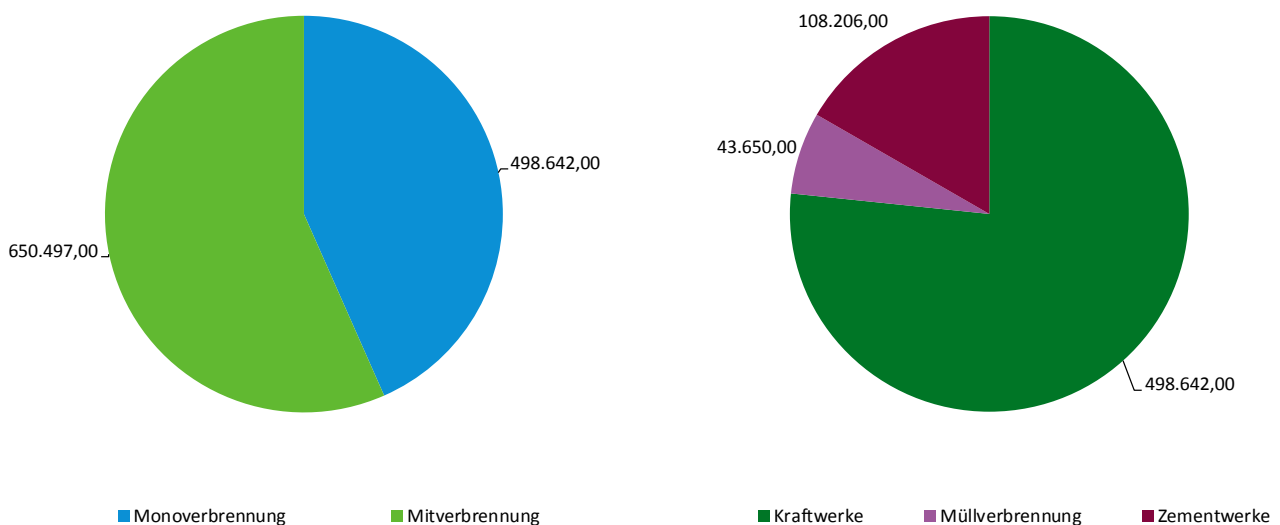
nach Wiechmann 2013, Destatis 2017

Die aktuellen thermischen Klärschlamm Entsorgungsverfahren sind nach Monoverbrennung, Mitverbrennung sowie thermische Sonderverfahren zu unterteilen. Die Mitverbrennung fasst die Verwertung in Zementwerken, Kohlekraftwerken oder in Abfallverbrennungsanlagen zusammen. Neben den bereits etablierten Technologien zur thermischen Entsorgung von Klärschlämmen wird seit einigen Jahren auch an alternativen Verwertungsmöglichkeiten geforscht, die nur wenig in Deutschland verbreitet sind. Hierzu zählen beispielsweise die Niedertemperaturkonvertierung, hydrothermale Karbonisierung (HTC) oder Pyrolyse. Im Jahr 2010 wurden 1.003.749 Mg TS Klärschlamm in Mono- und Mitverbrennungsanlagen thermisch verwertet. Davon gingen ca. 43 % in Monoverbrennungsanlagen, ca. 43 % wurden in Kraftwerken mitverbrannt, 9 % dienten als Ersatzbrennstoff in Zementwerken und weitere 4 % gelangten in die Abfallverbrennung (Lehrmann 2013). Unter Annahme einer gleichbleibenden prozentualen Verteilung der Klärschlamm Entsorgungsmengen in Mit- und Monoverbrennungsanlagen wurden im Jahr 2015 jeweils 498.642 Mg TS der in Deutschland anfallenden kommunalen Klärschlämme in vorhandenen Mono- und Mitverbrennungsanlagen entsorgt (Destatis 2017, Lehrmann 2013). Eine detaillierte Unterteilung der Klärschlamm Mengen bezogen auf die verschiedenen thermischen Verwertungspfade für das Jahr 2015 ist in Abbildung 2 dargestellt.

Die Verwertung von Klärschlämmen in der Landwirtschaft ist abnehmend. Zum einen sinkt die Akzeptanz in der Bevölkerung für diesen Entsorgungsweg. Zum anderen wird durch die novellierte Klärschlammverordnung (AbfKlärV) die direkte Nutzung des Klärschlammes zu Dünge zwecken für einen Großteil ausgeschlossen. Gründe hierfür sind die Ausbaugröße der

Abwasserbehandlungsanlage, die Höhe des enthaltenen Phosphoranteils sowie die Verschärfung von Grenzwerten für Schwermetalle und organische Schadstoffe. Um mögliche Aufkonzentrationen von Schadstoffen im Boden langfristig auszuschließen, sollen künftig nur noch Klärschlamm, die die Vorgaben von Klärschlammverordnung und Düngemittelrecht einhalten aus Kläranlagen mit einer Ausbaugröße von weniger als 50.000 EW für eine Verwertung in der Landwirtschaft zugelassen werden. Größere Kläranlagen müssen sofern ihr Klärschlamm über 20 g Phosphor pro kg TS Klärschlamm enthält, eine Phosphorrückgewinnung vorsehen. Dies kann direkt aus dem Klärschlamm mit einer Rückgewinnungsquote von 50 % erfolgen oder bis auf eine Restkonzentration, die unterhalb von 20 g Phosphor pro kg TS Klärschlamm liegt. Nur wenige Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm ermöglichen auf Basis derzeit erreichter Phosphorrückgewinnungsgrade in entsprechenden Pilotanlagen eine ausreichende Reduzierung der P-Gehalte für eine nachfolgende Mitverbrennung des abgereicherten Klärschlammes (Montag et al. 2014). Daher geht der Trend aktuell in den weiteren Ausbau von Monoverbrennungskapazitäten sowie die Optimierung der P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm bzw. Abwasser hinsichtlich ihres Rückgewinnungspotenzials. Alternativ kann der Phosphor auch aus der Klärschlammasche einer Monoverbrennung zurückgewonnen werden. Hier beträgt die kommende gesetzliche Mindestrückgewinnungsquote 80 %. Entsprechende technologieoffene Konzepte müssen die Betreiber für ihre Kläranlagen bis Ende 2022 vorlegen. Die anschließende Umsetzung muss für Kläranlagen ab 50.000 EW bis 2032 und ab 100.000 EW bis 2029 erfolgen.

Abbildung 2: Pfade der thermischen Klärschlammverwertung in Deutschland 2015, Mono- und Mitverbrennung (links) sowie Unterteilung der Mitverbrennung (rechts)



nach Lehrmann 2013, Destatis 2017

## 2.2 Phosphorrückgewinnung

Phosphor stellt einen für den Menschen lebensnotwendigen Rohstoff dar, der in seinen hauptsächlichen Anwendungen nicht substituierbar ist. Phosphor wird insbesondere in der Landwirtschaft als Düngemittel benötigt. Nach aktuellen Schätzungen lag der Einsatz für Phosphordünger in der EU im Jahr 2015 in etwa bei 1,133 Mio. Mg (Eurostat 2017). 63 % des nach Deutschland importierten Phosphors wird hauptsächlich als Mineraldünger in der Landwirtschaft genutzt (Bergs 2014). Neben der Verwendung als Zusatzstoff in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie wird Phosphor in der chemischen Industrie zur Erzeugung von Wasch- und Reinigungsmitteln weiterverarbeitet.

Aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung ist zukünftig ein vermehrter Einsatz von Düngemitteln zur Sicherstellung der globalen Nahrungsmittelproduktion sowie -versorgung dringend notwendig. Somit wird der steigende Phosphorverbrauch den Wettbewerb auf den volatil geprägten Düngemittelweltmärkten zukünftig verschärfen. Die verstärkte Nachfrage an Rohphosphat wird voraussichtlich zu einer Steigerung der Preise für Düngemittel und Agrarprodukte führen. Eine auf Reserven bezogene statische Reichweite von phosphorhaltigem Gestein lässt sich derzeit mit ca. 250 Jahren abschätzen (USGS 2017), wobei sich dieser Wert unter der optimistischen Annahme eines gleichbleibenden Verbrauchs errechnet. Es wird jedoch erwartet, dass die Abbaumenge bis zum Jahr 2050 um 50 bis 100 % zunimmt, sodass die Reserven deutlich früher verbraucht sein werden (Steinmetz et al. 2014). Deutschland besitzt keine natürlichen Phosphatreserven und ist daher vom Import des Rohstoffs Phosphor aus dem Ausland abhängig. Die heute bekannten Phosphatreserven sind hauptsächlich in politisch instabilen Ländern konzentriert. Diese verteilen sich zu über 91 % auf die Länder Marokko, Irak, China, Algerien, Syrien, Südafrika und Jordanien. Rohphosphat wird zu 90 % aus marin-sedimentär gebildeten Lagerstätten gewonnen (BMZ 2013). Dabei handelt es sich überwiegend um Sedimente, die zunehmend mit gesundheitsgefährdenden Schwermetallen wie Cadmium und Uran belastet sind. Diese Schadstoffbelastungen führen zu erhöhten Kosten bei der Rohphosphataufbereitung und schränken die Verwendung des Phosphats als Düngemittel ein. Die restlichen 10 % des Rohphosphats stammen aus magmatischen Lagerstätten. Diese Phosphatreserven weisen im Vergleich zu den sedimentären Lagerstätten geringere Verunreinigungen auf (Franke et al. 2012). Jedoch sind diese Vorkommen endlich und nicht erneuerbar (Pinnekamp et al. 2013).

### 2.2.1 Verfahren zur Phosphorrückgewinnung

Die Abhängigkeit von Rohphosphatimporten sowie die Problematik der Verunreinigungen phosphorhaltiger Lagerstätten zeigen den Bedarf sekundärer Phosphorquellen auf. Eine Entkoppelung von diesen Entwicklungen kann durch die Rückgewinnung von Phosphor aus Stoffströmen der kommunalen Abwasser- und Klärschlammbehandlung gelingen. Diese P-haltigen Stoffströme besitzen das größte Potenzial zur Phosphorrückgewinnung. In den letzten Jahren wurde daher eine Vielzahl von Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor entwickelt und erprobt. Geeignete Stoffströme umfassen hier im Wesentlichen die folgenden wichtigen Medien (Pinnekamp et al. 2007):

1. Wässrige Phasen (Kläranlagenablauf und Prozesswässer der Schlammbehandlung)
2. Entwässerter Klärschlamm
3. Klärschlammasche aus der Monoverbrennung

Die Stoffströme Klärschlamm und Klärschlammasche aus der Monoverbrennung erlauben signifikant höhere Phosphorrückgewinnungsraten als die wässrigen Phasen der Abwasserbehandlung. Die größte mögliche P-Rückgewinnungseffizienz besitzt hierbei die Klärschlammasche. Der maximale Rückgewinnungsgrad liegt bei ca. 80 % (Tabelle 3). Allerdings besitzen die Rezyklate aus Klärschlamm und Schlammwasser tendenziell eine bessere Pflanzenverfügbarkeit als die Produkte aus Klärschlammasche (Wilken 2015). Zudem müssen für die Erzeugung der Klärschlammaschen Monoverbrennungskapazitäten, die mit zusätzlichen Investitionen verbunden sind, bereitgestellt werden.

Nach Literaturangaben erzielen die nasschemischen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat (MAP oder Struvit) Rückgewinnungsquoten von ca. bis zu 50 % des im Kläranlagenzulauf enthaltenen Phosphors. Derzeit liegt jedoch die reale Phosphorrückgewinnung aus dem Schlammwasser mittels MAP-Kristallisation in den meisten Fällen nur zwischen 5 bis 15 %. Dieses Rückgewinnungspotenzial bezieht sich auf den Teil des Phosphors, der tatsächlich als P-Rezyklat ausgeschleust werden kann. (Kabbe 2015)

Tabelle 3: Phosphorkonzentrationen und -frachten an einzelnen Einsatzstellen zum P-Recycling in der Kläranlage (Montag 2008)

| Ausgangsstoff               | Phosphorkonzentration | Rückgewinnungspotential [%] | Maximaler Rückgewinnungsgrad [%] |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Kläranlagenablauf           | < 5mg/l               | max. 55                     | 50                               |
| Schlammwasser               | 20 - 100 mg/l         | max. 50                     | 45                               |
| Entwässerter (Faul-Schlamm) | ca. 10 g/kg FS        | ca. 90                      | 45                               |
| Klärschlammasche            | 64 g/kg               | ca. 90                      | 80                               |

Die P-Rückgewinnungsverfahren sind bezüglich ihrer Funktionsweise in Kristallisations- und Fällungsverfahren, Ionenaustauschverfahren, Säureaufschlussverfahren sowie thermische und metallurgische Verfahren einzuteilen. Abbildung 3 zeigt eine Übersicht derzeit bekannter Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser/Prozesswasser, Klärschlamm sowie Klärschlammasche. Die meisten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung sind noch nicht im großtechnischen Maßstab erprobt.

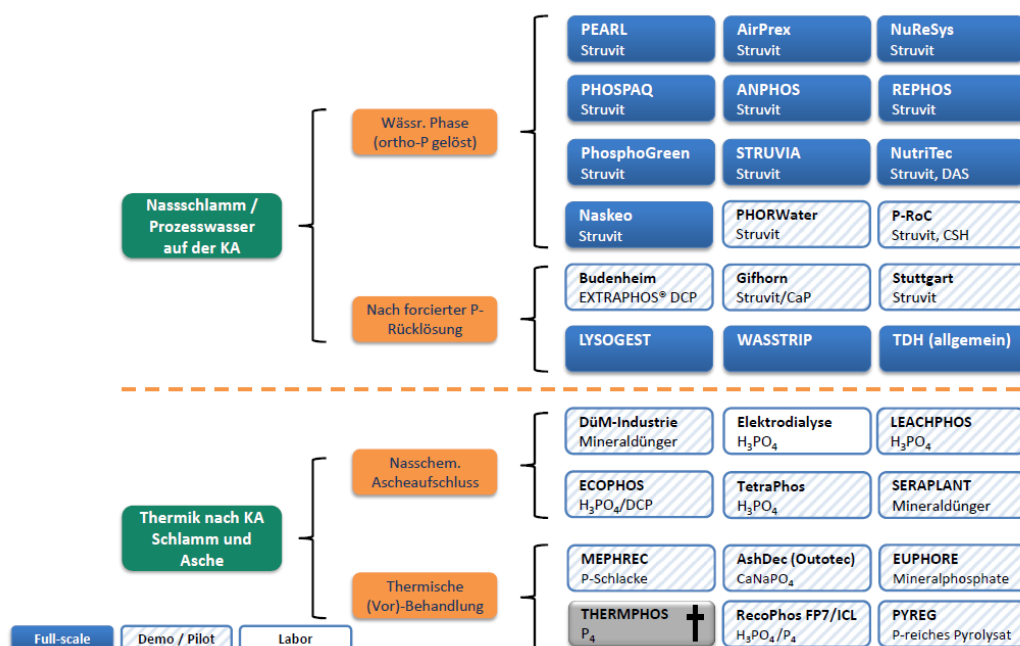
Die nasschemischen Verfahren zur Rückgewinnung von Sekundärphosphaten sind im Entwicklungsstand weiter fortgeschritten als die thermischen Rückgewinnungsverfahren, da es hier bereits eine Reihe von Anlagen gibt. Jedoch besitzen die thermischen Aufschlussverfahren höhere theoretisch mögliche Rückgewinnungsquoten als beim P-Recycling aus wässrigen Phasen. In den vergangenen Jahren hat vor allem in Europa aufgrund der Abhängigkeit von Phosphatimporten der Stellenwert des P-Recyclings verstärkt zugenommen. Der Entwicklungsstand der P-Recyclingtechnologien ist sehr unterschiedlich einzustufen. Mehrere Phosphor-Recyclingtechnologien sind in Europa bereits großtechnisch erprobt und auf verschiedenen Kläranlagen kommerziell im Einsatz. Vor allem einige nasschemische Verfahren, beispielsweise das AirPrex®-Verfahren, arbeiten schon seit Jahren im großtechnischen Maßstab. Für eine gesamtheitliche Darstellung der aktuellen Phosphorreyclinginitiativen in Europa sind derzeit die bekannteren Verfahrensansätze zur technischen Rückgewinnung von Phosphor in nachfolgender Abbildung 4 aufgeführt.

Abbildung 3: Ausgangsstoffe und Verfahren für die P-Rückgewinnung

| Abwasser & Prozesswässer                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Klärschlamm                                                                                                                                                             | Klärschlammasche                                                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kristallisation / Fällung</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Phostrip</li> <li>DHV-Crystalactor®</li> <li>Ostara PEARL®</li> <li>Unikata Phosnix®</li> <li>Nishihara</li> <li>Kurita Festbettreaktor</li> <li>Ebara</li> <li>MAP Kristallisation Treviso</li> <li>CSIR Wirbelschichtreaktor</li> <li>REPHOS®</li> <li>P-RoC</li> <li>PRISA-Verfahren</li> <li>Sydney Waterboard Reaktor</li> </ul> | <b>Kristallisation</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>AirPrex MAP-Verfahren</li> <li>PECO-Verfahren (biol.)</li> <li>FXPhos</li> <li>ReAlPhos</li> </ul>        | <b>Nasschemischer Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>PASCH</li> <li>Leachphos</li> <li>SEPHOS</li> <li>SESAL-Phos</li> <li>BioCon</li> <li>Eberhard-Verfahren</li> <li>RecoPhos (Jävenitz)</li> <li>TetraPhos</li> </ul> |
| <b>Ionenaustausch</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>REM NUT®</li> <li>PHOSIEDI</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <b>Säureaufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Stuttgarter Verfahren</li> <li>Seaborne-Verfahren</li> <li>Kemira KEMICOND®</li> <li>Budenheim</li> </ul> | <b>Thermischer Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ash Dec</li> <li>Mephrec</li> <li>ATZ-Eisenbadreaktor</li> <li>RecoPhos (Leoben)</li> <li>Thermphos</li> <li>ReAlPhos</li> </ul>                                       |
| <b>Sonder- und Kombiverfahren</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>RECYPHOS</li> <li>Magnetseparator</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <b>Hydrothermaler Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>PHOXNAN LOPROX</li> <li>Kemira KREPRO®</li> <li>Aqua Reci</li> <li>Cambi-Prozess</li> </ul>     | <b>Elektrokinese</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>EPHOS</li> </ul>                                                                                                                                                                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>Thermischer Aufschluss</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Mephrec</li> <li>ATZ-Eisenbadreaktor</li> <li>Kubota</li> <li>Thermphos</li> </ul>                 | <b>Bioleaching</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Inocre</li> </ul>                                                                                                                                                                 |

Franke et al. 2012

Abbildung 4: Überblick und Stand der Umsetzung vielversprechender P-Rückgewinnungsverfahren in Europa



Kabbe et al. 2017

Vor dem Hintergrund der sinkenden Akzeptanz der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung bei gleichzeitiger Abhängigkeit von Rohphosphat- und Phosphatdüngemittelimporten wird in Deutschland seit Jahren im Bereich der Phosphorrückgewinnung intensiv geforscht. Tabelle 4 liefert einen Überblick der Standorte bereits realisierter Pilot- und Großanlagen bzw. konkret geplante Umsetzungen in Deutschland (Kabbe 2017).

Tabelle 4: Übersicht realisierter und geplanter P-Rückgewinnungsverfahren in Deutschland (nach Kabbe 2017, EUWID 2017)

| Prozess                          | Standort/Betreiber                               | Status/ Betriebsstart  | Produkt                        |
|----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| AirPrex®                         | Waßmannsdorf / BWB                               | Betrieb / 2010         | Struvit – Berliner Pflanze     |
| AirPrex®                         | MG-Neuwerk / Niersverband                        | Betrieb / 2009         | Struvit                        |
| AirPrex®                         | Wolfsburg / SE Wolfsburg                         | Betrieb / 2016         | Struvit                        |
| AirPrex®                         | Uelzen / SE Uelzen                               | Betrieb / 2015         | Struvit                        |
| AirPrex®                         | Salzgitter / ASG                                 | Betrieb / 2015         | Struvit                        |
| EloPhos®                         | Lingen / SE Lingen                               | Betrieb / 2016         | Struvit                        |
| Gifhorn-Prozess                  | Gifhorn / ASG                                    | Betrieb / 2007         | Struvit/ CaP                   |
| Stuttgarter Verfahren            | Offenburg / AZV                                  | Betrieb (Demo) / 2011  | Struvit                        |
| Stuttgarter Verfahren            | Mobile Anlage / MSE Mobile Schlammwässerung GmbH | Betrieb (Pilot) / 2015 | Struvit                        |
| Budenheimer EXTRAPHOS®-Verfahren | Mainz-Mombach                                    | Betrieb (Pilot) / 2017 | DCP                            |
| NuReSys®                         | Braunschweig-Steinhof / SE BS, AVB               | Planung / 2018/19      |                                |
| REPHOS®                          | Altentreptow, Remondis Aqua                      | Betrieb / 2006         | Struvit                        |
| Mephrec                          | Nürnberg, SUN                                    | Betrieb (Demo) / 2016  | P-Schlacke                     |
| TetraPhos®                       | Hamburg, Hamburg Wasser, Remondis Aqua           | Planung (Demo) / 2019  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |

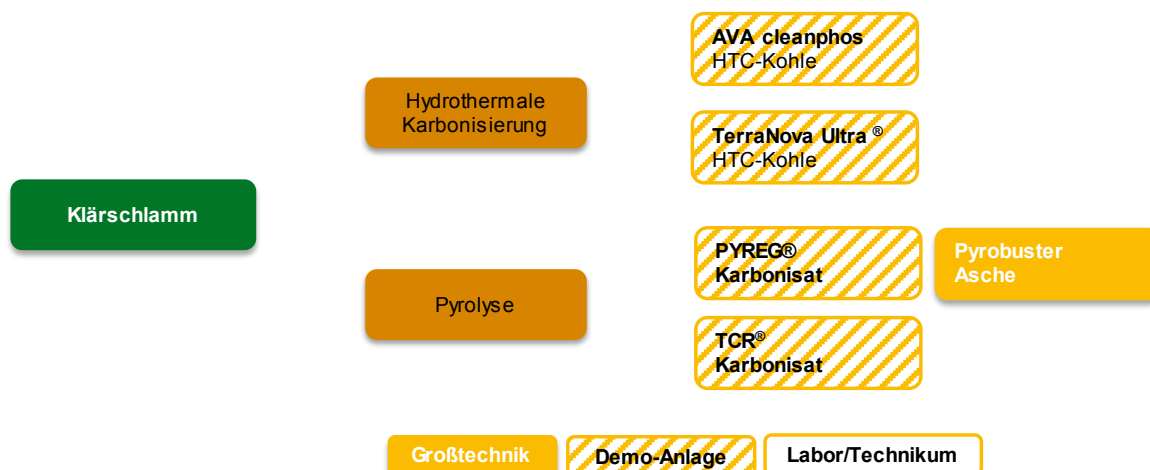
### 2.2.2 Klärschlammkarbonisierungsanlagen

Im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings werden neben Verfahren zur Phosphorrückgewinnung auch Karbonisierungsanlagen zur Verwertung von Klärschlämmen berücksichtigt. Diese Form der innovativen Klärschlammverwertung umfasst die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) und die Pyrolyse. Diese Verfahren könnten zukünftig eine Alternative zu den bisherigen Klärschlamm Entsorgungspfaden sowie Phosphorrecyclingtechnologien darstellen.

Die nach derzeitigem Stand bekannten Karbonisierungsanlagen sind in Abbildung 5 dargestellt. Die Datenlage zu den verschiedenen bereits implementierten oder nachgelagerten Klärschlammkarbonisierungsanlagen auf Kläranlagen ist im Vergleich zu den P-Rückgewinnungsverfahren aus Stoffströmen der Abwasserwirtschaft noch nicht ausreichend. Nur wenige Karbonisierungsverfahren, insbesondere HTC-Verfahren wurden bisher zur Klärschlammkonversion eingesetzt.



Abbildung 5: Überblick und Stand der Umsetzung von Karbonisierungsanlagen



Die Hydrothermale Karbonisierung war ursprünglich nicht als Verfahren zur P-Rückgewinnung angedacht. Die HTC-Verfahren stellen innovative Möglichkeiten zur Entwässerung von Klärschlamm dar und ahmen den Prozess der Braunkohleentstehung nach. Hierbei findet eine Verkohlung des Klärschlammes im wässrigen Milieu statt. Der HTC-Prozess läuft in einem Temperaturbereich von 180 bis 230 °C und einem Druck bis 35 bar ab (Büchler 2012). Der im Klärschlamm enthaltene Phosphor findet sich größtenteils in der sog. HTC-Kohle wieder. Da das geltende Düngemittelrecht die HTC-Kohle nicht als Hauptbestandteil von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen oder Kultursubstrat anerkennt, wird die Rückgewinnung von Phosphor aus der HTC-Kohle im Anschluss einer hydrothermalen Karbonisierung zurzeit intensiv erforscht.

Bei der thermischen Verwertung der Klärschlämme durch Pyrolyseverfahren bei über 500 °C werden diese unter Sauerstoffausschluss zu einem kohleartigen Substrat, dem sogenannten Karbonisat, umgesetzt. Karbonisate gewinnen derzeit ein immer größeres Interesse hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bodenverbesserung vor allem auf Grund ihres Potenzials zur Speicherung von Nährstoffen und Verbesserung des Wasserhaushalts (Holweg 2010). Der Phosphor aus den Klärschlämmen befindet sich aufkonzentriert im Endprodukt wieder. Durch die thermo-chemische Umsetzung des Klärschlammes findet zudem eine Eliminierung organischer Schadstoffe statt. Darüber hinaus verbleibt im Karbonisat ein Teil des ursprünglich in den Klärschlämmen enthaltenen Kohlenstoffs sowie weitere Nährstoffe, u. a. Kalium, die im Falle einer Klärschlammverbrennung kaum oder in wesentlich geringerem Maße erhalten bleiben. Bei Ausbringung der Pyrolyse-Karbonisate auf Böden könnte auf diesem Weg auch ein Teil des ursprünglich im Klärschlamm enthaltenen Kohlenstoffs sequestriert werden. Entsprechende gesetzliche Regelungen stehen aktuell noch aus.

Die Verfahren Pyrolyse und Hydrothermale Karbonisierung sind in Deutschland nur wenig verbreitet. Eine Übersicht der realisierten und geplanten Anlagen zur Karbonisierung von Klärschlamm in Deutschland ist Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5: Standorte von Karbonisierungsanlagen in Deutschland

| Prozess         | Ort                | Status/ Jahr           | Produkt    |
|-----------------|--------------------|------------------------|------------|
| TCR®            | Sulzbach-Rosenberg | Betrieb (Demo) / 2015  | Karbonisat |
| PYREG-Verfahren | Linz-Unkel         | Betrieb / 2015         | Karbonisat |
| AVA cleanphos   | Retzow             | Betrieb (Pilot) / 2017 | Karbonisat |

### 2.2.3 Phosphorpotenzial

Das größte Potenzial zur Phosphorrückgewinnung liegt im Bereich der kommunalen Abwasserwirtschaft (Abwasser, Klärschlamm, Faulschlamm, Klärschlammasche). Laut Statistischen Bundesamt lag die Gesamtabwassermenge im Jahr 2013 bei ca. 10.752 Mio. m<sup>3</sup> (Destatis 2017b). Unter Verwendung der spezifischen Phosphorfracht aus dem DWA-Leistungsvergleich von 7,3 mg/l ergibt sich somit im Zulauf der deutschen Kläranlage eine jährliche Phosphormenge von etwa 78.500 Mg (DWA 2010). Bei einer durchschnittlichen Phosphorelimination von 90 % können ca. 70.650 Mg P/a für die P-Rückgewinnung auf der Kläranlage genutzt werden (DWA 2010). Im Jahr 2013 fielen in Deutschland ca. 1,8 Mio. Mg (Trockenmasse) kommunaler Klärschlamm an (Destatis 2015). Der Phosphorgehalt von Klärschlamm beträgt je nach Herkunft und Fällmitteleinsatz auf der Kläranlage zwischen 1,6 % und 3,5 % des Trockenrückstands (Cornel et al. 2005). Unter Annahme eines durchschnittlichen P-Gehalts von 3,0 % (30 g P/kg TS) beträgt das Phosphorpotenzial in kommunalen Klärschlämmen in etwa 54.000 Mg P/a (Montag et al. 2014). Jährlich fallen in Deutschland in etwa 250.000 Mg Klärschlammaschen aus der Monoverbrennung an (Krüger 2014). Im Durchschnitt beträgt der Phosphorgehalt in der kommunalen Klärschlammmonoverbrennungsasche 6 % (Adam et al. 2013). Somit ergibt sich ein Potenzial von 15.000 Mg P/a aus den Aschen der Monoverbrennung. Klärschlammaschen aus der Klärschlamm-Mitverbrennung in Kohlekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen, sog. Mischaschen, sind für die zukünftige Phosphorrückgewinnung als irrelevant einzustufen. Die Vermischung mit unterschiedlichen phosphatarmen Stoffströmen führt zu sehr niedrigen Phosphorkonzentrationen in der produzierten Mischasche. Durch die mitverbrannten Brennstoffe besteht zusätzlich die Gefahr des Schadstoffeintrags in die Aschen, die ein Recycling erschweren oder sogar unmöglich machen (Adam et al. 2013). Bei der Verwertung der Klärschlämme im Zementwerk wird dieser in den Klinker eingebunden und der Phosphor steht für eine spätere Rückgewinnung praktisch nicht mehr zur Verfügung. Tabelle 6 zeigt einen Überblick über das Rückgewinnungspotenzial von Phosphor aus den verschiedenen Stoffströmen der kommunalen Abwasserwirtschaft.

Tabelle 6: Theoretisches Phosphorrecyclingpotenzial

| Ausgangsstoff          | Phosphorpotenzial [Mg P/a]* |
|------------------------|-----------------------------|
| Abwasser (kommunal)    | 65.700                      |
| Klärschlamm (kommunal) | 54.000                      |
| Klärschlammasche       | 15.000                      |

\*Die Potenziale sind nicht aufsummierbar, da sie verschiedene, konkurrierende Rückgewinnungspfade innerhalb des Abwasserpads repräsentieren.

## 2.3 Arzneimittelrückstände im Klärschlamm und deren P-Rezyklaten

Neben den Schwermetallen stellen vor allem organische Substanzen einschließlich Arzneimittelrückständen, die sowohl über Haushalts- als auch gewerbliche Abwässer eingetragen werden, eine bedeutende Schadstoffgruppe im Klärschlamm dar. In Ergänzung zu den Bestimmungen der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) ist die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlämmen durch die Bestimmungen des Düngerechts hier vor allem der Düngemittelverordnung (DüMV) geregelt. Die DüMV regelt insbesondere die Grenzwerte für Schwermetalle und ausgewählte organische Schadstoffe für die auszubringenden Klärschlämmen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt existieren jedoch keine verbindlichen rechtlichen Regelungen bzw. Leitwerte für den Umgang mit Arzneimittelrückständen in Klärschlämmen sowie deren P-Rezyklaten. Jedoch können Arzneimittelrückstände eine schädigende Auswirkung auf aquatische und terrestrische Ökosysteme hervorrufen (Konradi et al. 2014).

Auf dem deutschen Markt sind derzeit rund 2.300 verschiedene Wirkstoffe im Humanarzneimittelbereich verfügbar (Umweltbundesamt 2014). Etwa die Hälfte dieser Arzneimittel gilt als potenziell umweltrelevant. Im Jahr 2012 wurden davon in Deutschland ca. 8.120 Mg verbraucht (Umweltbundesamt 2014). Dies entspricht gegenüber den Verbrauchsmengen im Jahr 2002 einen Anstieg um mehr als 20 %. Humanarzneimittel werden nach der Einnahme durch die zu behandelnden Patienten vom Körper meist nicht vollständig abgebaut. Das häusliche Abwasser stellt den wichtigsten Eintragspfad von Arzneimitteln in die Umwelt dar. Viele dieser Wirkstoffe werden in den kommunalen Kläranlagen nur wenig zurückgehalten. Einige dieser umweltschädlichen Arzneimittelwirkstoffe, beispielsweise Antibiotikarückstände, reichern sich im Klärschlamm an und werden über die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in unsere Ökosysteme eingetragen. Dort können Arzneimittelwirkstoffe sowie deren Abbauprodukte über längere Zeit im Boden akkumulieren und die vorhandenen Bodenorgansimen und -funktionen beeinträchtigen. Arzneimittelrückstände können schließlich von Nutzpflanzen aufgenommen werden und so in die Nahrungskette gelangen. Das Ausbringen von mit Antibiotika belasteten Klärschlämmen trägt darüber hinaus zur Verbreitung von antibiotikaresistenten Bakterien und Keimen bei (Bergmann 2011, Schubert 2014, Lehmann 2017, Westphal-Settele et al. 2018).

Aus Gründen des vorbeugenden Verbraucher-, Boden- und Gewässerschutzes wird seitens der Bundesregierung eine Abkehr von der bodenbezogenen Verwertung und die konsequente Umstellung auf thermische Klärschlammbehandlungsverfahren bei gleichzeitiger Weiterentwicklung von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung angestrebt. Die Sekundärphosphatprodukte zeigen im Vergleich zu den handelsüblichen Mineraldüngern, beispielsweise Rohphosphat und Tripelsuperphosphat, deutlich niedrigere Schwermetallbelastungen auf und sind somit eine hochwertige Alternative zu den herkömmlichen Handelsdüngern. Bei den Phosphorrückgewinnungstechnologien aus den Stoffströmen Klärschlamm, Schlammwasser und Asche findet neben der Aufkonzentrierung des Phosphors außerdem eine prozessabhängige Verminderung der Schadstoffgehalte statt (LAGA 2012). Ausgehend von einem angestrebten Einsatz der P-Rezyklate als Dünger oder Rohstoff in der Düngemittelindustrie beschränken sich bisherige Untersuchungen zu Schadstoffbelastungen von Recyclingphosphorprodukten lediglich auf Schwermetallgehalte.

Während für die Matrix Klärschlamm mehrere Studien aus den letzten Jahren vorliegen, fehlen für Rezyklate bisher detaillierte wissenschaftliche Ergebnisse hinsichtlich der Belastung mit Arzneimittelrückständen, insbesondere Antibiotika und endokrin wirksamen Substanzen. Inwieweit die im Klärschlamm vorhandenen Rückstände von Arzneimitteln bei den verschiedenen Prozessführungen der P-Rückgewinnungsanlagen in den Rezyklaten erhalten bleiben, kann aufgrund fehlender Untersuchungen kaum beurteilt werden. Für die qualitative Charakterisierung der P-Rezyklate ist es notwendig, bestehende Untersuchungen um weitere

Schadstoffgruppen, insbesondere organischer Schadstoffe, zu ergänzen. Bei der Identifizierung eines aussagekräftigen Analytikspektrums und Erarbeitung sowie Etablierung der nötigen Analysemethoden spielen mehrere Faktoren eine Rolle.

Das Umweltbundesamt hat bereits auf der Basis von wissenschaftlichen Veröffentlichungen ein Priorisierungskonzept zur Bewertung von Humanarzneimittelwirkstoffen hinsichtlich ihrer Anreicherung im Klärschlamm und ihrer toxischen Wirkung auf Bodenorganismen entwickelt (Konradi et al. 2014). Aus diesem Priorisierungskonzept gingen die bereits erwähnten Antibiotika Ciprofloxacin und Clarithromycin, das Antiepileptikum Carbamazepin sowie das Hormon Ethinylestradiol als Indikatorsubstanzen für verschiedene Wirkstoffgruppen hervor, welche in der aktuellen Studie untersucht wurden. Darüber hinaus wurden das Antibiotikum Levofloxacin sowie das in den letzten Jahren stark in der Verbrauchsmenge gestiegene Antibiotikum Cefuroxim (Krebs et al. 2015) in das Arzneimittel-Monitoring der P-Rezyklate aufgenommen.

Neben der prioritären Betrachtung der Antibiotika wurden ergänzend Indikatorsubstanzen weiterer häufig eingesetzter Wirkstoffgruppen näher diskutiert. Hier verzeichnen insbesondere Betablocker, wie beispielsweise Metoprolol, Analgetika wie Diclofenac oder Lipidsenker wie Bezafibrat hohe Vorkommen in kommunalen Klärschlämmen (Bergmann 2011). Zur negativen Wirkung von Diclofenac auf Nicht-Ziel-Organismen existieren bereits mehrere Studien (Triebeskorn et al. 2007, Oaks et al. 2004), weshalb auch hier eine Aufnahme in das Arzneimittel-Monitoring angezeigt ist. Darüber hinaus ergibt sich die Notwendigkeit der Betrachtung der Wirkstoffe 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol, 17- $\beta$ -Estradiol und Diclofenac zusätzlich aus den Vorgaben („Watch-List“) der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL).

Zusammenfassend stellen die Substanzen dieses Arzneimittel-Monitorings eine im Kontext der aktuellen wissenschaftlichen Erkenntnisse relevante Auswahl an Wirkstoffgruppen dar, mit einer Fokussierung auf Antibiotika. Diese werden durch fortwährend steigenden Eintrag mit einem erhöhten Risiko für Mensch und Umwelt aufgrund der potentiellen Multiresistenzbildung assoziiert (Verlicchi et al. 2012, Westphal-Settele 2018). Die Auswahl der in dieser Studie untersuchten Arzneimittelwirkstoffe wird im Folgenden ausführlicher erläutert:

Das Antibiotikum Ciprofloxacin aus der Gruppe der Flourochinolone wurde als Indikatorsubstanz mit der höchsten Priorität eingestuft. Ciprofloxacin kommt in sehr hohen Konzentrationen in Klärschlämmen vor, da es sehr stark an Klärschlamm sorbiert und kaum abgebaut wird. Zudem ist Ciprofloxacin im Boden aufgrund seiner starken Adsorption sowie des sehr geringen Abbaus (1% Mineralisierung) über lange Zeiträume nachweisbar und kann zur Ausbildung von Antibiotika-Resistenzen im Boden führen (Girardi 2011). Weiterhin wirkt Ciprofloxacin sehr toxisch auf Bodenmikroorganismen und Pflanzen und reichert sich in Pflanzen an. Da Ciprofloxacin als Abbauprodukt des als Tierarzneimittel angewendeten Enrofloxacins auftritt, ist eine Anreicherung in Böden darüber hinaus im Zusammenhang mit der Ausbringung von Gülle möglich.

Das Antiepileptikum Carbamazepin wurde aufgrund seines verbreiteten Vorkommens im Klärschlamm und seines geringen Abbaus in der Kläranlage als Indikatorsubstanz gewählt. Zudem kann Carbamazepin nachweislich über Klärschlamm in den Boden gelangen (Clara 2013) und verbleibt über lange Zeiträume dort. Carbamazepin wirkt toxisch auf Bodenmykorrhiza Pilze und Pflanzen. Zudem kann es in Pflanzen angereichert werden.

Das Makrolid-Antibiotikum Clarithromycin wurde als Indikatorsubstanz auf Basis seiner hohen Adsorption an Klärschlamm und Boden und seiner sehr hohen toxischen Wirkung auf Bodenmikroorganismen ausgewählt. Bedingt durch seine mäßige Adsorption in Böden ist Clarithromycin relativ mobil und kann in tiefere Bodenschichten sowie in das Grundwasser vordringen. Monitoring-Daten aus Deutschland bestätigen die Funde im Grundwasser.

Die Hormone 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol und 17- $\beta$ -Estradiol aus der Gruppe der Östrogene wurden als Indikatorsubstanzen mit aufgenommen, da sie aufgrund ihrer endokrin hoch potenten

Wirkung eine Sonderstellung besitzen und auch bei geringen Verbrauchsmengen eine außerordentliche ökotoxische Wirkung vor allem auf Gewässerorganismen wie Fische zeigen. Zudem wirkt Ethinylestradiol sehr toxisch auf Bodenmykorrhiza Pilze sowie Pflanzen und kann von Pflanzen sowohl aufgenommen als auch angereichert werden. Die sehr hohe ökotoxische Wirkung auf Gewässerorganismen ist auch für den Eintrag von Klärschlamm in den Boden relevant, da bei Starkregenereignissen Ethinylestradiol vom Boden in Oberflächengewässer gelangen kann.

Auswahlkriterien bei den weiteren Antibiotikawirkstoffen sind neben der Umweltrelevanz durch ökotoxikologische Einstufungen Anreicherungsverhalten im Klärschlamm (Levofloxacin), Polarität und Metabolismus sowie hohe Verschreibungsmengen (Cefuroxim). Die Gesamtmenge der im humanmedizinischen Bereich in Deutschland eingesetzten Antibiotika beläuft sich auf ca. 700-800 Tonnen pro Jahr (GERMAP 2016).

Das Psychopharmaka Carbamazepin, das Analgetikum Diclofenac und das Sulfonamid-Antibiotikum Sulfamethoxazol gelten als Indikatorsubstanzen für abwasserbeeinflusste Oberflächengewässer. Wie eine Vielzahl von Gewässeruntersuchungen zeigen, weist das breit angewandte Schmerzmittel Diclofenac in Bezug auf ökotoxikologisch abgeleitete Umweltqualitätsnorm-Vorschläge (UQN-V) in Abhängigkeit des Anteils an gereinigtem Abwasser weitverbreitet Überschreitungen in deutschen Fließgewässern auf (LAWA 2016). Diclofenac steht im Verdacht, Nierenschäden bei Fischen hervorzurufen (Triebkorn et al. 2007, Oaks et al. 2004). In deutlich geringerem Ausmaß werden Überschreitungen von UQN-V durch Sulfamethoxazol in Fließgewässern mit sehr hohem Abwasseranteil festgestellt. Für Carbamazepin werden in konventionell gereinigtem Abwasser Konzentrationen im Bereich des UQN-V vorgefunden, sodass Überschreitungen in kleinen Gewässern mit sehr hohem Abwasseranteil nicht ausgeschlossen werden können (LAWA 2016). Verschiedene weitere Studien zeigen, neben diesen gewässerspezifischen Erkenntnissen, deutliche Auswirkungen auf Klärschlämme, Sedimente und Böden (Sattelberger et al. 2005, Pamreddy et al. 2014, Pietsch et al. 2014, Lehmann 2017) bis hin zur Problematik der Verbreitung von resistenten Krankheitserregern (Wiechmann et al. 2013, Westphal-Settele et al. 2018).

Die somit priorisierte Auswahl der zu charakterisierenden Arzneimittelrückstände ist in Tabelle 7 zusammengefasst. Zudem sind für die in Tabelle 7 aufgeführten Arzneimittelwirkstoffe, relevante Daten zum Vorkommen in der Umwelt, Abbauverhalten und ökotoxische Wirkung auf Bodenorganismen in Steckbriefen dargestellt (Anhang A).

Tabelle 7: Umfang Arzneimittel-Monitoring

| Wirkstoffgruppe             | Substanz                       |
|-----------------------------|--------------------------------|
| Fluorchinolone              | Ciprofloxacin<br>Levofloxacin  |
| Makrolide                   | Clarithromycin                 |
| Psychopharmaka              | Carbamazepin                   |
| Hormone                     | 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol |
| Analgetika                  | Diclofenac                     |
| $\beta$ -Lactam-Antibiotika | Cefuroxim                      |
| Sulfonamide                 | Sulfamethoxazol                |
| Hormone                     | 17- $\beta$ -Estradiol         |
| Betablocker                 | Metoprolol                     |
| Lipidsenker                 | Bezafibrat                     |



### 3 Probenahmestrategie

Im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings wurden Verfahren mit unterschiedlicher Prozessführung bezogen auf den Ausgangsstoffstrom Klärschlamm, ausgewählt. Vorrangig wurden Kläranlagen berücksichtigt, bei denen bereits P-Recyclingtechnologien sowie Karbonisierungsanlagen implementiert sind. Nach AbfKlärV soll die Umsetzung der Phosphorrückgewinnung bei Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ab 50.000 EW 15 Jahre und einer Ausbaugröße ab 100.000 EW 12 Jahre nach Inkrafttreten erfolgen. Demzufolge sind für die Verfahrensauswahl und Entwicklung der Probenahmestrategie Kläranlagen dieser Ausbaugrößen zu berücksichtigen. Zusammen mit den Klärschlämmen wurden die daraus gewonnenen P-Rezyklate (z.B. CaP, MAP, Karbonisate) sowie Aschen aus der Monoverbrennung berücksichtigt.

Für die systematische Auswahl der zu betrachtenden Verfahren erfolgte die Zusammenstellung verschiedener Phosphor-Recyclingtechnologien, die in unterschiedlichen Entwicklungsmaßstäben in Deutschland erprobt sind (Tabelle 4 und Tabelle 5). Grundlage hierfür ist der in Abbildung 4 dargestellte Überblick zum Stand der Umsetzung vielversprechender P-Rückgewinnungsverfahren in Europa. Des Weiteren wurden Daten aus Veröffentlichungen des EU-Forschungsvorhaben P-Rex herangezogen.

Zur Einschränkung der Vorauswahl der Phosphorrückgewinnungstechnologien wurden verschiedene Kennparameter definiert:

- a) Ausgangsstoff der P-Rückgewinnung
- b) Art des P-Rückgewinnungsverfahrens
- c) Entwicklungsstand
- d) Art des P-Rezyklats

Diese Vorauswahlkriterien stellten die Grundlage für die Entwicklung der nachfolgenden Probenahmestrategie dar (Abbildung 6). Die Probenahmestrategie umfasste vier verschiedene Prozessketten. Diese Prozessketten sind maßgeblich durch die unterschiedlichen Ausgangsstoffströme Klärschlamm, Schlammwasser sowie Aschen aus der Monoverbrennung gekennzeichnet. Im Folgenden werden die einzelnen Prozessketten I bis IV näher erläutert.

Die Prozesskette I umfasst die P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm einschließlich Abwasser bzw. Schlammwasser. Die Fällungs- und Kristallisationsverfahren sind vielfach weit entwickelt und wurden teilweise bereits in mehreren Anlagen großtechnisch umgesetzt. Aufgrund der Vielzahl an Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Schlammwasser wurden bei der Prozesskette I insgesamt bis zu vier repräsentative Technologien im Bereich der Kristallisation/Fällung sowie Säureaufschlussverfahren ausgewählt. Wesentliches Vorauswahlkriterium war die Berücksichtigung besonders aussichtsreicher Technologien zur P-Rückgewinnung. Ebenso wurden verschiedene P-Rezyklate hierbei einbezogen. Aufgrund der zurzeit noch praktizierten Form der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlämmen wurden neben dem Endprodukt Calcium- und Magnesiumammoniumphosphat auch der verbleibende restliche Klärschlamm auf Arzneimittelrückstände untersucht. Somit können außerdem Informationen über den Verteilungsgrad der Arzneimittel des jeweiligen P-Rückgewinnungsverfahrens generiert werden.

Ausgehend von einem Ausbringungsverbot von Klärschlamm aus Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ab 50.000 EW bzw. ab 100.000 EW auf landwirtschaftlichen Anbauflächen bei gleichzeitigem Ausbau der thermischen Klärschlammverwertung leistet zukünftig die P-Rückgewinnung aus Monoverbrennungsaschen ebenfalls ihren Beitrag zur Etablierung eines nachhaltigen Phosphormanagements in Deutschland. Daher wurden in der Prozesskette II Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlammasche sowie deren P-Rezyklate hinsichtlich der Abreicherung von Arzneimittelrückständen untersucht. Für eine ganzheitliche Qualitätskontrolle der Prozesskette II findet neben der analytischen Charakterisierung des Klärschlammes und dessen P-Rezyklat auch eine Analyse des Zwischenprodukts, der Klärschlammasche,

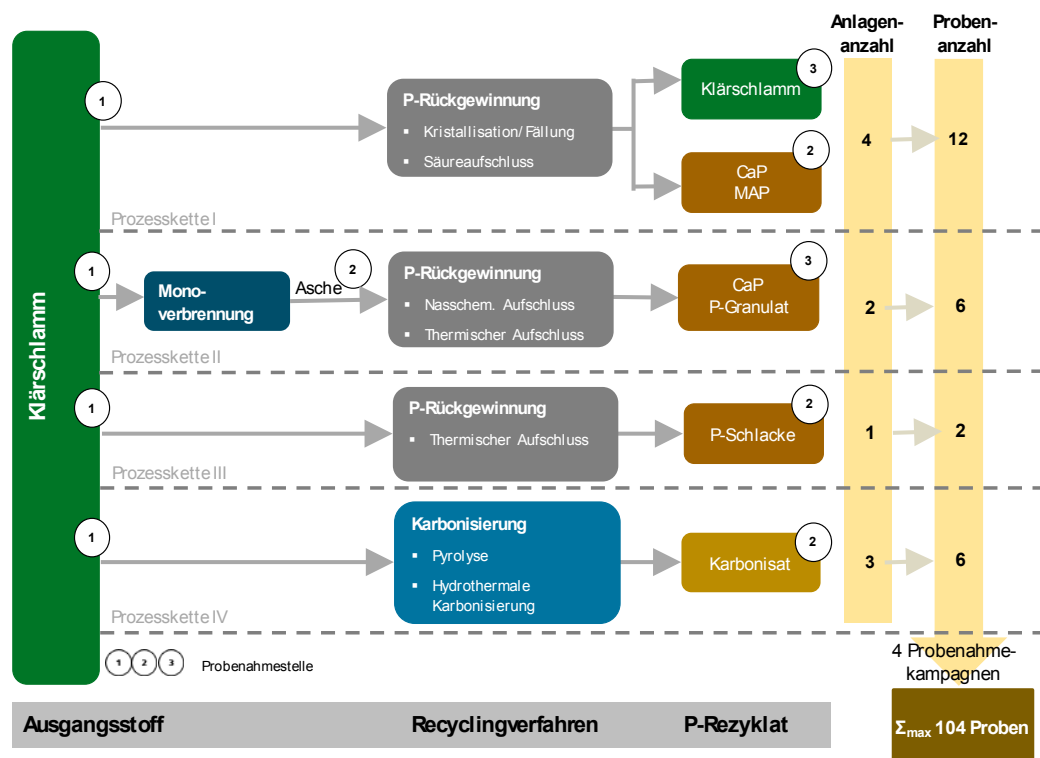


statt. Die Einbeziehung von Phosphor-Rückgewinnungsverfahren aus Aschen gibt somit zusätzlich darüber Auskunft, inwieweit bei der Klärschlammmonoverbrennung eine vollständige Zerstörung der Arzneimittelrückstände stattfindet. Eine Rückgewinnung des Phosphors aus Klärschlammaschen kann sowohl über einen nasschemischen als auch thermischen Aufschluss erfolgen.

Die Prozesskette III stellt ein Sonderverfahren der Phosphorrückgewinnung aus P-haltigen Stoffströmen dar. Im Gegensatz zu den Verfahren aus Prozesskette I und II findet bei dieser Recyclingtechnologie neben der Rückgewinnung von Phosphor gleichzeitig eine thermische Verwertung der zu entsorgenden Klärschlamm mengen statt. Bei der sogenannten schmelzmetallurgischen Klärschlammverwertung ist davon auszugehen, dass alle im Klärschlamm enthaltenen organischen Schadstoffe aufgrund der hohen Temperaturen von bis zu 2.000 °C vollständig zerstört werden. Durch die zusätzliche Untersuchung des Klärschlammes ist eine umfassende Bewertung der Schadstoffabreicherung hinsichtlich der zu untersuchenden Arzneimittel innerhalb der Prozesskette III möglich.

Neben der Betrachtung von P-Rezyklaten aus nasschemischen sowie thermischen Phosphorrückgewinnungsverfahren (Prozesskette I bis III) beinhaltet die Prozesskette IV Sonderverfahren zur Verwertung des Ausgangsstoffs Klärschlamm. Ausgehend von einem möglichen Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammabfuhr können die Pyrolyse sowie auch die Hydrothermale Karbonisierung einen wichtigen Beitrag zur zukunftssträchtigen Verwertung der zu entsorgenden Klärschlamm mengen leisten. Ziel der Karbonisierung von Klärschlamm ist die landwirtschaftliche Verwendung der P-haltigen Recyclingprodukte. Um die weitestgehende Schadstofffreiheit der verschiedenen Karbonisate für Düngezwecke sicherzustellen, werden in Prozesskette IV die P-Rezyklate aus der Pyrolyse und Hydrothermalen Karbonisierung auf Rückstände von Arzneimitteln analysiert.

Abbildung 6: Probenahmestrategie



### 3.1 Verfahrensauswahl

Ausgehend von der entwickelten Probenahmestrategie (Abbildung 6) wurden für die Prozessketten I bis IV besonders aussichtsreiche Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm, Schlammwasser und Klärschlammasche betrachtet. Grundlage hierfür war die in Tabelle 4 sowie Tabelle 5 dargestellte Zusammenfassung der in Deutschland realisierten und geplanten Phosphorrückgewinnungsverfahren und Karbonisierungsanlagen.

Für eine umfassende Betrachtung erfolgte die Identifizierung der verschiedenen Phosphorrecyclinganlagen außerdem vor dem Hintergrund möglichst vieler vorliegender Informationen. Neben der Einbeziehung o.g. Auswahlkriterien (siehe Kapitel 3) wurden bestehende Kontakte zu den entsprechenden Betreibern von Phosphor-Recyclingtechnologien berücksichtigt und für die Zurverfügungstellung von P-Rezyklaten im Rahmen erster Voruntersuchungen kontaktiert. Diese Voruntersuchungen umfassten beispielsweise die Charakterisierung der P-Rezyklate hinsichtlich des notwendigen Probeaufschlusses für die spätere analytische Bestimmung der Arzneimittelrückstände.

Im Folgenden wird die Auswahl der Recyclingverfahren für die Prozessketten I bis IV beschrieben und die unterschiedlichen Verfahrensansätze näher erläutert. Daten zu den betrachtenden P-Recyclinganlagen befinden sich im Anhang B des Berichts.

#### 3.1.1 Prozesskette I

Die Prozesskette I umfasst die Betrachtung von Phosphorrückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm bzw. Schlammwasser. Hierbei handelt es sich um Kristallisationsverfahren, Fällungsverfahren und Säureaufschlussverfahren. Unter Berücksichtigung der o.g. Auswahlkriterien wurden im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings die P-Rezyklate und Ausgangsstoffe folgender Verfahren ausgewählt:

- a) AirPrex®-Verfahren
- b) Stuttgarter Verfahren
- c) Mobile P-Rückgewinnung (MSE GmbH)
- d) P-RoC-Verfahren
- e) ExtraPhos®-Verfahren

Neben der unterschiedlichen Prozessführung variieren die Anlagen hinsichtlich ihres Entwicklungsmaßstabs. Während das AirPrex®-Verfahren auf einigen Kläranlagen in Deutschland bereits großtechnisch umgesetzt wurde, sind für das Stuttgarter, das P-RoC- und das ExtraPhos®-Verfahren erst Pilotanlagen in Betrieb gegangen.

Die großtechnische Realisierung der AirPrex®-Anlagen erfolgt durch die Firma CNP-Technology Water and Biosolids GmbH. Im Rahmen der Entwicklung der Probenahmestrategie wurde Kontakt mit dem Geschäftsführer von CNP aufgenommen. Erste von CNP zur Verfügung gestellte Struvit-Proben stammten aus dem Air-Prex®-Verfahren der Kläranlage in Amsterdam. Für die analytischen Arbeiten, vor dem Hintergrund der Pflicht zur Phosphorrückgewinnung im Rahmen der Klärschlammverordnung, wurden jedoch P-Rezyklate aus bereits realisierten Anlagen des Air-Prex®-Verfahrens in Deutschland untersucht. Aufgrund bestehender Kontakte des Auftragsnehmers zu dem Betreiber der Air-Prex®-Anlage in Waßmannsdorf wurden diese P-Rezyklate bevorzugt.

Seit 2011 ist das Stuttgarter-Verfahren auf der Kläranlage Raum Offenburg in Betrieb. Die wissenschaftliche Begleitung des Modellvorhabens erfolgt durch das Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart. Durch ISWA wurde eine Bereitstellung der P-Rezyklate sowie deren Ausgangsstoffstrom Faulschlamm bzw. Filtrat für das Arzneimittel-Monitoring zur Verfügung gestellt (Meyer 2015). Die MSE Mobile Schlammentwässerungs GmbH hat auf Basis des Stuttgarter Verfahrens eine mobile

Phosphorrückgewinnung entwickelt und mit einer mobilen Schlammmentwässerung kombiniert. Anfang 2016 wurde die Pilotanlage in Betrieb genommen (Turek 2016). Die Probenbereitstellung für das Arzneimittel-Monitoring erfolgte durch die MSE GmbH.

Als weiteres Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Schlammwasser kann das P-RoC-Verfahren in Betracht gezogen werden. Sowohl der Verfahrensentwickler als auch der Leiter des Amtes für Abwasserbeseitigung und Hochwasserschutz boten die Unterstützung während des Forschungsvorhabens an. Nach Aussagen des Amtes für Abwasserbeseitigung und Hochwasserschutz wird eine großtechnische Anlage des P-RoC Verfahrens auf der Kläranlage Neuburg geplant, sobald für das Rezyklat eine Zulassung als Dünger vorliegt (Leikam 2015). Die Pilotanlage auf der Kläranlage Neuburg wurde rückgebaut und befindet sich nun wieder beim Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Nach Kontaktaufnahme mit dem Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) vom KIT wurden Proben der verschiedenen phosphathaltigen Mineralphasen aus der dortigen Pilotanlage bereitgestellt (Ehbrecht 2015b). Für das Arzneimittel-Monitoring wurden Proben aus einer Pilotanlage, die von der Cirkel GmbH & Co. KG auf der Kläranlage in Neuburg errichtet und betrieben wurde, bereitgestellt.

Von der Chemischen Fabrik Budenheim KG sollten die zu untersuchenden P-Rezyklate aus dem Budenheimer ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren für das durchzuführende Arzneimittel-Monitoring zur Verfügung gestellt werden. Es war geplant die P-Rezyklate sowie deren Ausgangsstoff aus der Pilotanlage auf der Kläranlage Mainz-Mombach zu untersuchen. Allerdings konnten im Probenahmezeitraum noch keine Proben zur Verfügung gestellt werden. Jedoch wäre eine Untersuchung dieses Produktes von Interesse, da im Vergleich zum AirPrex<sup>®</sup>- und Stuttgarter-Verfahren kein MAP sondern CaP produziert wird.

Die einzelnen P-Rezyklate der zu betrachtenden Phosphorrückgewinnungsverfahren unterscheiden sich, ausgehend von der unterschiedlichen Prozessführung, hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung. Während beim AirPrex<sup>®</sup>-Verfahren Struvit in kristalliner Form zurückgewonnen wird, liegt das MAP aus dem Stuttgarter-Verfahren in pulverförmiger Form vor. Das Sekundärphosphat des P-RoC-Verfahrens setzt sich aus unterschiedlichen P-haltigen Mineralphasen (CaP und MAP) zusammen. Mit dem ExtraPhos<sup>®</sup>-Verfahren wird CaP gewonnen.

Nachfolgend findet eine Beschreibung der im Rahmen der Probennahmestrategie ausgewählten Phosphor-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlamm / Schlammwasser statt.

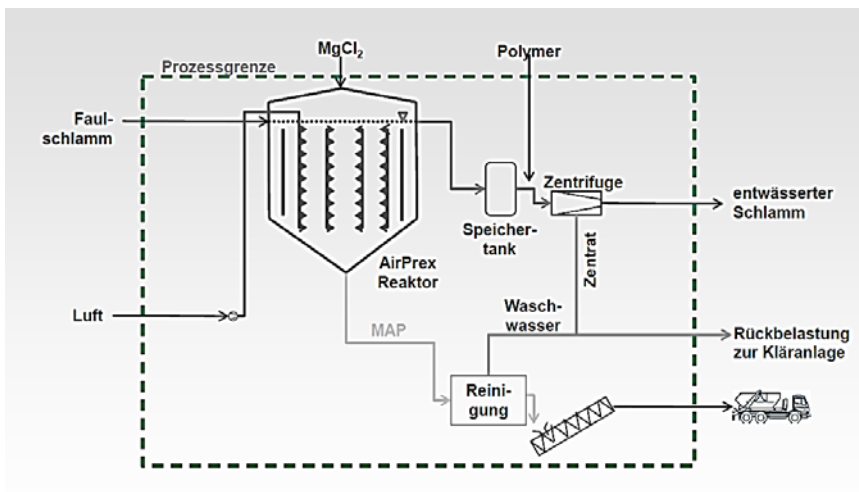
### **AirPrex<sup>®</sup>-Verfahren**

Das AirPrex<sup>®</sup>-Verfahren wurde von den Berliner Wasserbetrieben für Kläranlagen mit biologischer Phosphatelimination (Bio-P) entwickelt und patentiert. Der ursprüngliche Zweck des AirPrex<sup>®</sup>-Verfahrens, auch sog. Berliner-Verfahren, war die Vermeidung betriebstechnischer Probleme durch MAP-Inkrustationen in den Rohrleitungen (Bogner 2015).

Ausgefaulter Klärschlamm wird unmittelbar nach der Faulung dem MAP-Reaktor zugeführt und dort belüftet. Durch das Ausstrippen von CO<sub>2</sub> steigt der pH-Wert des Faulschlammes auf die erforderlichen Werte zwischen 7,8 und 8,2 an (Ewert 2014). Neben der Luft-Strippung erfolgt eine Zugabe von Magnesium-Fällsalzen, was zur Bildung und Ausfällung von MAP führt. Der Rückgewinnungsgrad des AirPrex<sup>®</sup>-Verfahrens in Waßmannsdorf liegt bezogen auf die Phosphorzulaufmenge zur Kläranlage bei ca. 11 % (Ewert 2014).

Das AirPrex<sup>®</sup>-Verfahren wurde seit der Inbetriebnahme mehrmals optimiert und wird bereits auf verschiedenen Kläranlagen in Europa im großtechnischen Maßstab erfolgreich betrieben. Seit 2008 ist in Berlin das Recycling von Phosphor aus kommunalen Abwässern zur industriellen Marktreife gelangt. Der produzierte mineralische Langzeitdünger auf der Kläranlage Waßmannsdorf wird als „Berliner Pflanze“ vermarktet. Das Produkt wird ständig nach den Richtlinien der Düngemittelverordnung überwacht (BWB 2015).

Abbildung 7: Verfahrensschema AirPrex®-Verfahren



Wagenbach 2014

### Stuttgarter Verfahren

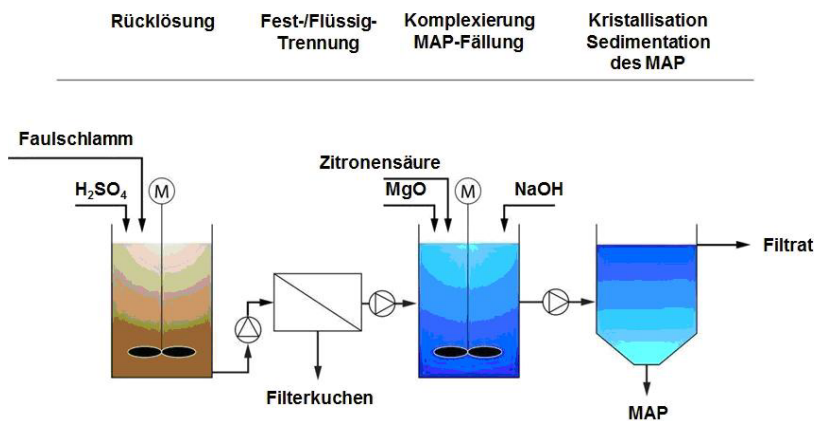
Das Stuttgarter Verfahren ist ein nasschemisches Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. Ausgangsstoff für diese Recyclingtechnologie ist ausgefauter Klärschlamm. Die darin enthaltenen Phosphate werden zunächst mit Schwefelsäure in einem separaten Chargenbehälter gelöst und schließlich abgetrennt. Das Faulschlammfiltrat aus der Kammerfilterpresse wird in einen zweiten Chargenbehälter zur MAP-Fällung überführt. Durch Zudosierung des Komplexbildners Natrium-Citrat wird verhindert, dass störende Metallionen die anschließende MAP-Fällung inhibieren. Nach Zugabe von Magnesiumoxid fällt Magnesiumammoniumphosphat aus und das Filtrat wird mit dem Fällprodukt in das Absetzbecken überführt. Nach der Sedimentation des MAP im Absetzbecken wird in einem weiteren Schritt das Fällungsprodukt entwässert und getrocknet.

Das aus dem Stuttgarter Verfahren gewonnene MAP hat eine vergleichbare Düngewirkung wie gebräuchlicher Handelsdünger. Die Schwermetallgehalte sind deutlich geringer als bei Rohphosphaten oder Tripelsuperphosphat (TSP) und hält sämtliche Grenzwerte nach Düngemittelverordnung ein. Rückgewinnungsgrad liegt bezogen auf die Phosphorkonzentration im Ausgangsstoff Faulschlamm bei ca. 48 %.

Das Verfahren wurde in den Jahren 2003 und 2004 durch das Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA) der Universität Stuttgart in Zusammenarbeit mit der ia-Ingenieurberatung GmbH entwickelt und im Labormaßstab erprobt (iswa 2015). Ausgehend von den Laborversuchen wurde eine halbtechnische Anlage mit ca. 1 m<sup>3</sup> Reaktolvolumen betrieben.

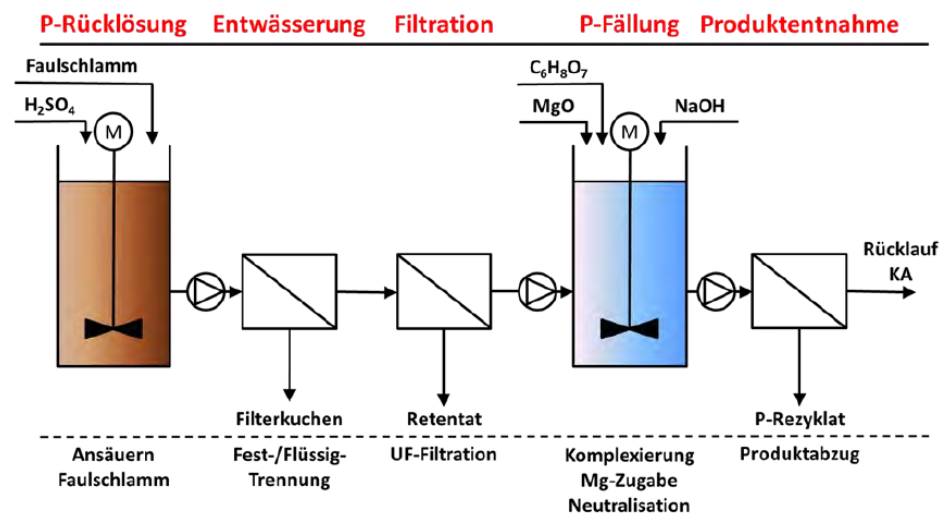
Die gewonnenen Erfahrungen aus dem Betrieb der halbtechnischen Anlage führten schließlich zur Installation der Pilotanlage des Stuttgarter Verfahrens auf der Verbandskläranlage des Abwasserzweckverbands Raum Offenburg, die seit 2011 in Betrieb ist. Mit dieser Pilotanlage ist eine Teilstrombehandlung von 5 bis 10 % des anfallenden Klärschlammes möglich (Steinmetz 2014). Das Verfahren wurde zur Verbesserung der Produktqualität weiterentwickelt. Ziel war es die Reinheit des MAP zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird das Stuttgarter Verfahren seit April 2016 mit einer Ultrafiltration zwischen Schlammmentwässerung und Fällungsreaktor betrieben. Der Produktabzug erfolgt nun auch nicht mehr über einen Sedimentationsbehälter, sondern durch Filterkörbe (vgl. Abbildung 9) (Mohn et al. 2017).

Abbildung 8: Verfahrensschema Stuttgarter Verfahren



ISWA 2015

Abbildung 9: Verfahrensschema erweitertes Stuttgarter Verfahren



Mohn 2017

### Mobile P-Rückgewinnung (MSE GmbH)

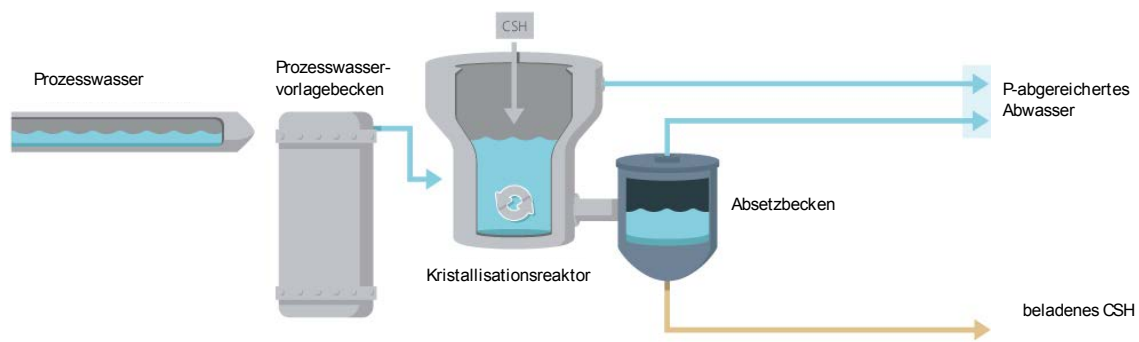
Vom Grundprinzip entspricht die mobile Anlage der MSE GmbH dem erweiterten Stuttgarter Verfahren (vgl. Abbildung 9). Für die mobile Anwendung wurde die Verfahrenstechnik jedoch optimiert und kompakt ausgeführt (Turek 2016).

### P-RoC -Verfahren

Mit dem vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelten Verfahren P-RoC (Phosphorus Recovery from waste and process water by Crystallisation) kann das in der Abwasserphase gelöste Phosphat mittels Kristallisation an Calcium-Silicat-Hydrat-Phasen (CSH) als phosphathaltiges Produkt zurückgewonnen werden. Das P-RoC-Verfahren eignet sich für die Behandlung von phosphatreichen Teilströmen kommunaler Kläranlagen.

Das Prozesswasser aus einer Bio-P-Anlage (z. B. Schlammwasser aus der Filtration) wird aus einem Vorlagebecken in den als Rührreaktor ausgelegten Kristallisationsreaktor zugeführt. CSH-Impfkristalle werden dort dem Abwasser zugegeben (Abbildung 10). Durch Anpassen des pH-Werts mittels Kalkmilch oder Natronlauge wird das Reaktionsgleichgewicht verschoben und die Ausfällung von Calciumphosphat (CAP) schließlich begünstigt (Ehbrecht et al. 2012). Nach einer Verweilzeit von 0,5 bis 2 Stunden erfolgt die Abtrennung des mit Phosphor beladenen CSH (Seiler 2014). Entsprechend der Zusammensetzung der zu behandelnden Prozesswässer entstehen verschiedene phosphathaltige Mineralphasen in unterschiedlichen Anteilen (Ehbrecht 2015a). Das generierte Sekundärphosphat ist MAP-haltig, kann jedoch auch Calciumphosphat-Phasen (CaP) enthalten. Bei calciumhaltigen Abwässern können als Ergebnis dieses Kristallisationsprozesses Calciumphosphat-Kristalle mit einem dem Rohphosphat entsprechendem  $P_2O_5$ -Gehalt von bis zu 30 % generiert werden (Bach 2015.).

Abbildung 10: Schematische Darstellung des P-RoC-Verfahrens (nach Schuhmann 2015)



nach Schuhmann 2015

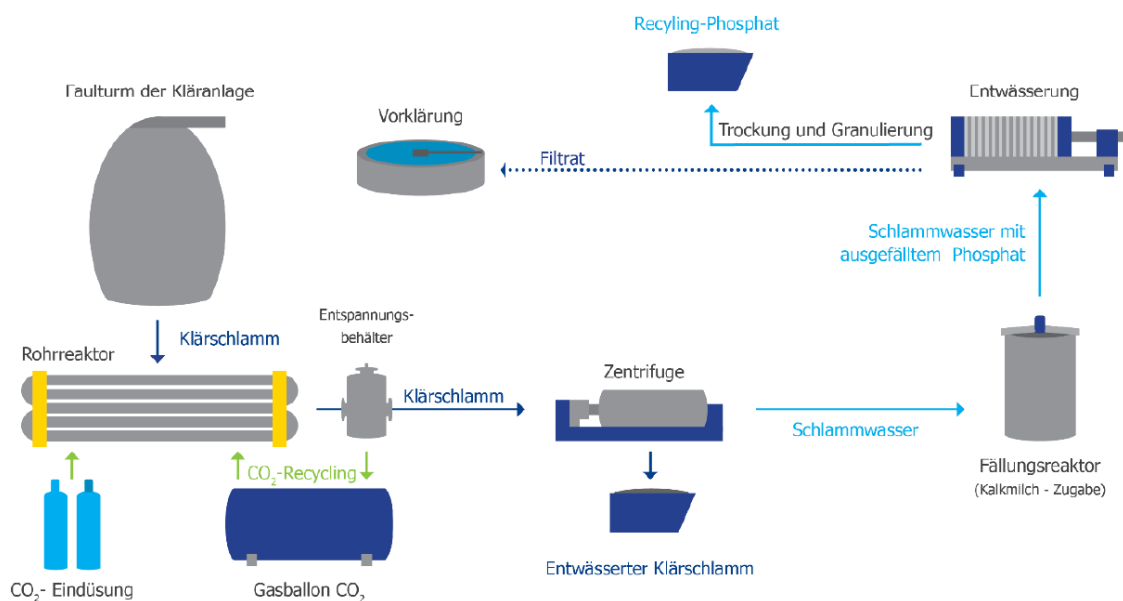
Die Schwermetallgehalte des P-Rezyklats aus dem P-RoC Verfahren liegen nach Aussagen des Technologieentwicklers unterhalb der relevanten Grenzwerte und Richtwerte der Düngemittelverordnung (DüMV). Das mit Phosphor beladene CSH kann als Rohstoff der Düngemittelindustrie zugeführt oder direkt als Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden. Das P-RoC-Verfahren wurde bis hin zu einer Pilotanlage im Batchbetrieb entwickelt und erfolgreich auf der kommunalen Kläranlage in Neuburg an der Donau erprobt.

### ExtraPhos®-Verfahren

Das von der Chemischen Fabrik Budenheim KG entwickelte ExtraPhos®-Verfahren zählt zu den nasschemischen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Faulschlamm. Bei diesem Verfahren wird Phosphat aus Faulschlamm mittels Kohlensäure in einem Druckreaktor gelöst. Das Lösen der Phosphate erfolgt ausschließlich durch die Zugabe von Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) unter Druck (Deutsches Patent 2010). Die entstehende Kohlensäure verringert den pH-Wert und führt somit zu einer Rücklösung des Phosphats (Abbildung 11).



Abbildung 11: Verfahrensschema ExtraPhos®-Verfahren



Opitz 2017

Im Gegensatz zu anderen nasschemischen Phosphorrückgewinnungsverfahren dient als Extraktionsmittel lediglich Kohlensäure. Es ist kein weiterer Einsatz von Chemikalien wie Zitronen- oder Schwefelsäure notwendig. Im Anschluss erfolgt eine Abtrennung der phosphatreichen Flüssigphase vom Klärschlamm und wird einem separaten Reaktor zur Phosphatfällung zugeführt. Der in der Flüssigphase gelöste Phosphor wird als pulverförmiges Dicalciumphosphat (DCP) unter Zugabe geringer Mengen an Kalkmilch ausgefällt. Aufgrund des sauren Aufschlusses bei einem pH-Wert von ca. 5 gehen kaum Schwermetalle in Lösung. Dadurch wird sichergestellt, dass die Schwermetallgehalte die Grenzwerte nach DüMV deutlich unterschreiten (Höhne 2014). Bis zu 50 % der Phosphate aus dem Klärschlamm können durch das ExtraPhos®-Verfahren zurückgewonnen werden (Stössel 2013).

Der ExtraPhos®-Prozess wurde durch die Chemische Fabrik Budenheim KG im Labormaßstab in einem Zeitraum von 2012 bis 2014 erprobt. Anschließend wurde eine Pilotanlage mit einem Volumen von 1m<sup>3</sup> auf der Kläranlage Main-Mombach installiert und 2017 in Betrieb genommen.

### 3.1.2 Prozesskette II

Als repräsentatives Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche mittels nasschemischen Aufschlusses sollte aufgrund der geplanten Umsetzung des PASCH-Verfahrens in Straubing eine Untersuchung der P-Rezyklate aus dieser Recyclingtechnologie stattfinden. In Folge technischer als auch wirtschaftlicher Probleme wird die Implementierung einer Pilotanlage auf der Kläranlage Straubing nicht weiterverfolgt. Nach Recherchen und Rückfragen bei dem Verfahrensentwickler sind derzeit keine Umsetzungen des PASCH-Verfahrens zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche in Deutschland in nächster Zeit geplant. Proben aus bekannten Laboranlagen stehen für das Arzneimittel-Monitoring nicht mehr in ausreichenden Mengen zur Verfügung. Eine Auflistung weiterer geplanter sowie bereits auch realisierter nasschemischer Phosphorrückgewinnungsverfahren ist Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Standorte von nasschemischen P-Rückgewinnungsverfahren aus Klärschlammasche (Remy 2013, Kabbe 2015, Batchgeo 2015)

| Prozess                          | Land, Ort                      | Maßstab                | Produkt                        |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| TetraPhos®                       | Deutschland, Hamburg           | Pilotanlage in Betrieb | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| EcoPhos                          | Frankreich, Dunkerque          | Großtechnik in Planung | DCP                            |
| EcoPhos                          | Bulgarien, Varna               | Demoanlage in Planung  | DCP                            |
| LeachPhos                        | Schweiz, Bern                  | Pilotmaßstab           | CaP, Struvit                   |
| Kommerzielle<br>Düngerproduktion | Niederlande, Amsterdam         | in Planung             | P-Dünger                       |
| Kommerzielle<br>Düngerproduktion | Deutschland, Ludwigsha-<br>fen | in Planung             | P-Dünger                       |

ICL Fertilizers Europe hat in einer Pilotanlage in Amsterdam den Einsatz unterschiedlicher Sekundärphosphate als Rohstoff für die Düngemittelproduktion getestet. Neben der Verwendung von Struvit wurden auch P-haltige Aschen aus der Monoverbrennung getestet, die relativ schwierig aufgrund erheblicher Anteile an Aluminium- bzw. Eisenoxid zu verarbeiten sind. Als Rohstoff für die Düngemittelindustrie sind sie deshalb wenig geeignet. Eine Betrachtung der Endprodukte aus der Mitverarbeitung von Klärschlammaschen in herkömmlichen Düngemittelproduktionsprozessen wird daher nicht erfolgen.

Bei dem REMONDIS TetraPhos®-Verfahren wird der in der Klärschlammasche vorhandene Phosphor als Phosphorsäure ausgeschleust und zu konzentrierter Phosphorsäure weiterverarbeitet. Phosphorsäure ist ein hochwertiger Grundstoff zur Herstellung unterschiedlicher Phosphorprodukte, beispielsweise Dünge- und Futtermittel. Die tatsächliche Verwendung der rückgewonnenen Phosphorsäure aus Klärschlamm in der Düngemittelindustrie zur Herstellung von Mineraldüngern ist noch ungewiss. Der direkte Einsatz von Phosphorsäure für die Düngung landwirtschaftlicher Flächen ist nicht geeignet. Eine Betrachtung der Phosphorsäure aus dem REMONDIS TetraPhos®-Verfahren wurde somit vorerst ausgeschlossen.

Ein weiteres vielversprechendes Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Klärschlammasche ist das seit einigen Jahren stetig weiterentwickelte AshDec-Verfahren. Diese P-Recyclingtechnologie wurde bereits im Technikums- bzw. Pilotmaßstab erprobt und zählt zu den am weitesten entwickelten Technologien der thermo-chemischen Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen. Somit werden für das Arzneimittel-Monitoring P-Rezyklate aus dem AshDec-Verfahren ausgewählt. Die Outotec GmbH hat für erste Voruntersuchungen P-Rezyklate aus der Kampagne bei IBUtec, die im Rahmen des P-Rex-Vorhabens gefahren wurde, geliefert. Der dort gasbeheizte Drehrohrofen hat einen Klärschlammaschedurchsatz von rund 30 kg/h. Für das Arzneimittel-Monitoring können weitere Glühphosphate aus der o.g. P-Rex-Kampagne bereitgestellt werden. (Hermann 2015a).

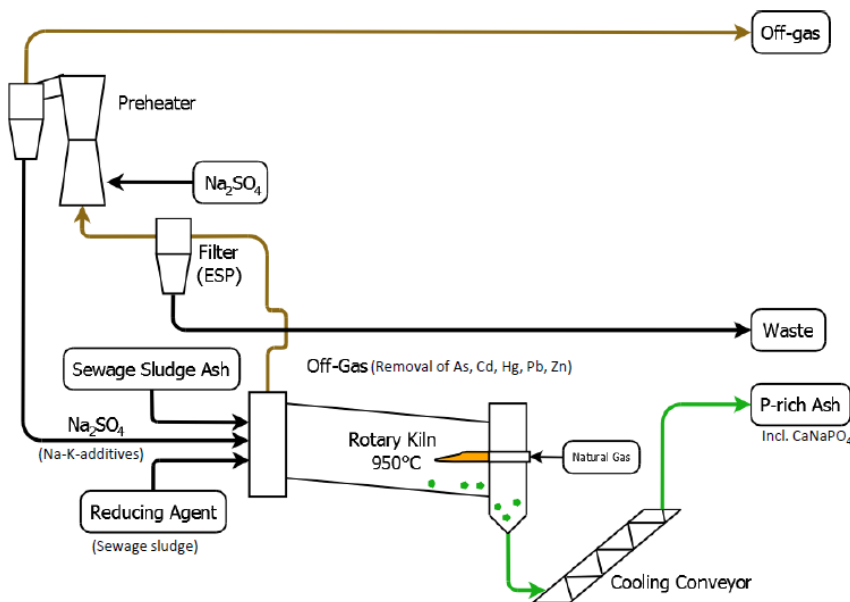
## AshDec-Verfahren

Beim AshDec-Verfahren handelt es sich um ein thermisches Phosphorrückgewinnungsverfahren. Als Einsatzstoff dient Klärschlammasche aus Monoverbrennungsanlagen. Im Jahr 2003 wurde von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ein Verfahren zur thermo-chemischen Behandlung von Klärschlammaschen vorgestellt (Adam et al. 2013). In Zusammenarbeit mit der Azide Umwelt AG aus Österreich sowie weiteren Partnern wurde das Verfahren im Rahmen des EU FP6 Projekts SUSAN (Sustainable and Safe Re-Use of Municipal Sewage Sludge for Nutrient Recovery) weiterentwickelt und optimiert. Die Aktivitäten der AshDec Umwelt AG wurden anschließend von der Outotec GmbH weitergeführt (Steinmetz et al. 2014).

Bei dem AshDec-Verfahren wird Klärschlammasche zunächst mit alkalischen Additiven, in diesem Fall Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) vermischt und pelletiert. Anschließend werden die Pellets in einem Drehrohrofen bei 850 °C bis 1000 °C behandelt (Abbildung 12). Die in der Klärschlammasche enthaltenen Schwermetalle, insbesondere Cadmium, Arsen und Blei reagieren bei diesen Temperaturen im Drehrohrofen mit den Additiven und werden über die Gasphase ausgetragen. Das Abgas wird über eine nachgeschaltete Abgasreinigung behandelt. Somit stellt das AshDec-Verfahren eine weitestgehende Entfrachtung der Asche von Schwermetallen sicher (Hermann 2015b).

Die produzierte schwermetallfreie Asche kann anschließend direkt als Phosphatdünger in der Landwirtschaft verwendet werden. Bei Bedarf ist eine separate Zugabe weiterer Nährstoffe, wie Stickstoff oder Kalium möglich (BAFU 2009). Das P-Rückgewinnungspotenzial bezogen auf den Kläranlagenzulauf beträgt beim AshDec-Verfahren ca. 90 %. Mögliche Restgehalte an organischen Schadstoffen in der Klärschlammasche werden infolge der sehr hohen Temperaturen zerstört. In Leoben wurde bereits eine vollständig automatisierte Pilotanlage mit einem Durchsatz von 7 Mg Klärschlammasche pro Tag kontinuierlich betrieben (Hermann 2015c).

Abbildung 12: Verfahrensschema AshDec-Verfahren



Herzel 2015

### 3.1.3 Prozesskette III

Bei der Prozesskette III werden die P-haltigen Schlacken des Mephrec-Verfahrens für das Arzneimittel-Monitoring ausgewählt. Bei einem Klärschlammmitverbrennungsverbot ab einem P-Grenzwert von 20 g P/ kg TS kann die thermische Verwertung der Klärschlämme im Mephrec-Verfahren einen wichtigen Beitrag zum Phosphorrecycling leisten. Das schmelzmetallurgische Verfahren kombiniert die Nutzung des Energiepotentials von Klärschlamm mit der Rückgewinnung von Phosphor.

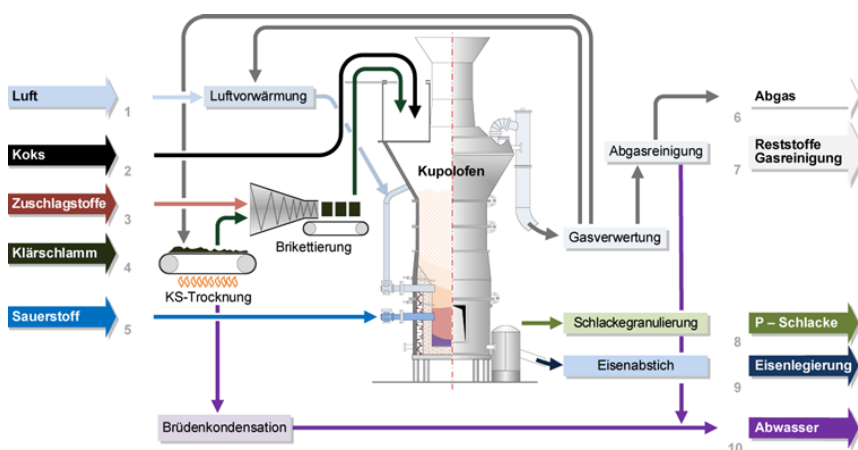
Zu Beginn des Projektes wurden Proben P-haltiger Schlacke aus dem Mephrec-Verfahren der Technikumsanlage der TU Bergakademie Freiberg von der Fa. ingitec® Engineering GmbH zur Anpassung der Analysemethoden zur Verfügung gestellt. Im Rahmen des Projekts war geplant, Proben aus der Pilotanlage auf der Kläranlage in Nürnberg einzubeziehen. Diese wurde im Rahmen des BMBF-Vorhabens „KRN-Mephrec - Klärschlamm zu Energie, Dünger und Eisen mit metallurgischem Phosphorrecycling in einem Verfahrensschritt“, welches parallel zum Arzneimittel-Monitoring lief, errichtet und in Betrieb genommen. Im Probenahmezeitraum konnten jedoch noch keine verwertbaren Proben an P-haltiger Schlacke zur Verfügung gestellt werden. Nachfolgend wird das Mephrec-Verfahren jedoch als einziger Vertreter der Prozesskette III der Vollständigkeit halber kurz dargestellt.

#### Mephrec-Verfahren

Hierbei handelt es sich um ein metallurgisches Verfahren, bei dem eine Sauerstoff-Schmelz-Vergasung von Klärschlamm oder Klärschlammmasche durchgeführt wird. Es ist somit kein klassisches Phosphorrückgewinnungsverfahren, sondern eine energetische Verwertung von Klärschlamm bei gleichzeitiger Rückgewinnung eines nährstoffreichen und schwermetallarmen Sekundärphosphats.

Der getrocknete Klärschlamm wird zunächst brikettiert und anschließend unter Zugabe von Koks und Sauerstoff bei Temperaturen von bis zu 2.000 °C in einem Schmelzofen vergast (Abbildung 13). Schwermetalle mit einem hohen Schmelzpunkt wie Nickel, Chrom oder Kupfer legieren sich in einer Metallschmelze, die sich aufgrund der höheren Dichte unterhalb der flüssigen P-reichen Schlacke im Ofen sammelt und getrennt erfasst werden kann. Metalle mit einem niedrigen Schmelzpunkt, beispielsweise Quecksilber und Zink verdampfen und werden in einer nachgeschalteten Gasreinigung abgeschieden. Die flüssige phosphatreiche Schlacke wird bei 1.450 °C, von den Schwermetallen getrennt abgestochen und kann nach einer mechanischen Aufbereitung direkt als Phosphordünger eingesetzt werden (Ingitec 2009). Bei Temperaturen von bis zu 2.000 °C werden alle organischen Schadstoffe unter reduzierender Atmosphäre zuverlässig zerstört (Hagspiel 2015).

Abbildung 13: Verfahrensschema Mephrec-Prozess



### 3.1.4 Prozesskette IV

Im Rahmen des Arzneimittel-Monitorings wurden die P-Rezyklate und Ausgangsstoffe folgender Karbonisierungsverfahren näher betrachtet:

- a) PYREG-Verfahren
- b) Thermo-katalytisches Reforming (TCR®)
- c) AVA cleanphos

Karbonisierungsverfahren sind in Deutschland aktuell nur wenig verbreitet. Durch die Beabsichtigung der Bundesregierung, aus der stofflichen Verwertung von Klärschlamm auszusteigen, können diese innovativen Technologien zukünftig an Bedeutung gewinnen. Die Verfahren zur Karbonisierung stellen eine vielversprechende Alternative zu den herkömmlichen Entsorgungswegen in Mono- und Mitverbrennungsanlagen dar. Das PYREG-Verfahren, die TCR®-Technologie sowie die Hydrothermale Karbonisierung der Fa. AVA-CO2 ermöglichen neben der Verwertung von Klärschlämmen auch die Rückgewinnung von Nährstoffen in Form von Karbonisaten.

Bei der PYREG-Anlage auf der Kläranlage Linz-Unkel liegt zukünftig der Fokus auf der Produktion von phosphorhaltigen Aschen als Rohstoff für die Düngemittelindustrie (Friedrich 2015). Bei dem Arzneimittel-Monitoring von P-Rezyklaten aus Karbonisierungsanlagen wurden als Endprodukt jedoch die Karbonisate analysiert.

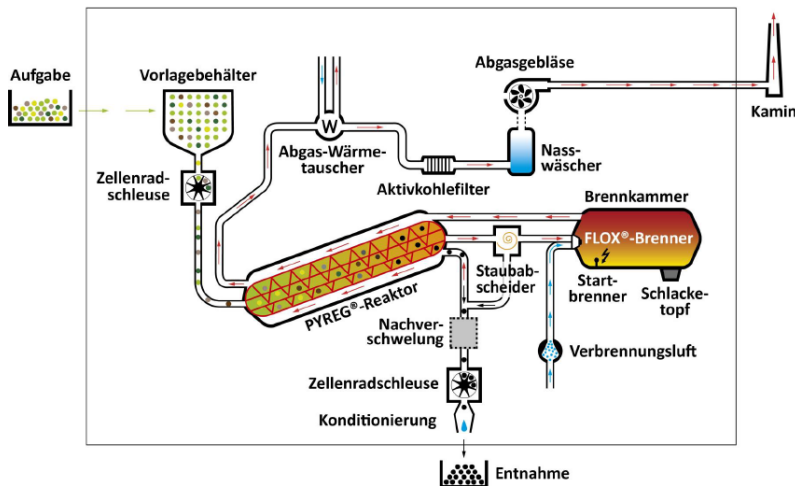
Aufgrund des wachsenden Interesses an der thermischen Verwertung von Klärschlamm gewinnen die thermo-chemischen Verfahren zur Erzeugung von Karbonisaten erneut große Aufmerksamkeit. Somit wird neben der von PYREG entwickelten Technologie als weiteres Karbonisierungsverfahren der von Fraunhofer UMSICHT entwickelte TCR®-Prozess ausgewählt, der bereits in einer Forschungs- und Pilotanlage umgesetzt wurde.

Als Verfahren zur Hydrothermalen Karbonisierung von Klärschlamm wird die AVA-CO2 Technologie betrachtet. Das Biotechnologie-Unternehmen AVA-CO2 ist führend beim Einsatz der hydrothermalen Karbonisierung zur Verwertung von Klärschlämmen (AVA-CO2 2015). Es wurden HTC-Kohlen vor der Phosphorrückgewinnung mittels AVA cleanphos sowie deren Ausgangsstoff Klärschlamm durch den Verfahrensentwickler zur Verfügung gestellt (Anderer 2015).

## PYREG-Verfahren

Beim PYREG-Verfahren werden die chemischen Verbindungen des Klärschlammes im Pyrolysereaktor bei Temperaturen von bis zu 650 °C thermisch aufgespalten. Die Biomasse wird dabei verschwelt und zu Karbonisaten umgesetzt. Das dabei entstehende Pyrolysegas wird mit flammloser Oxidation im FLOX-Brenner bei geringen Emissionen vollständig verbrannt (Abbildung 14).

Abbildung 14: Verfahrensschema PYREG-Verfahren



Pyreg 2015

Das PYREG-Verfahren wurde von der PYREG GmbH speziell für den dezentralen Einsatz in der Klärschlammbehandlung für kleinere Kläranlagen (10.000 – 50.000 EW) weiterentwickelt (Höhne 2014). Das patentierte Verfahren wurde bereits in einem Pilotprojekt mit Klärschlamm getestet (Holweg 2010). Im September 2015 ist der Betrieb einer großtechnischen Anlage auf der Kläranlage Linz-Unkel gestartet (PYREG 2015a). Der PYREG-Prozess auf der Kläranlage Linz-Unkel arbeitet nach dem Prinzip der gestuften Verbrennung. Hierbei wird als Ausgangsstoff ausgefault und getrockneter Klärschlamm verwendet. Der getrocknete Klärschlamm wird im PYREG-Reaktor zunächst erhitzt und dabei jedoch nicht komplett verbrannt, sondern zunächst entgast und in einer nachgeschalteten Nachverschmelzung anschließend verascht (PYREG 2015b). Als Endprodukt entsteht hier eine hygienisierte sowie phosphorhaltige Asche. Diese P-haltigen Aschen sollen zukünftig als Rohstoff in der Düngemittelindustrie weiterverarbeitet werden.



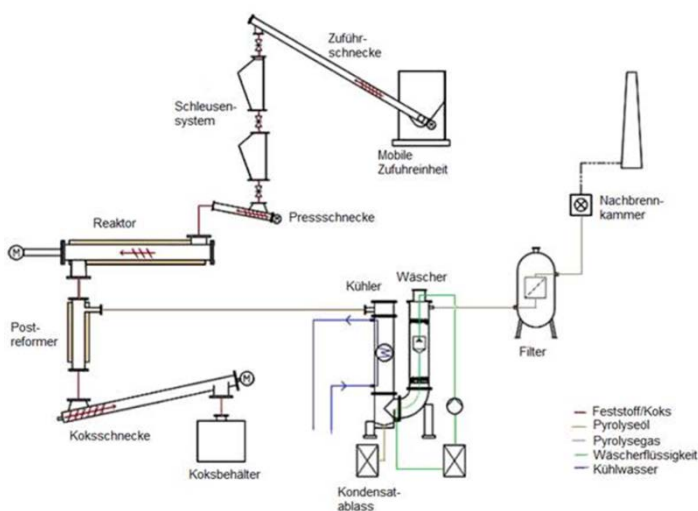
## TCR® - Thermo-katalytisches Reforming

Das thermo-katalytische Reforming (TCR®) stellt eine Weiterentwicklung der Pyrolyse dar und ist, genau wie diese, ein thermo-chemisches Verfahren, in dem Biomasse und Klärschlamm unter Sauerstoffausschluss ohne vollständige Oxidation zersetzt wird. Die TCR®-Technologie wurde von Fraunhofer UMSICHT am Institutsteil in Sulzbach-Rosenberg entwickelt.

Beim TCR®-Verfahren handelt es sich um einen zweistufigen Prozess, bei dem ein Einsatzstoff bei 400-500 °C pyrolysiert und anschließend bei 700 °C reformiert wird. Es werden hierbei gasförmige, flüssige und feste Produktströme gebildet (Abbildung 15). Die erzeugten Gase und Dämpfe werden durch einen Post-Reformer geleitet und anschließend in den Kühlern in Gas und Kondensat aufgetrennt. Im Anschluss an die Pyrolyse verbleibt der Feststoffrückstand im Post-Reformer und wird kontinuierlich in einen Sammelbehälter gefördert. Der Feststoff besteht hauptsächlich aus Kohlenstoff, enthält aber annähernd die gesamten Mineralstoffe der Ausgangsbiomasse. So werden Natrium, Kalium, sowie die Spurenelemente und auch Phosphor zu ca. 100 % in der karbonisierten Feststofffraktion (Karbonisat) wiedergefunden. Anschließend kann beispielsweise eine Vergasung bzw. Verbrennung den Kohlenstoffanteil im Karbonisat reduzieren und somit die Mineralien konzentrieren. Aus dem verbleibenden Rückstand können nun spezifische Mineralien wie Natrium, Kalium oder Phosphor isoliert werden.

In der Schweiz wurde auf dem Gelände des Abwasserverbandes Altenrhein eine Forschungsanlage des TCR®-Verfahrens in Betrieb genommen. Das Verfahren dient zur thermo-katalytischen Zersetzung von Klärschlamm. Dabei wird ein Karbonisat erzeugt, aus der Phosphat zurückgewonnen werden kann. Betreiber der Anlage ist die FH Nordwestschweiz. Bei Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg wird derzeit eine Pilotanlage mit einer kontinuierlichen Einsatzstoffkapazität von ca. 30 kg/h betrieben. Weiterhin wird eine Anlage mit einer Kapazität von 300 kg/h bei Fraunhofer UMSICHT in Betrieb genommen und im Frühjahr 2018 an ihren Bestimmungsort zum Zweckverband thermische Klärschlammverwertung Schwandorf gebracht.

Abbildung 15: Verfahrensschema TCR®-Technologie

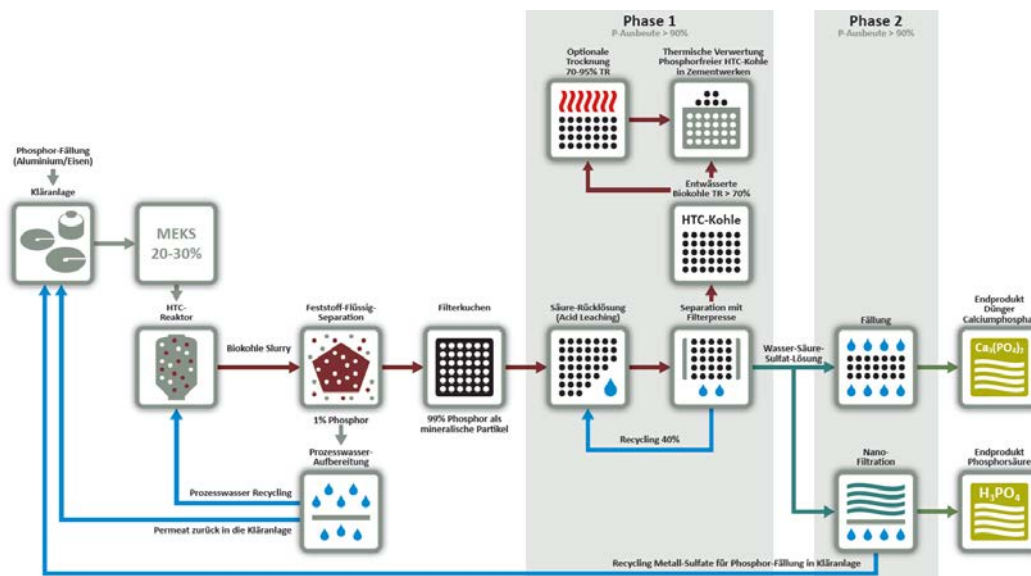


## AVA cleanphos

Bei der AVA-CO<sub>2</sub>-Technologie zur Hydrothermalen Karbonisierung wird im Batch-Prozess unter erhöhter Temperatur (ca. 210 °C) und unter Druck (ca. 22 bar) entwässertes Klärschlamm zu HTC-Kohle umgewandelt. Der Kohlenstoff- sowie Nährstoffgehalt der dabei entstehenden Flüssigphase wird mittels Nanofiltration vom Prozesswasser abgeschieden und dem HTC-Prozess zur Steigerung der Kohlenstoffeffizienz sowie zur Vermeidung von Phosphorverlusten erneut zugeführt.

Mit AVA cleanphos hat AVA-CO<sub>2</sub> auf Basis der hydrothermalen Karbonisierung einen Prozess entwickelt um aus der HTC-Kohle eine Phosphorrückgewinnung zu ermöglichen (Abbildung 16). Der Phosphor-Rückgewinnungsprozess erfolgt mittels saurem Leaching bei einem pH-Wert von 1,5 mit anschließender Nanofiltration zur Produktion von Phosphorsäure und Calciumphosphat (Fux 2015). Die phosphorfreie HTC-Kohle wird mechanisch entwässert und anschließend in die Zementindustrie abgegeben.

Abbildung 16: Verfahrensschema AVA cleanphos



AVA-CO<sub>2</sub> 2015

Die AVA-CO<sub>2</sub> Forschung GmbH hat das AVA cleanphos Verfahren im Jahr 2014 zum Patent angemeldet. Mittlerweile wurde die Technologie an die International Power Invest AG (IPI) verkauft und der Standort von Karlsruhe nach Relzow in Mecklenburg-Vorpommern verlagert (EUWID 2017b).

### 3.2 Etablierung der Analytikmethoden / Methodenbeschreibung

Durch die von Fraunhofer UMSICHT durchgeführte Vorplanung und Identifikation der verschiedenen Prozessketten des Phosphorrecyclings standen bereits vor der eigentlichen Beprobung durch akkreditierte Probenehmer der WESSLING GmbH Realproben nahezu aller zu untersuchenden Verfahren zu Testzwecken zur Verfügung.

Für alle elf Substanzen des abgestimmten Projektumfangs wurden Referenzsubstanzen herangezogen. Die quantitative Bestimmung erfolgte nach der Methode der internen Standardisierung, bei der für jede Substanz ein deuterierter bzw.  $^{13}\text{C}$ -markierter interner Standard eingesetzt wird (Tabelle 9). Alle durch WESSLING GmbH entnommenen Feststoffproben wurden gefrier- oder luftgetrocknet und anschließend mit einer Mörsermühle zerkleinert. Als problematisch erwiesen sich in einigen Proben hohe matrixbedingte Gehalte an lipophilen Stoffen oder anderen fetthaltigen Substanzen, die ein Mahlen und Sieben nur auf maximal  $250\mu\text{m}$  Korngröße zuließen. Um eine möglichst einheitliche Probenvorbereitungsmethodik zu gewährleisten, wurden alle weiteren Proben (ohne größere Matrixbelastung) auch auf diese Korngröße gemahlen.

Abbildung 17: Schematische Methodenbeschreibung der Arzneimittelanalytik

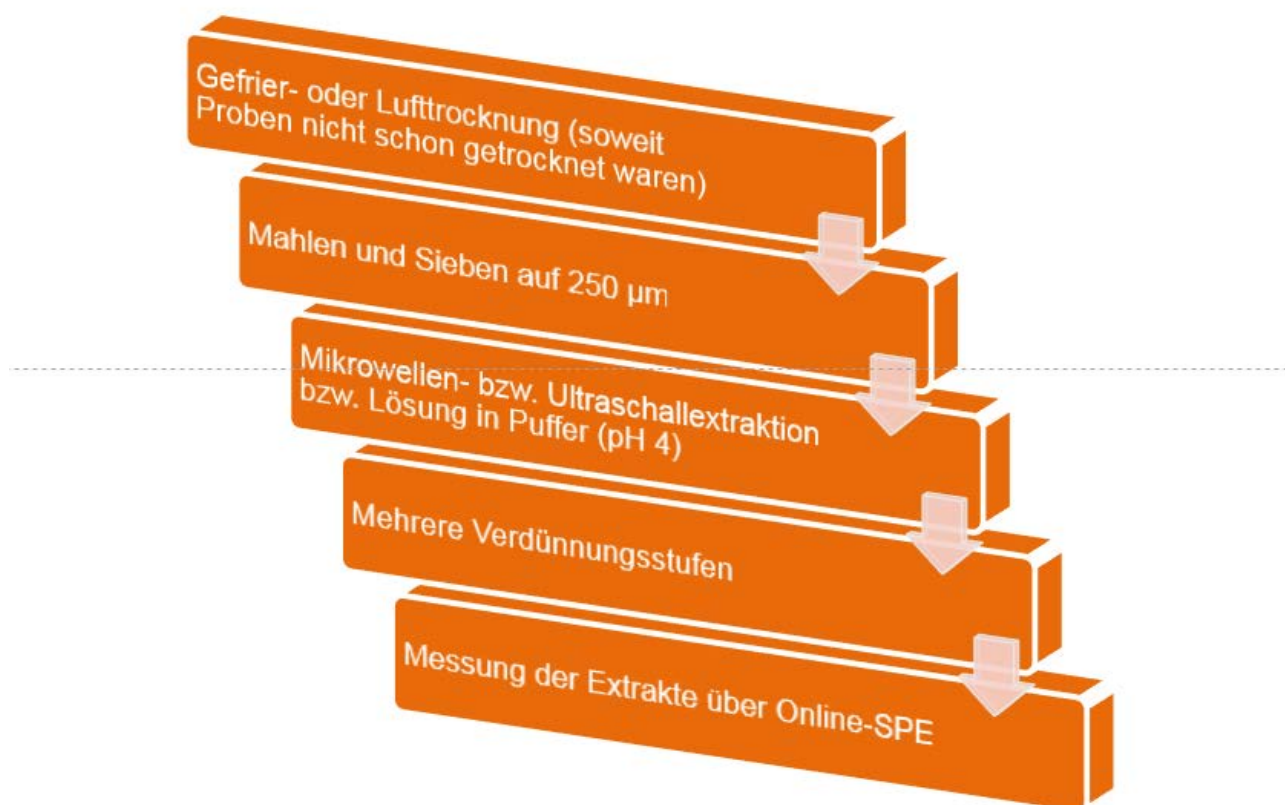


Tabelle 9: Übersicht der verwendeten analytischen Standards

| Substanz (Standard)                                           | Lieferant        | CAS-Nr.      | Lösungsmittel |
|---------------------------------------------------------------|------------------|--------------|---------------|
| Ciprofloxacin-d8 hydrochloride hydrate                        | Dr. Ehrenstorfer | 1216659-54-9 | Feststoff     |
| Levofloxacin-d8                                               | Campro           | 1217716-71-6 | Acetonitril   |
| Clarithromycin Impurity R                                     | USP              | 992-62-1     | Feststoff     |
| Carbamazepine-13C6                                            | Sigma-Aldrich    | -            | Methanol      |
| 17-a-Ethynylestradiol-2,4,16,16-d4                            | CDN Isotopes     | 350820-06-3  | Acetonitril   |
| Diclofenac-(acetophenyl ring-13C6)<br>sodium salt 4.5-hydrate | Sigma-Aldrich    | 1261393-73-0 | Methanol      |
| Cefuroxime-d3                                                 | Campro           | 1803240-98-3 | Acetonitril   |
| Sulfamethoxazol-d4                                            | Campro           | 1020719-86-1 | Acetonitril   |
| 17b-Estradiol-D5                                              | Sigma-Aldrich    | 221093-45-4  | Acetonitril   |
| 2H7-Metoprolol hydrochloride                                  | Campro           | 1219798-61-4 | Acetonitril   |
| Bezafibrate-d4                                                | Campro           | 1189452-53-6 | Acetonitril   |

Nach dieser für alle Proben analogen Probenvorbehandlung erfolgten drei verschiedene Extraktionsverfahren.

#### 1. Extraktionsverfahren

Parameter: Ciprofloxacin, Levofloxacin, Carbamazepin, Dicofenac, Sulfamethoxazol, Metoprolol und Bezafibrat

Es wurden 0,2 g des vorbereiteten Klärschlammes bzw. 0,2 g und 1g Rezyklat in ein Einweg Mikrowellenextraktionsgefäß aus Glas eingewogen. Die Feststoffe wurden mit 20 ml Extraktionslösung (Puffer McIlvaine, pH4 und Methanol, Verhältnis 7:3) versetzt und gemischt.

Die Extraktion erfolgte in der Mikrowelle (MASE – Abbildung 17) in drei Stufen:

- aufheizen innerhalb von 5 Minuten auf 70°C, 1 Minute halten
- aufheizen innerhalb von 5 Minuten auf 90°C, 1 Minute halten

aufheizen innerhalb von 5 Minuten auf 110°C, 10 Minuten halten

Abbildung 18: Mikrowellenextraktion



## 2. Extraktionsverfahren

Parameter: 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol und 17- $\beta$ -Estradiol

Es wurde 1 g vorbereitete Probe in ein Einweg Mikrowellenextraktionsgefäß aus Glas eingewogen. Die Feststoffe wurden mit 20 ml Methanol versetzt und gemischt. (Tadeo et al. 2012)

Die Extraktion erfolgte wie bei Verfahren 1 in der Mikrowelle (MASE).

## 3. Extraktionsverfahren

Parameter: Clarithromycin und Cefuroxim

Es wurden 0,2 g und 1g vorbereitete Probe in ein 20 ml Vial aus Glas eingewogen. Die Feststoffe wurden mit 20 ml Extraktionslösung (Puffer McIlvaine, pH4 und Methanol, Verhältnis 1:1) versetzt und gemischt. Die Proben wurden eine Stunde im Ultraschallbad (USE) bei Raumtemperatur extrahiert. Anschließend wurden alle erstellten Extrakte zentrifugiert. Aus den zentrifugierten Extrakten wurden folgende Verdünnungsstufen in Wasser erstellt und mit markierten Standards versetzt:

Klärschlämme: 1:5000, 1:500, 1:50 und 1:5

Rezyklate: 1:500, 1:50 und 1:5

Die flüssigen Proben werden je nach Matrix zwischen 1:5 bis 1:5000 in Wasser verdünnt. Die Messung erfolgte mit einem Tandem-Quadrupol-Massenspektrometer und online Festphasenextraktion (SPE) in zwei Methoden.

### 1. Methode

Für die Proben nach Extraktionsverfahren 1 und 3.

250  $\mu$ l der verdünnten Extrakte wurden online an einer PLRP-s Säule (Polymeric Reversed Phase Column) (15-20 $\mu$ m, 10x2mm) angereichert. Die Anreicherung erfolgte mit Wasser mit 1% Ameisensäure und Methanol (95:5). Als analytische Trennsäule wurde eine Zorbrax Eclipse Plus C18, 2,1x150mm 3,5 $\mu$  verwendet. Die Gradientenelution erfolgte mit Wasser mit 0,3% Ameisensäure und Acetonitril.

### 2. Methode

Für die Proben nach Extraktionsverfahren 2.

250  $\mu$ l der verdünnten Extrakte wurden online an einer PLRP-s Säule (15-20 $\mu$ m, 10x2mm) angereichert. Die Anreicherung erfolgte mit Wasser und Methanol (95:5). Als analytische Trennsäule wurde ebenfalls eine Zorbrax Eclipse Plus C18, 2,1x150mm 3,5 $\mu$  verwendet. Die Gradientenelution erfolgte mit Wasser mit 1 mmol Ammoniumfluorid und Acetonitril/ Methanol (1:1).

Die mit dieser analytischen Vorgehensweise erreichten Bestimmungsgrenzen (BG) für Feststoff- und wässrige Proben sind in Tabelle 10 dargestellt. Sie unterscheiden sich je nach Matrix deutlich. Abgebildet sind die jeweiligen Schwankungsbreiten. Besonders die Rezyklate aus dem HTC-Verfahren bzw. einige der Klärschlämme ließen nur deutlich erhöhte Bestimmungsgrenzen zu. Hier konnten trotz mehrmaliger Aufreinigung und Verdünnung kaum messfähige Extrakte gewonnen werden. Abbildung 19 illustriert die farblichen Unterschiede einzelner Extrakte verschiedener Extrakte. Einige der Klärschlämme waren sehr durch Matrix belastet (Salze, Fette, etc.), die sich störend während der Messung auswirken und so zu höheren Bestimmungsgrenzen führen

Innerhalb des Messverfahrens mit LC-MS/MS erzeugt die Ionisierungstechnik HESI ein Spray aus Analyten unter Atmosphärendruck, die durch eine angelegte Spannung geladen werden. Je mehr Störfaktoren im Quellengehäuse während der Ionisierung vorhanden sind, desto geringer ist die Ionisierungseffizienz der Analyten. Der Einfluss der einzelnen Störfaktoren (wie z.B. die oben erwähnten Salzfrachten) kann sowohl in Art als auch Stärke je nach deren Beschaffenheit variieren.

Abbildung 19: Extrakte in verschiedenen Verdünnungen

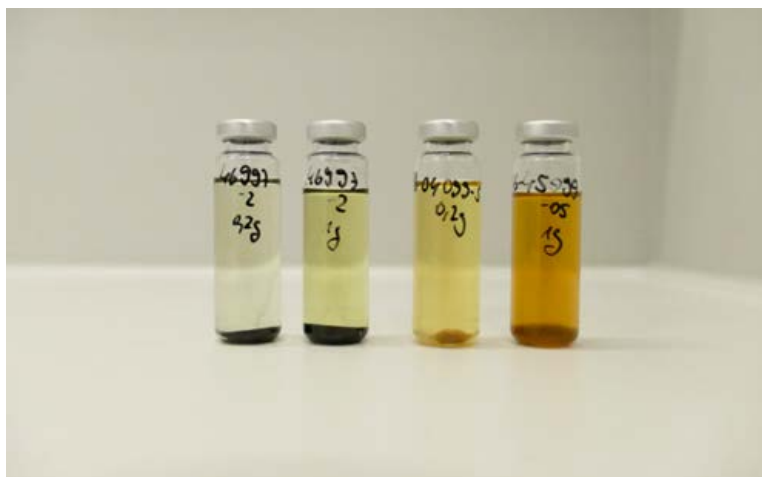


Tabelle 10: Übersicht der erreichten Bestimmungsgrenzen

| Substanz                       | Bestimmungsgrenze Feststoffe ( $\mu\text{g/kg}$ ) | Bestimmungsgrenze wässrige Proben ( $\mu\text{g/l}$ ) |
|--------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| Ciprofloxacin                  | <1 bis <25                                        | <2 bis <15                                            |
| Levofloxacin                   | <1 bis <50                                        | <2 bis <5                                             |
| Clarithromycin                 | <2,5 bis <250                                     | <0,2                                                  |
| Carbamazepin                   | <0,5 bis <250                                     | <0,05                                                 |
| 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol | <2,5 bis <100                                     | <0,2                                                  |
| Diclofenac                     | <0,5 bis <100                                     | <0,05                                                 |
| Cefuroxim                      | <10 bis < 250                                     | <0,25 bis <2,5                                        |
| Sulfamethoxazol                | <0,5 bis <50                                      | <0,05 bis <0,5                                        |
| 17- $\beta$ -Estradiol         | <2,5 bis <25                                      | <0,2                                                  |
| Metoprolol                     | <0,5 bis <250                                     | <0,020                                                |
| Bezafibrat                     | <0,5 bis <50                                      | <0,025                                                |



### 3.3 Qualitätssicherungsmaßnahmen

Alle innerhalb des Projekts durchgeführten Analysen oder Probenahmen unterliegen generell den qualitativen Vorgaben der DIN EN ISO/IEC 17025 für akkreditierte Prüflaboratorien. Bei den Analysenmethoden, die innerhalb dieses Forschungsvorhabens etabliert wurden, handelt es sich um Hausmethoden. Für die Matrices gibt es kein analytisches Referenzmaterial. Da die Bestimmung von Arzneistoffen in P-Rezyklaten bisher in der Literatur noch nicht beschrieben ist, wurde für die Erstellung der Methoden bevorzugt Literatur für die Schadstoffbestimmung in Abwässern, Klärschlamm und Sedimenten herangezogen (Gurke et al. 2015, Huang et al. 2013, Janusch 2014, Lillenberg et al. 2009, Pamreddy et al. 2013, Schubert et al. 2015, Schlüsener 2005, Tadeo et al. 2012, Tang et al. 2009), um als Ziel mehrere Routinemethoden zu erreichen.

Die Entwicklung wurde mit umfangreichen Qualitätssicherungsmaßnahmen begleitet und kontinuierlich überprüft. Hierzu zählen u.a.

- Isotopenmarkierte Standards für alle Analyten (inkl. Zertifikate)
- 6-Punkt Kalibrierung
- Wiederfindungsraten der markierten internen Standards in allen Messungen > 50% (einzelne Ausnahmen bei der Messung der Hormone. In diesem Fall wurde die Bestimmungsgrenze entsprechend angehoben)
- Mehrfachmessung der Extrakte in verschiedenen Verdünnungsstufen
- Verfahrensvariationskoeffizient der Kalibrierreihen  $r^2 > 0,99$
- Messung über LC-MS/MS im MRM-Modus, Absicherung der Identität durch zwei unabhängige Massenübergänge

## 4 Ergebnisse

Die Probenahmen an den einzelnen Versuchsanlagen wurden zum überwiegenden Teil durch akkreditierte Probenehmer der WESSLING GmbH durchgeführt (Abbildung 20). Die entsprechenden Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt.

Abbildung 20: Probenahme-Übersicht

|    | Stoffstrom             | Verfahren                        | Produkt       | Ort                                             | PN-Datum                                                                                                                                      |                                                                     |
|----|------------------------|----------------------------------|---------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| I  | Faulschlamm            | AirPrex®                         | MAP           | Waßmannsdorf                                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>11. März 2016</li> <li>10. Juni 2016</li> <li>30. September 2016</li> <li>11. Januar 2017</li> </ul>   |                                                                     |
|    | Faulschlamm            | Stuttgarter Verfahren            | MAP           | Offenburg                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>17. März 2016</li> <li>16. Juni 2016</li> <li>26. September 2016</li> <li>05. Dezember 2016</li> </ul> |                                                                     |
|    | Faulschlamm            | Stuttgarter Verfahren (MSE GmbH) | MAP           | Sindelfingen                                    | 06. Oktober 2016                                                                                                                              | PN durch Anlagenbetreiber                                           |
|    | Abwasser/Prozesswasser | P-Roc                            | MAP/CaP       | Neuburg                                         | 27. Oktober 2016                                                                                                                              | + 1x Rückstellprobe April 2016                                      |
| II | Asche                  | AshDec                           | Glühphosphate | KSA Neu-Ulm / KS Emter BAM / AshDec Produkt BAM | 13. Oktober 2016                                                                                                                              | Rückstellproben                                                     |
| IV | Faulschlamm            | PYREG®                           | Karbonisat    | Linz-Unkel                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>22. März 2016</li> <li>13. September 2016</li> <li>02. Februar 2017</li> </ul>                         |                                                                     |
|    | Faulschlamm            | TCR®                             | Karbonisat    | Sulzbach-Rosenberg                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>30. August 2016</li> <li>21. März 2017</li> </ul>                                                      | PN durch Fraunhofer Umsicht (08/16) + Rückstellproben aus KW 3 2017 |
|    | Faulschlamm            | AVA cleanphos                    | HTC-Kohle     | Karlsruhe                                       | 09. Juni 2016                                                                                                                                 | PN durch AVA Green Chemistry Development GmbH                       |

### 4.1 Prozesskette I

#### Airprex-Verfahren

Die ausführlichste Ergebnisgrundlage liegt zur Prozesskette I vor. Hierbei handelt es sich um die in Kapitel 3.1.1 aufgeführten Kristallisations-, Fällungs- oder Säureaufschlussverfahren.

Die Analytikergebnisse des an der Kläranlage Berlin-Waßmannsdorf eingesetzten **AirPrex®**-Verfahrens sind in Tabelle 11 aufgelistet. Zusammenfassend lassen sich hier in allen Prozessschritten Arzneimittelrückstände nachweisen. In den Klärschlämmen ragen die Konzentrationen der beiden Fluorchinolone Ciprofloxacin (max. 21.000 µg/kg) und Levofloxacin (max. 4000 µg/kg) heraus. Diese zeigen ein ausgewiesenes, wie in der Literatur beschriebenes (Golet et al. 2001, Golet et al. 2002, Martinez-Carballo et al. 2007) Adsorptionssverhalten an der Klärschlammmatrix. Die Konzentrationen der beiden Antibiotika unterscheiden sich im Vergleich der Quartalsmessungen deutlich. In den Sommer- und Herbstmonaten traten geringere Konzentrationen gegenüber den Winter- und Frühjahrsmonaten auf. Nachweise von Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Clarithromycin sind in allen Quartalsmessungen zu verzeichnen. Das Hormon 17-β-Estradiol wurde lediglich im 2. Quartal und 3. Quartal 2016 in den beiden Klärschlamm-Matrizes detektiert, jedoch im 2. Quartal in hoher Konzentration (770-1100 µg/kg). Vergleicht man die Arzneimittel-Konzentrationen einzelner Substanzen in den Klärschlämmen (Faulschlämmen) mit Ergebnissen aus ähnlichen Studien (LAUBW 2002, Schubert et al. 2014) zeigen sich zum Teil deutliche Unterschiede. Die maximale Konzentration von Ciprofloxacin in Berlin-Waßmannsdorf betrug 21.000 µg/kg im Gegensatz zu 290 µg/kg in der Kläranlage Freiburg-Forchheim (LAUBW 2002) bzw. 397 µg/kg in der Kläranlage Dresden

Kaditz (Schubert et al. 2014). Gründe für die Unterschiede liegen unter Umständen in den unterschiedlichen Einwohnereigenschaften der Kläranlagen, deren technischer Ausstattung oder am Klärschlammalter. Ähnlichkeiten zeigen sich dagegen beim Sulfonamid Sulfamethoxazol. Wie in dieser Studie konnte weder in Freiburg noch in Dresden ein Positiv-Nachweis für Sulfamethoxazol in Klärschlamm detektiert werden. Ebenfalls bestätigen sich die Ergebnisse für die Gruppe der  $\beta$ -Lactame. In Dresden konnten weder Cefotaxim und Piperacillin oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Dies deckt sich mit den Ergebnissen für Cefuroxim in der vorliegenden Studie. Weder in Berlin-Waßmannsdorf noch in den Klärschlämmen der noch folgenden Prozessketten konnte Cefuroxim nachgewiesen werden.

Tabelle 11: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Berlin-Waßmannsdorf AirPrex®

| Probenbezeichnung          | Einheit | Matrix | Faulschlamm  |               |               |               | Entwässerter Schlamm |               |              |              | MAP          |              |              |              |
|----------------------------|---------|--------|--------------|---------------|---------------|---------------|----------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Probennummer               |         |        | 16-038037-04 | 16-08921-0-03 | 16-15808-5-01 | 17-01129-3-01 | 16-038037-01         | 16-08921-0-02 | 16-158085-02 | 17-011293-03 | 16-038037-02 | 16-089210-01 | 16-158085-03 | 17-011293-02 |
| Datum Probenahme           |         |        | 11.03.2016   | 10.06.2016    | 30.09.2016    | 11.01.2017    | 11.03.2016           | 10.06.2016    | 30.09.2016   | 11.01.2017   | 11.03.2016   | 10.06.2016   | 30.09.2016   | 11.01.2017   |
| 17 alpha-Ethinyl-estradiol | µg/kg   | G-TS   | <25          | <25           | <2,5          | <25           | <25                  | <25           | <2,5         | <25          | <2,5         | <25          | <2,5         | <2,5         |
| 17 beta-Estradiol          | µg/kg   | G-TS   | <25          | 730           | 11            | <25           | <25                  | 1100          | 4,6          | <25          | <2,5         | <25          | <2,5         | <2,5         |
| Ciprofloxacin              | µg/kg   | G-TS   | 21000        | 8700          | 7100          | 19000         | 18000                | 4000          | 14000        | 22000        | 310          | 1100         | 360          | 390          |
| Levofloxacin               | µg/kg   | G-TS   | 4000         | 1100          | 1200          | 2800          | 3300                 | 1000          | 2000         | 3200         | 71           | 260          | 61           | 100          |
| Carbamazepin               | µg/kg   | G-TS   | 200          | 240           | 210           | 250           | 140                  | 100           | 170          | 220          | 130          | 230          | 38           | 200          |
| Diclofenac                 | µg/kg   | G-TS   | 670          | 490           | 330           | 490           | 340                  | 210           | 280          | 340          | 33           | 38           | 18           | 26           |
| Sulfamethoxazol            | µg/kg   | G-TS   | <25          | <25           | <50           | <50           | <25                  | <25           | <50          | <50          | <2,5         | <10          | <1,0         | <5,0         |
| Metoprolol                 | µg/kg   | G-TS   | 620          | 550           | 540           | 540           | 440                  | 280           | 630          | 510          | 180          | 420          | 120          | 280          |
| Bezafibrat                 | µg/kg   | G-TS   | <50          | 12            | <25           | 8,4           | <50                  | <10           | <25          | 4,1          | 6,8          | 8,4          | 1,1          | 3,6          |
| Clarithromycin             | µg/kg   | G-TS   | 160          | 31            | <10           | 28            | 31                   | <25           | <10          | 38           | <15          | <50          | <2,5         | 6,2          |
| Cefuroxim                  | µg/kg   | G-TS   | <50          | <50           | <50           | <50           | <50                  | <50           | <50          | <50          | <10          | <25          | <10          | <10          |

Im MAP-Rezyklat des AirPrex®-Verfahrens wurden größtenteils deutliche Reduzierungen der gemessenen Arzneimittelrückstände festgestellt. Vor allem die Fluorchinolone Ciprofloxacin und Levofloxacin traten in den Rezyklaten deutlich vermindert auf – gegenüber im Faulschlamm gemessenen Konzentrationen von 8700 bis 21000 µg Ciprofloxacin /kg TS waren es in den Rezyklaten nur noch 310 bis 1100 µg/kg. Ähnlich verhält es sich beim Diclofenac. Hier reduziert sich die Spannbreite der Konzentration aus dem Klärschlamm (330-670 µg/kg) auf 18-38 µg/kg (MAP). Im Gegensatz dazu durchläuft die Konzentration des Psychopharmakon Carbamazepin die Prozesskette fast annähernd ohne größeren Konzentrationsverluste (200-250 µg/kg zu 38-230 µg/kg). Das gleiche gilt für den Blutdrucksenker Metoprolol. Die beiden untersuchten Hormonverbindungen wurden im Rezyklat nicht mehr detektiert.

## Stuttgarter Verfahren

Ein zweites Verfahren der Prozesskette I, das **Stuttgarter Verfahren**, wird mit den Ergebnissen in Tabelle 12 vorgestellt. Hierbei handelt es sich, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, um ein nasschemisches Verfahren ohne thermische Behandlung des Klärschlammes. Es wurden jahreszeitlich differierende jedoch durchweg hohe Konzentrationen an Fluorchinolonen (Ciprofloxacin mit einer max. Konzentration von 12.000 µg/kg, Levofloxacin mit einer max. Konzentration von 4100 µg/kg) gemessen. Damit befinden sich die Konzentrationen für Levofloxacin im Faulschlamm an der KA Offenburg auf einem ähnlichen Niveau wie in Berlin –Waßmannsdorf, wobei die KA Offenburg mit ca. 160.000 EW etwa 10fach kleiner konzipiert ist, als das Großklärwerk in Berlin-Waßmannsdorf (1.200.000 EW). Die Konzentrationen der Fluorchinolone an der KA Offenburg liegen somit im Vergleich zu ähnlichen Studien ebenfalls deutlich höher. Lehmann (2017) konnte in 95% aller Klärschlammproben das Fluorchinolon Ciprofloxacin nachweisen, mit einem Maximalgehalt von 1969 µg/kg TM.

Tabelle 12: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Offenburg – Stuttgarter Verfahren

| Probenbezeichnung          | Einheit | Matrix | Faulschlamm   |              |              |              | Filterkuchen |              |              | MAP mit Ultrafiltration |              |              |              |
|----------------------------|---------|--------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Probennummer               |         |        | 16-04509-9-01 | 16-094404-02 | 16-157071-03 | 17-011275-01 | 16-045099-02 | 16-157071-01 | 17-011275-02 | 16-045099-04            | 16-094404-01 | 16-157071-02 | 17-011275-03 |
| Probenahme (Datum)         |         |        | 23.03.16      | 16.06.2016   | 26.09.2016   | 05.12.2016   | 23.03.2016   | 26.09.2016   | 05.12.2016   | 23.03.2016              | 16.06.2016   | 26.09.16     | 05.12.16     |
| 17 alpha-Ethinyl-estradiol | µg/kg   | G-TS   | <25           | <2,5         | <25          | <25          | <25          | <25          | <25          | <2,5                    | <2,5         | <2,5         | <2,5         |
| 17 beta-Estradiol          | µg/kg   | G-TS   | <25           | <2,5         | <25          | <25          | <25          | <25          | <25          | <2,5                    | <2,5         | <2,5         | <2,5         |
| Ciprofloxacin              | µg/kg   | G-TS   | 12000         | 3900         | 6200         | 12000        | 8100         | 7800         | 11000        | 56                      | 33           | 61           | 52           |
| Levofloxacin               | µg/kg   | G-TS   | 4100          | 1300         | 2000         | 2900         | 3100         | 2700         | 3200         | 27                      | 14           | 13           | <15          |
| Carbamazepin               | µg/kg   | G-TS   | 520           | 400          | 270          | 550          | 200          | 150          | 280          | 1,7                     | 0,57         | <0,50        | 4,4          |
| Diclofenac                 | µg/kg   | G-TS   | 330           | 250          | 280          | 430          | 290          | 270          | 340          | <1,0                    | <2,5         | <0,50        | 1,1          |
| Sulfamethoxazol            | µg/kg   | G-TS   | <25           | <25          | <50          | <50          | <25          | <50          | <50          | <0,50                   | <1,0         | <1,0         | <5,0         |
| Metoprolol                 | µg/kg   | G-TS   | 320           | 140          | 140          | 230          | 68           | 49           | 160          | 1,2                     | <1,0         | <0,50        | 1,6          |
| Bezafibrat                 | µg/kg   | G-TS   | <50           | <10          | <25          | <25          | <50          | <25          | <25          | <1,0                    | <1,0         | <0,50        | <0,50        |
| Clarithromycin             | µg/kg   | G-TS   | 110           | 43           | <10          | <25          | 46           | 160          | <25          | <2,5                    | <2,5         | <2,5         | <2,5         |
| Cefuroxim                  | µg/kg   | G-TS   | <50           | <50          | <50          | <50          | <50          | <50          | <50          | <10                     | <10          | <10          | <10          |

Für Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol wurden Konzentrationen im mittleren dreistelligen µg/kg Bereich ermittelt, die sich mit den Ergebnissen aus Baden-Württemberg decken (LAUBW 2002). Das Rezyklat des Stuttgarter Verfahrens ist ebenfalls, wie beim zuvor beschriebenen AirPrex®-Verfahren, ein MAP. Auch hier konnten noch Spuren der Fluorchinolone, im Bereich 33 bis 61 µg/kg für Ciprofloxacin, nachgewiesen werden, wobei die Reduktion während der Prozesskette deutlich effektiver erscheint als beim AirPrex®-Verfahren. Dies zeigt sich besonders in der fast vollständigen Reduktion des Carbamazepin, welches bei der AirPrex®-Technologie die Prozesskette fast mit unveränderter Konzentration durchläuft. Dazu werden auch Metoprolol und Diclofenac im Verlauf des Stuttgarter Verfahrens nahezu vollständig reduziert. Hier waren innerhalb der Rezyklate nur noch Spuren im einstelligen µg/kg Bereich (Metoprolol max. 1,6 µg/kg, Diclofenac max. 1,1 µg/kg) feststellbar. Auch in den Proben

aus der Kläranlage Offenburg konnten keine Positivbefunde von Sulfamethoxazol und Cefuroxim ermittelt werden. Die untersuchten hormonell wirksamen Substanzen wurden weder in den Faulschlämmen noch in den Rezyklaten dieses Verfahrens detektiert.

Im 1. Quartal 2016 wurde eine zusätzliche Probe des MAP ohne Ultrafiltration entnommen, in der jedoch kaum höhere Konzentrationen an Antibiotika als mit Ultrafiltration nachgewiesen wurden. Dementsprechend wurde im weiteren Projektverlauf nur noch das MAP nach Ultrafiltration untersucht. Im 2. Quartal 2016 gab es keine Möglichkeit eine Probe des Filterkuchens zu entnehmen.

### Mobile P-Rückgewinnung (MSE GmbH)

Für das Stuttgarter Verfahren stand neben der KA Offenburg auch eine mobile Anlage der Firma **MSE** an der KA Sindelfingen zur Verfügung. Diese wurde einmalig im Oktober 2016 von Mitarbeitern beprobt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 13. Die Ausgangskonzentrationen der Fluorchinolinen im Faulschlamm liegt in der gleichen Größenordnung wie bei der KA Offenburg im gleichen Zeitraum. Deutlich höher sind im Vergleich zur KA Offenburg allerdings die Konzentrationen für die Parameter Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Bezafibrat sowie für das Hormon 17-beta-Estradiol im Faulschlamm, die aber im MAP nicht mehr oder nur noch in sehr geringen Konzentrationen (Metoprolol im Rezyklat: 0,63 µg/kg) nachweisbar waren. Die Fluorchinolantonantibiotika wurden in Konzentrationen unter 5 µg/kg im Rezyklat (Ciprofloxacin 4,8 µg/kg; Levofloxacin 1,5 µg/kg) detektiert.

Tabelle 13: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Sindelfingen – mobile P-Rückgewinnung (MSE GmbH)

| Probenbezeichnung         | Einheit | Matrix | Faulschlamm  | MAP          |
|---------------------------|---------|--------|--------------|--------------|
| Probennummer              |         |        | 16-160528-02 | 16-160528-03 |
| Probenahme (Datum)        |         |        | 06.10.2016   | 06.10.2016   |
| 17 alpha-Ethinylestradiol | µg/kg   | G-TS   | <25          | <2,5         |
| 17 beta-Estradiol         | µg/kg   | G-TS   | 44           | <2,5         |
| Ciprofloxacin             | µg/kg   | G-TS   | 8500         | 4,8          |
| Levofloxacin              | µg/kg   | G-TS   | 2800         | 1,5          |
| Carbamazepin              | µg/kg   | G-TS   | 1100         | <0,50        |
| Diclofenac                | µg/kg   | G-TS   | 2100         | <0,50        |
| Sulfamethoxazol           | µg/kg   | G-TS   | <50          | <1,0         |
| Metoprolol                | µg/kg   | G-TS   | 1100         | 0,63         |
| Bezafibrat                | µg/kg   | G-TS   | 510          | <0,50        |
| Clarithromycin            | µg/kg   | G-TS   | <10          | <2,5         |
| Cefuroxim                 | µg/kg   | G-TS   | <50          | <10          |

## P-ROC Verfahren

Abschließend liegen Ergebnisse einer dritten Technologie der Prozesskette I vor. Das Kristallisationsverfahren **P-ROC** wurde an der KA Neuburg von WESSLING GmbH im 3. Quartal 2016 beprobt. Zusätzlich stand eine Rückstellprobe aus dem März 2016 zur Verfügung. Hier wird im Unterschied zu den bereits aufgeführten Prozessketten die Phosphorrückgewinnung aus dem im Abwasser gelösten Phosphat durchgeführt, so dass kein klassischer Faulschlamm als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand.

In Tabelle 14 sind somit 2 wässrige Proben aufgelistet, wobei die Probe 16-176230-01 (Prozesswasser) als „Ausgangsmedium“, adäquat zum Faulschlamm der vorherigen P-Rückgewinnungsverfahren, angesehen werden kann.

In diesem Prozesswasser gibt es Positivbefunde für die klassischen Abwasser-Indikatorparameter Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol und Bezafibrat. Die Höhe der Konzentrationen deckt sich mit eigenen Analyseergebnissen der WESSLING GmbH für kommunale Abwässer. Für die beiden Fluorchinolone Ciprofloxacin und Levofloxacin werden in der wässrigen Phase keine Befunde oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert, was erneut ihre hohe Adsorptionsfreudigkeit an Feststoffen (in diesem Fall wahrscheinlich Schwebstoffen im Prozesswasserstrom) belegen könnte. Diese Schwebstoffe werden dann wahrscheinlich durch den Anstieg des p

Im Rezyklat wurden dann wieder beide Fluorchinolone im dreistelligen µg/kg-Bereich nachgewiesen. Generell zeigen sowohl die Rückstell- als auch die im 3. Quartal 2016 während des Testbetriebes entnommene Probe recht einheitliche Werte bei allen Substanzen. Nur beim Bezafibrat gab es eine größere Spanne von 57-200µg/kg. Hinzu kommt ein Positivbefund beim 17-β-Estradiol im unteren einstelligen µg/kg Bereich.

Tabelle 14: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Neuburg – P-ROC

| Probenbezeichnung         | Einheit | Matrix | P-RoC Rezyklat (Neuburg)<br>Rückstellprobe | P-RoC Rezyklat (Neuburg) | P-RoC KA Neuburg Donau Prozesswasser | P-RoC KA Neuburg Donau Reststrom |
|---------------------------|---------|--------|--------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| Probennummer              |         |        | 16-045723-04                               | 16-176243-01             | 16-176230-01                         | 16-176230-02                     |
| Probenahme (Datum)        |         |        | 23.03.2016                                 | 27.10.2016               | 27.10.2016                           | 27.10.2016                       |
| 17 alpha-Ethinylestradiol | µg/kg   | G-TS   | <2,5                                       | <2,5                     | <0,20                                | <0,20                            |
| 17 beta-Estradiol         | µg/kg   | G-TS   | 5,8                                        | 7,3                      | <0,20                                | <0,20                            |
| Ciprofloxacin             | µg/kg   | G-TS   | 150                                        | 270                      | <2,0                                 | <2,0                             |
| Levofloxacin              | µg/kg   | G-TS   | 160                                        | 120                      | <2,0                                 | <2,0                             |
| Carbamazepin              | µg/kg   | G-TS   | 2,9                                        | 2,6                      | 1,2                                  | 1,3                              |
| Diclofenac                | µg/kg   | G-TS   | 8,7                                        | 4,4                      | 2,9                                  | 4,8                              |
| Sulfamethoxazol           | µg/kg   | G-TS   | <1                                         | <5,0                     | <0,05                                | <0,05                            |
| Metoprolol                | µg/kg   | G-TS   | 57                                         | 200                      | 0,27                                 | 0,33                             |
| Bezafibrat                | µg/kg   | G-TS   | <1                                         | <2,5                     | <0,25                                | <0,25                            |
| Clarithromycin            | µg/kg   | G-TS   | 14                                         | 11                       | 1,6                                  | 0,23                             |
| Cefuroxim                 | µg/kg   | G-TS   | <10                                        | <10                      | <0,20                                | <0,20                            |



## 4.2 Prozesskette II

### Ash-Dec

Für die Prozesskette II lagen lediglich eine Reihe von Rückstellproben des thermischen Phosphorrückgewinnungsverfahrens **Ash-Dec** aus dem Jahr 2014 vor, die über Fraunhofer UMSICHT zur Verfügung gestellt wurden. Es handelte sich um einen bereits getrockneten Klärschlamm, eine daraus gewonnene Klärschlammasche und zwei Ash-Dec Produkte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 aufgelistet. Erwartungsgemäß wurden die im Ausgangsklärschlamm noch vorhandenen Arzneimittelrückstände Ciprofloxacin (3100 µg/kg), Levofloxacin (960 µg/kg), Carbamazepin (84 µg/kg), Diclofenac (74 µg/kg) und Metoprolol (44 µg/kg) schon in der Klärschlammasche nicht mehr oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Diese Art von Veraschungsprozessen werden in der Regel bei Temperaturen von über 815°C durchgeführt. Bei dem sich nun anschließenden Ash-Dec Verfahren durchläuft die Asche nach Vermischung mit Additiven einen Drehrohrofen bei Temperaturen von bis zu 1000°C. Bei solch hohen Temperaturen werden alle organischen Verbindungen und damit auch die Arzneimittelrückstände zerstört. Dies spiegeln ebenfalls die Ergebnisse der beiden Ash-Dec Produkte wieder, die unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen.

Tabelle 15 Ergebnisse Arzneimittelanalytik – AshDec-Verfahren

| Probenbezeichnung         | Einheit | Matrix | KS Emter<br>BAM 4.4-2014-<br>03-11-07-01 | KSA Neu-Ulm<br>BAM 4.4-2014-<br>04-11-02 | ASH DEC<br>Produkt BAM<br>4.4-2014-04-<br>11-01 | ASH DEC<br>Produkt 36/14<br>VP4 |
|---------------------------|---------|--------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------|
| Probennummer              |         |        | 16-163812-02                             | 16-163812-01                             | 16-163812-03                                    | 16-164580-01                    |
| Probenahme (Datum)        |         |        |                                          |                                          |                                                 |                                 |
| 17 alpha-Ethinylestradiol | µg/kg   | G-TS   | <2,5                                     | <2,5                                     | <2,5                                            | <2,5                            |
| 17 beta-Estradiol         | µg/kg   | G-TS   | <2,5                                     | <2,5                                     | <2,5                                            | <2,5                            |
| Ciprofloxacin             | µg/kg   | G-TS   | 3100                                     | <1,0                                     | <1,0                                            | <1,0                            |
| Levofloxacin              | µg/kg   | G-TS   | 960                                      | <1,0                                     | <1,0                                            | <1,0                            |
| Carbamazepin              | µg/kg   | G-TS   | 84                                       | <0,50                                    | <0,50                                           | <0,50                           |
| Diclofenac                | µg/kg   | G-TS   | 74                                       | <0,50                                    | <0,50                                           | <0,50                           |
| Sulfamethoxazol           | µg/kg   | G-TS   | <50                                      | <1,0                                     | <1,0                                            | <1,0                            |
| Metoprolol                | µg/kg   | G-TS   | 44                                       | <0,50                                    | <0,50                                           | <0,50                           |
| Bezafibrat                | µg/kg   | G-TS   | <25                                      | <0,50                                    | <0,50                                           | <0,50                           |
| Clarithromycin            | µg/kg   | G-TS   | <10                                      | <2,5                                     | <2,5                                            | <2,5                            |
| Cefuroxim                 | µg/kg   | G-TS   | <50                                      | <10                                      | <10                                             | <10                             |

## 4.3 Prozesskette IV

### PYREG

Als erstes Beispiel für Prozesskette IV dient das Karbonisierungsverfahren der Firma **PYREG** an der Kläranlage Linz-Unkel. Hier werden die als Ausgangsmaterial verwendeten ausgefaulten und getrockneten Klärschlämme in einem Pyrolysereaktor bei Temperaturen um die 650°C verschwelt und karbonisiert und es entsteht ein phosphorhaltiges Karbonisat.

Die Ergebnisse für das Arzneimittelscreening dieses Verfahrens sind in Tabelle 16 aufgelistet. Es zeigt sich im Ausgangsklärschlamm eine ähnliche Konzentrationsverteilung der Arzneimittel wie an der KA Berlin-Waßmannsdorf mit hohen Konzentrationen von Ciprofloxacin und Levofloxacin (mit ebenfalls den schon in Berlin aufgetretenen jahreszeitlichen Unterschieden). So belaufen sich die Konzentrationen von Ciprofloxacin im Bereich zwischen 3000 bis 14.000 µg/kg und für Levofloxacin zwischen 1600 bis 8900 µg/kg mit den Maximalwerten aus den Proben im ersten Quartal des jeweiligen Jahres 2016 und 2017. Die Ergebnisse für Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol ähneln in Ihrer Konzentration denen der Klärschlämme von der KA Offenburg (Stuttgarter Verfahren), wobei vornehmlich die Diclofenac-Belastung weniger deutlich jahreszeitlich schwankt (170 bis 210 µg/kg). Weitere Einzelnachweise gab es für Clarithromycin (23 µg/kg) und 17-β-Estradiol (6,5 µg/kg).

In den Karbonisaten des PYREG-Verfahrens konnte zu keinem Zeitpunkt eine Konzentration mit Arzneimittelrückständen und Hormonen oberhalb der Bestimmungsgrenze bestimmt werden. Die Prozesstemperaturen von ca. 650°C wirken sich demnach deutlich auf die Reduktion bzw. Entfernung von organischen Verbindungen aus, was mit den Erkenntnissen aus den Ergebnissen des thermischen Ash-Dec Verfahrens deckt.

Tabelle 16: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – KA Linz-Unkel – PYREG

| Probenbezeichnung                     | Einheit | Matrix | Klärschlamm getrocknet     |                            |                            | Karbonisat                 |                            |                            |
|---------------------------------------|---------|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Probennummer<br>Probenahme<br>(Datum) |         |        | 16-045723-02<br>23.03.2016 | 16-144094-01<br>13.09.2016 | 17-016753-01<br>02.02.2017 | 16-045723-03<br>23.03.2016 | 16-144094-02<br>13.09.2016 | 17-016755-01<br>02.02.2017 |
| 17 alpha-Ethinylestradiol             | µg/kg   | G-TS   | <25                        | <2,5                       | <25                        | <2,5                       | <2,5                       | <2,5                       |
| 17 beta-Estradiol                     | µg/kg   | G-TS   | <25                        | 6,5                        | <25                        | <2,5                       | <2,5                       | <2,5                       |
| Ciprofloxacin                         | µg/kg   | G-TS   | 12000                      | 3000                       | 14000                      | <15                        | <25                        | <10                        |
| Levofloxacin                          | µg/kg   | G-TS   | 6700                       | 1600                       | 8900                       | <2,5                       | <10                        | <10                        |
| Carbamazepin                          | µg/kg   | G-TS   | 190                        | 91                         | 260                        | <2,5                       | <0,50                      | <0,50                      |
| Diclofenac                            | µg/kg   | G-TS   | 180                        | 170                        | 210                        | <1,0                       | <2,5                       | <1,0                       |
| Sulfamethoxazol                       | µg/kg   | G-TS   | <25                        | <25                        | <50                        | <1,0                       | <1,0                       | <1,0                       |
| Metoprolol                            | µg/kg   | G-TS   | 310                        | 110                        | 190                        | <1,0                       | <1,0                       | <0,50                      |
| Bezafibrat                            | µg/kg   | G-TS   | <50                        | <10                        | <50                        | <1,0                       | <1,0                       | <1,0                       |
| Clarithromycin                        | µg/kg   | G-TS   | 23                         | <25                        | <15                        | <2,5                       | <2,5                       | <2,5                       |
| Cefuroxim                             | µg/kg   | G-TS   | <50                        | <250                       | <50                        | <10                        | <10                        | <10                        |

**TCR®30**

Beim thermo-katalytischen Reforming (**TCR®-Verfahren**) des Fraunhofer UMSICHT in Sulzbach-Rosenberg (Tabelle 17) zeigt sich ebenfalls die Reduktion der organischen Schadstoffe durch die hohen Prozesstemperaturen (400°C bzw. 700°C). Hier werden die als Ausgangsmaterial verwendeten, getrockneten Klärschlämme in einem zweistufigen Prozess pyrolysiert und danach reformiert. Die 4 Proben wurden von Fraunhofer UMSICHT zur Verfügung gestellt.

Tabelle 17: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – TCR® 30 Fraunhofer UMSICHT Sulzbach-Rosenberg

| Probenbezeichnung          | Einheit | Matrix | Klärschlamm  | Klärschlamm  | Karbonisat   | Karbonisat   |
|----------------------------|---------|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Probennummer               |         |        | 16-147126-02 | 17-046997-01 | 16-147126-01 | 17-046997-02 |
| Probenahme (Datum)         |         |        | 30.08.2016   | 21.03.2017   | 30.08.2016   | 21.03.2017   |
| 17 alpha-Ethinyl estradiol | µg/kg   | G-TS   | <2,5         | <25          | <2,5         | <2,5         |
| 17 beta-Estradiol          | µg/kg   | G-TS   | 5,6          | <25          | <2,5         | <2,5         |
| Ciprofloxacin              | µg/kg   | G-TS   | 3700         | 5500         | <25          | <10          |
| Levofloxacin               | µg/kg   | G-TS   | 750          | 930          | <50          | <10          |
| Carbamazepin               | µg/kg   | G-TS   | 170          | 130          | <2,5         | <0,50        |
| Diclofenac                 | µg/kg   | G-TS   | 130          | 83           | <2,5         | <1,0         |
| Sulfamethoxazol            | µg/kg   | G-TS   | <25          | <50          | <1,0         | <1,0         |
| Metoprolol                 | µg/kg   | G-TS   | 410          | 400          | <5,0         | <0,50        |
| Bezafibrat                 | µg/kg   | G-TS   | <10          | <50          | <1,0         | <1,0         |
| Clarithromycin             | µg/kg   | G-TS   | <15          | <15          | <2,5         | <2,5         |
| Cefuroxim                  | µg/kg   | G-TS   | <25          | <50          | <10          | <10          |

Die Ausgangskonzentrationen der Arzneimittel im verwendeten Klärschlamm passen in groben Zügen zu den Ergebnissen aus den Kläranlagen Offenburg und Linz Unkel. Ciprofloxacin wurde mit einer Spannbreite von 3700 bis 5500 µg/kg bestimmt. Vier weitere Arzneimittel (Levofloxacin, Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol) wurden jeweils mit geringen Schwankungen in beiden Klärschlammproben mit einem dreistelligen µg/kg-Gehalt nachgewiesen. Einen Einzelnachweis von 5,6 µg/kg für 17-β-Estradiol wurde im Klärschlamm aus dem August 2016 festgestellt.

Analog zu den bereits beschriebenen Verfahren mit einer thermischen Prozess-Komponente (PYREG, Ash-Dec) zeigte sich auch in den Rezyklaten des TCR-Verfahrens eine vollständige Reduktion der Arzneimittelrückstände. Es konnten keine Ergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenzen festgestellt werden.

## AVA-Cleanphos

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse für das **AVA Cleanphos** Verfahren, ein hydorthermale Karbonisierungsverfahren, dass bei hohen Drücken (ca. 22 bar) jedoch nur Temperaturen von ca. 210°C abläuft, abgebildet. Es zeigen sich die schon bekannten Muster in der Verteilung der Arzneimittel im Klärschlamm. Die Fluorchinolone Ciprofloxacin und Levofloxacin waren mit Konzentrationen von 3800 µg/kg bzw. 1300 µg/kg nachweisbar. Daneben gab es Positivbefunden bei Carbamazepin (54 µg/kg), Diclofenac (120 µg/kg) und Clarithromycin (37 µg/kg).

Im Rezyklat des AVA-Cleanphos-Verfahrens, einer HTC-Kohle, konnte eine Halbierung der Konzentrationen der Arzneimittelrückstände festgestellt werden. Aufgrund von matrixbedingten Anhebungen der Bestimmungsgrenze (siehe auch Kapitel 3.2) konnten nur die beiden Fluorchinolone Ciprofloxacin (1800 µg/kg) und Levofloxacin (640 µg/kg) für eine Aussage herangezogen werden. Ein ebenfalls entnommenes Filtrat konnte aufgrund von erheblichen Matrixproblemen nicht ausgewertet werden. Gründe für die vergleichsweise geringe Reduzierung der Konzentration liegen mit hoher Wahrscheinlichkeit bei der Prozesstemperatur von ca. 210°C, die nicht ausreicht um alle organischen Verbindungen zu entfernen. Die ermittelten Konzentrationen der beiden Fluorchinolone im Rezyklat des AVA-Cleanphos Verfahrens sind die höchsten aller untersuchten Prozessketten. Allerdings ist bei diesem Verfahren ein nachgeschalteter Prozess vorgesehen, bei dem Calciumphosphat und Phosphorsäure aus dem Karbonisat gewonnen werden. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden jedoch nur die Karbonisate untersucht.

Tabelle 18: Ergebnisse Arzneimittelanalytik – AVA Cleanphos Karlsruhe

| Probenbezeichnung                  | Einheit | Matrix | Kohle-Slurry | Entwässerter Klärschlamm | HTC-Kohle    |
|------------------------------------|---------|--------|--------------|--------------------------|--------------|
| Probennummer<br>Probenahme (Datum) |         |        | 16-091114-01 | 16-091114-02             | 16-091114-03 |
| 17 alpha-Ethinyl-estradiol         | µg/kg   | G-TS   | <100         | <25                      | <100         |
| 17 beta-Estradiol                  | µg/kg   | G-TS   | <25          | <25                      | <25          |
| Ciprofloxacin                      | µg/kg   | G-TS   | 2100         | 3800                     | 1800         |
| Levofloxacin                       | µg/kg   | G-TS   | 630          | 1300                     | 640          |
| Carbamazepin                       | µg/kg   | G-TS   | <250         | 54                       | <250         |
| Diclofenac                         | µg/kg   | G-TS   | <100         | 120                      | <100         |
| Sulfamethoxazol                    | µg/kg   | G-TS   | <25          | <25                      | <25          |
| Metoprolol                         | µg/kg   | G-TS   | <250         | <50                      | <250         |
| Bezafibrat                         | µg/kg   | G-TS   | <25          | <10                      | <25          |
| Clarithromycin                     | µg/kg   | G-TS   | <250         | 37                       | <250         |
| Cefuroxim                          | µg/kg   | G-TS   | <250         | <50                      | <250         |

## 5 Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse

### 5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die vorliegenden Ergebnisse der Beprobungen und chemischen Analysen der verschiedenen Prozessketten von Phosphorrückgewinnungstechnologien zeigen zum Teil erhebliche Unterschiede bei den Reduktionsraten der untersuchten Arzneimittelrückstände.

Die in den meisten Fällen als Ausgangssubstanzen eingesetzten Klär- oder Faulschlämme zeigten häufig eine ähnliche Belastung an Arzneimittelrückständen. Das Fluorchinolon Ciprofloxacin war in allen Klärschlammproben mit den höchsten gemessenen Einzelwerten nachweisbar (max. Konzentration 22.000 µg/kg in Berlin-Waßmannsdorf - AirPrex-Verfahren). Die Höhe der Ciprofloxacin-Belastung übersteigt die aus ähnlichen Studien ermittelten Werte (LAUBW 2002, Schubert et al. 2014, Lehmann 2017) zum Teil deutlich. Dass aus der gleichen Wirkstoffgruppe kommende Levofloxacin war ebenfalls in hohen Konzentrationen, aber im Mittel 4-fach niedrigerer, nachweisbar. Hier wurde ein maximaler Wert von 8900 µg/kg im Klärschlamm an der KA Linz-Unkel (PYREG-Verfahren) festgestellt.

In allen Klärschlammproben wurden zudem die drei Substanzen Carbamazepin (max. 1100 µg/kg), Diclofenac (max. 2100 µg/kg) und Metoprolol (max. 1100 µg/kg) nachgewiesen. Alle Maximalwerte stammen aus dem Klärschlamm der mobilen Anlage des Stuttgarter Verfahrens an der KA Sindelfingen (MSE). Im Mittel entsprechen die Konzentrationen der drei Substanzen denen aus anderen Studien. Für die Parameter Clarithromycin, Bezafibrat und die beiden Hormone gibt es verschiedene Einzelnachweise, aber keine kontinuierlichen Belastungen.

In Tabelle 19 sind die gemessenen Minimal- und Maximalwerte für die Konzentrationen der Arzneimittelwirkstoffe in den Klärschlammproben Werten aus der Literatur gegenübergestellt.

Tabelle 19: Vergleich der Arzneimittelfunde in beprobten Klärschlämmen dieser Studie mit Werten aus der Literatur

| Arzneimittel-wirkstoff    | Einheit | Ma-trix | Min. Kon-zentration im Klärschlamm | Max. Kon-zentration im Klärschlamm | Anzahl Positivfunde/ Gesamt-Probenzahl | Max. Kon-zentration Klärschlamm aus Lit. | Literatur-Referenz   |
|---------------------------|---------|---------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|----------------------|
| 17 alpha-Ethinylestradiol | µg/kg   | G-TS    | 0                                  | 0                                  | 0/19                                   | 15                                       | LAUBW 2002           |
| 17 beta-Estradiol         | µg/kg   | G-TS    | 5,6                                | 1.100                              | 6/19                                   | 115                                      | Bergmann 2011        |
| Ciprofloxacin             | µg/kg   | G-TS    | 3.000                              | 21.000                             | 19/19                                  | 3.100                                    | Golet et al. 2003    |
| Levofloxacin              | µg/kg   | G-TS    | 750                                | 8.900                              | 19/19                                  | 308                                      | Schubert et al. 2015 |
| Carbamazepin              | µg/kg   | G-TS    | 54                                 | 1.100                              | 19/19                                  | 680                                      | LAUBW 2002           |
| Diclofenac                | µg/kg   | G-TS    | 74                                 | 2.100                              | 19/19                                  | 212                                      | Bergmann 2011        |
| Sulfamethoxazol           | µg/kg   | G-TS    | 0                                  | 0                                  | 0/19                                   | 68                                       | Bergmann 2011        |
| Metoprolol                | µg/kg   | G-TS    | 44                                 | 1.100                              | 18/19                                  | 130                                      | Bergmann 2011        |
| Bezafibrat                | µg/kg   | G-TS    | 8,4                                | 510                                | 3/19                                   | 640                                      | Bergmann 2011        |
| Clarithromycin            | µg/kg   | G-TS    | 23                                 | 160                                | 8/19                                   | 180                                      | LAUBW 2002           |
| Cefuroxim                 | µg/kg   | G-TS    | 0                                  | 0                                  | 0/19                                   |                                          |                      |

Die Wirkstoffe Sulfamethoxazol und Cefuroxim wurden weder im Klärschlamm, noch in anderen Proben dieser Studie nachgewiesen. Für Sulfamethoxazol entspricht dies ebenfalls den Erkenntnissen aus der Studie des LAUBW 2002, während die Literaturstudie von Bergmann et al 2011 von geringen Maximalwerten von 68 µg/kg TS berichtet. Ein Grund hierfür ist, dass Sulfamethoxazol hauptsächlich in der Wasserphase verbleibt. Für das Antibiotikum Cefuroxim gibt es bisher kaum Untersuchungen zum Umweltverhalten, wahrscheinlich, weil es erst seit ein paar Jahren in deutlich erhöhten Verbrauchs- und Verschreibungsmengen auftritt. Die Ergebnisse dieser Studie deuten darauf hin, dass einige Substanzen aus der Gruppe der  $\beta$ -Lactame (Cefuroxim, Cefotaxim oder Piperacillin) nicht zur Adsorption an Feststoffen neigen (siehe auch Schubert et al. 2014) und wahrscheinlich auch in wässrigen Proben relativ gut abbaubar sind. Hier konnten in vorbereitenden Arbeiten zur Methodenentwicklung der WES-SLING GmbH keine Positivbefunde für Cefuroxim in Oberflächengewässer oder KA-Abläufen detektiert werden.

Deutliche Unterschiede zeigen sich allerdings in der Reduzierung der Arzneimittelrückstände während der einzelnen Prozessketten. Bei allen Verfahren mit einer thermischen Prozess-Komponente (Ash-Dec®, PYREG®, TCR®30) konnten keine Arzneimittelrückstände in den Rezyklaten festgestellt werden. Dabei ist es schwierig einzuordnen, bei welcher spezifischen Temperatur die einzelnen Arzneimittel vollständig verbrennen. Nach den vorliegenden Daten muss die Temperatur größer 210°C betragen, da beim AVA Cleanphos Verfahren diese im Prozess erreichte Temperatur nicht zu einer vollständigen Reduzierung ausreichte. Bei den thermischen Verfahren dieser Studie wurden Größenordnungen von mind. 400-500°C erreicht. Bei klassischen Veraschungen von Feststoffen werden im Laborbereich Temperaturen von 815°C herangezogen.

Bei den in dieser Studie beprobten Technologien ohne weitergehende thermische Komponente zeigten sich in den Rezyklaten deutliche Unterschiede in den Reduktionsraten. In der Prozesskette 1 konnte das Stuttgarter Verfahren anhand der vorliegenden Daten die beste Reduktionsrate bei der Konzentration der Arzneimittelrückstände erreichen (Ciprofloxacin max. 61 µg/kg im MAP). Das AirPrex®-Verfahren an der KA Berlin-Waßmannsdorf zeigte im MAP eine maximale Konzentration von 1100 µg/kg beim Ciprofloxacin.

Das P-ROC Verfahren ist nicht direkt mit den anderen beiden Verfahren aus der Prozesskette 1 vergleichbar, da hier Abwasser als Ausgangsmatrix der Phosphorrückgewinnung verwendet wird. Trotzdem bleibt festzuhalten, dass auch hier dreistellige Konzentrationen im µg/kg-Bereich für die beiden Fluorchinolone im Rezyklat detektiert wurden.

In der Prozesskette IV konnte das AVA-Cleanphos Verfahren ebenfalls eine deutliche, aber keine vollständige Reduzierung der Arzneimittelbelastung in den Karbonisaten erreichen. Hier bleibt festzuhalten, dass weder die eingesetzte Temperatur während der hydrothermalen Karbonisierung (210°C) noch der erhöhte Druck (22 bar) für eine komplette Reduzierung der Arzneimittel ausreichten. Allerdings sollten zukünftig auch die Produkte aus dem nachgeschalteten Prozess auf Arzneimittelrückstände untersucht werden. Durch die weitere Aufbereitung kann es zu einer weiteren Abreicherung der Arzneimittelrückstände kommen.

Zudem sollten die in den P-Rezyklaten noch verbliebenen Arzneimittelrückstände auch in Bezug auf die Pflanzenverfügbarkeit des darin enthaltenen Phosphors betrachtet werden. Die P-Verfügbarkeit der einzelnen P-Rezyklate wurde anhand von Untersuchungen mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln aber auch in Vegetationsversuchen getestet und in Kratz et al. (2014) zusammengefasst (siehe Tabelle 20). Allerdings wurden in der Studie von Kratz et al. (2014) keine Karbonisate untersucht. Hier liegen Daten zum Verfahren von Pyreg mit einer Ameisensäurelöslichkeit von 23-61 % vor (Friedrich et al. 2013). Bei dem TCR® Verfahren von Fraunhofer UMSICHT sind etwa 62 % bis nahezu der gesamte Phosphor neutral-ammonciat-löslich. Allerdings hängt die Pflanzenverfügbarkeit nicht nur vom Phosphorrückgewinnungsverfahren selbst, sondern auch vom Klärschlamm ab. Zu berücksichtigen ist, ob beim Abwasserbehandlungsprozess der Phosphor chemisch oder biologisch gefällt wurde. Dies muss



bei der Beurteilung der Pflanzenverfügbarkeit der P-Rezyklate mit einbezogen werden. Weiterhin sollte auch der Rückgewinnungsgrad berücksichtigt werden, der bei den Fällungs- und Kristallisationsverfahren wesentlich niedriger als bei den thermo-chemischen Verfahren liegt.

Zusammenfassend kann die Studie jedoch klar herausstellen, dass alle Prozessketten und P-Rückgewinnungsverfahren signifikante Reduzierungen der Arzneimittelbelastung aus den Ausgangsmaterialien erreichen – bei einzelnen Verfahren sogar vollständig. Für eine umfassende Bewertung sollten jedoch weitere Parameter wie die Pflanzenverfügbarkeit und der Rückgewinnungsgrad betrachtet werden.

Tabelle 20: Pflanzenverfügbarkeit der P-Rezyklate (Kratz et al. 2014)

| Produktname                               | W*          | NAC* | AAC*    | ZS*      | AS*      |
|-------------------------------------------|-------------|------|---------|----------|----------|
| P-Roc                                     | 0,05-0,16 % | k.A. | 56-66 % | 83-100 % | 99-100 % |
| MAP Referenz 1<br>(Stuttgarter Verfahren) | 1,2 %       | k.A. | 67 %    | 80 %     | 93 %     |
| MAP Referenz 2<br>(Stuttgarter Verfahren) | 1,9 %       |      |         | 44 %     |          |
| MAP (AirPrex)                             | 0,73 %      | 92 % | 6,3 %   | 100 %    | 97 %     |
| Ash Dec Referenz 1                        | 6,2 %       | k.A. | 41 %    | 46 %     | 42 %     |
| Ash-Dec Referenz 2                        | 0,04 %      | 13 % | 0,39 %  | 90 %     | 82 %     |

\*Anteil an mineralsäurelöslichem Phosphor

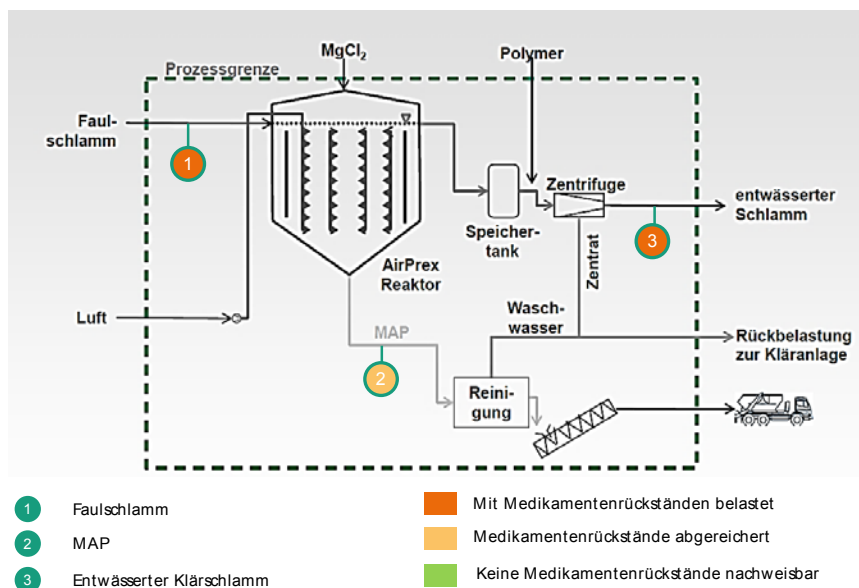
W – Wasser, NAC – Neutrales Ammoniumcitrat, AAC – Alkalisches Ammoniumcitrat, ZS – Zitronensäure, AS – Ameisensäure

## 5.2 Verteilungspfade und Abreicherungspotenzial von Arzneimittelrückständen bei den einzelnen Phosphorrückgewinnungsverfahren

Auf Basis der vorgenommenen Analysen wird im folgenden Kapitel dargestellt, wie sich die Medikamentenrückstände auf die jeweiligen Ströme der einzelnen Phosphorrückgewinnungsverfahren verteilen. Ausgehend vom Klärschlamm, der im Rahmen dieser Untersuchungen immer Rückstände von Medikamenten aufwies, wird gezeigt inwieweit eine Reduktion dieser Stoffe stattgefunden hat. Hierfür wird eine Abstufung in drei Kategorien vorgenommen. Die erste Kategorie steht für Stoffströme, die mit Medikamentenrückständen belastet sind. Wie bereits erwähnt, trifft dies vor allem auf die eingesetzten Klärschlämme zu. Die zweite Kategorie steht für die Abreicherung der Medikamentenrückstände beim Durchlaufen des jeweiligen Verfahrens. Die dritte Kategorie zeigt an, dass keine Medikamentenrückstände mehr nachweisbar sind. Eine Aufkonzentrierung konnte in keinem der Stoffströme nachgewiesen werden. Die Darstellung der Verteilungspfade dient der Abschätzung des Risikos für den Eintrag von Arzneimittelrückständen durch die P-Rezyklate in die Umwelt. Im Folgenden werden dazu die einzelnen Verfahren mit den Probennahmestellen dargestellt.

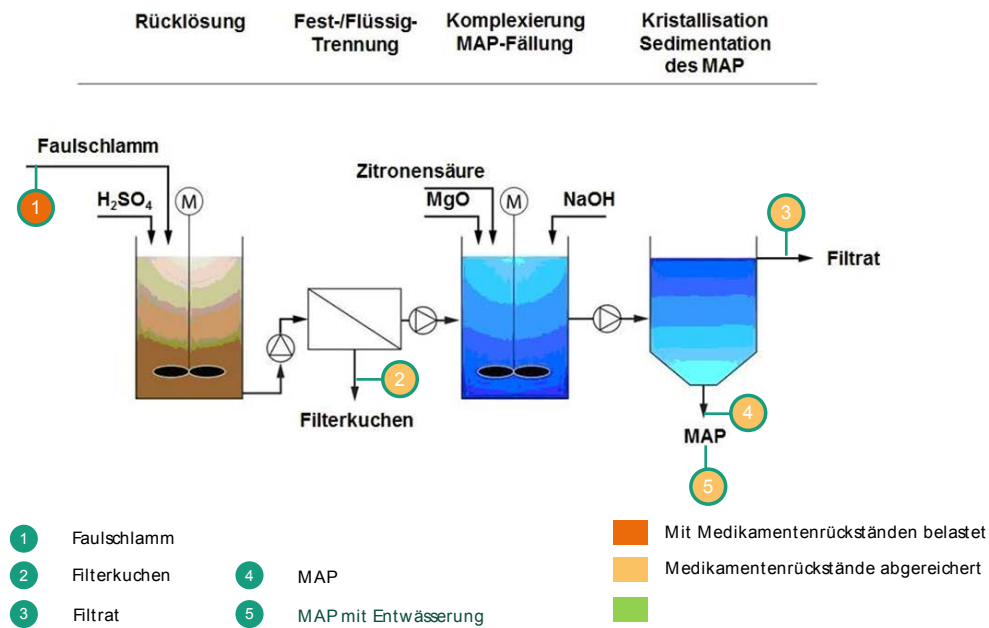
Die Abbildungen 21 bis 24 zeigen die Verfahren der Prozesskette I. Es handelt sich ausschließlich um nasschemische Verfahren, deren Produkte MAP bzw. CAP sind. Bei allen betrachteten Verfahren dieser Prozesskette zeigt sich eine Reduktion der Schadstoffkonzentrationen. Auch die Frachten werden verringert, da der Anteil von MAP etwa nur 3-5 % vom ursprünglichen trockenen Klärschlamm bei gleichzeitig weit höheren P-Gehalten von theoretisch 23 % ausmacht. Nur beim P-RoC Verfahren können keine Verteilungspfade angegeben werden, da Ausgangsstoff und Produkt in unterschiedlichen Matrices vorliegen und somit nicht vergleichbar sind. Beim AirPrex®-Verfahren und beim P-Roc Verfahren wurden im abgereicherten Klärschlamm bzw. beim Phosphor abgereicherten Prozesswasser gleiche Konzentrationen wie im Ausgangsstoff gemessen. Dagegen findet sowohl beim Stuttgarter Verfahren als auch beim MSE Verfahren ebenfalls eine Reduktion der Schadstoffe in den Nebenströmen statt. Beim MSE Verfahren zeigt sich zusätzlich, dass bereits durch die Ultrafiltration eine Abreicherung im phosphorhaltigen Permeat als Vorprodukt des P-Rezyklats stattgefunden hat.

Abbildung 21: Verteilungspfade AirPrex®-Verfahren



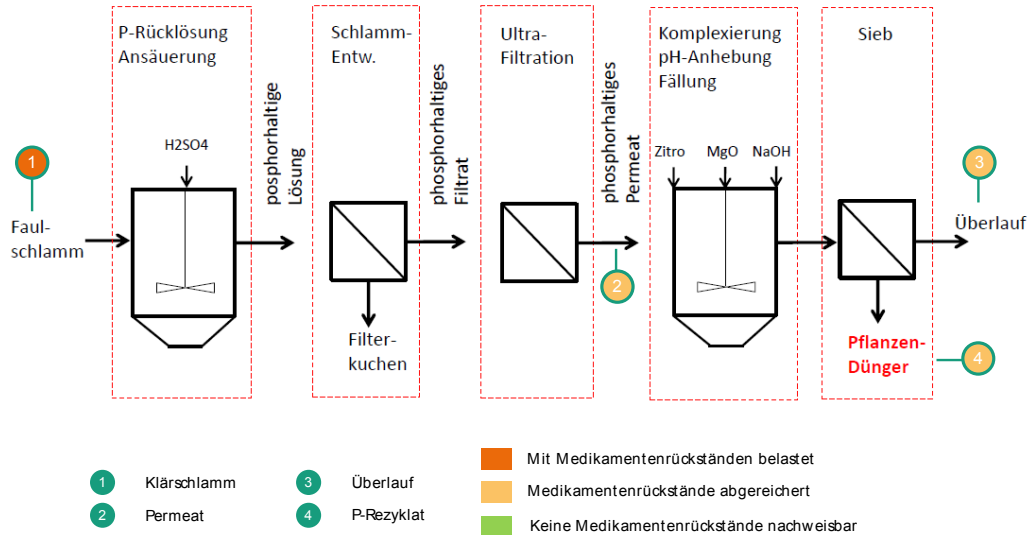
nach Wagenbach 2014

Abbildung 22: Verteilungspfade Stuttgarter Verfahren



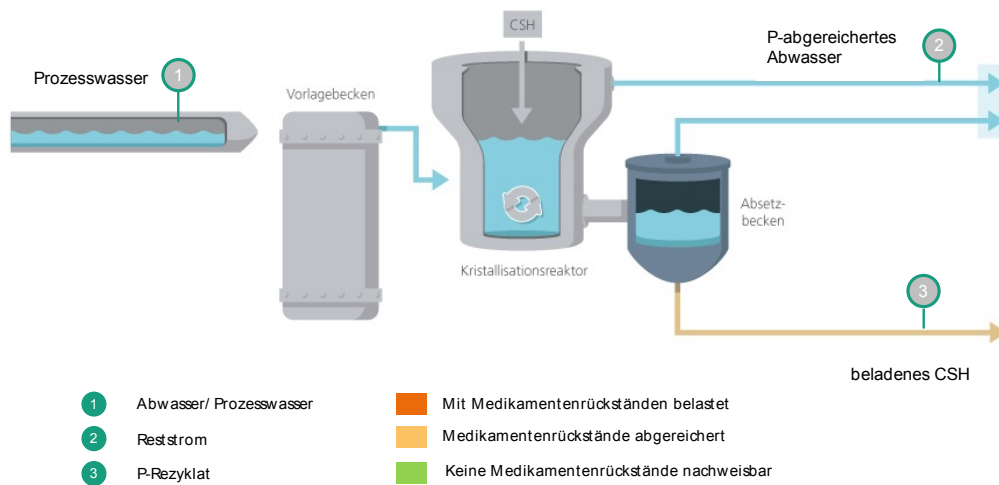
nach ISWA 2015

Abbildung 23: Verteilungspfade mobile P-Rückgewinnung – MSE GmbH



nach Turek 2016

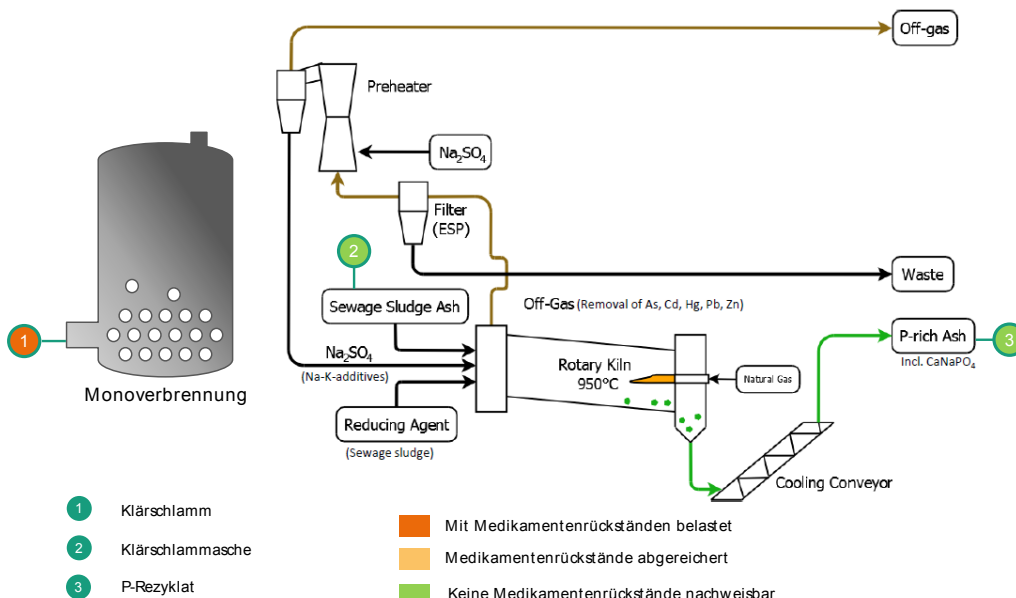
Abbildung 24: Verteilungspfade P-Roc Verfahren



nach Schuhmann 2015

In Abbildung 25 ist das einzige hier betrachtete Verfahren der Prozesskette II dargestellt. Es handelt sich um das AshDec Verfahren als Vertreter der thermo-chemischen Verfahren mit dem Phosphor aus Klärschlammasche aus Monoverbrennungsanlagen zurückgewonnen werden kann. Es hat sich gezeigt, dass bereits in der Monoverbrennung die Medikamentenrückstände zerstört werden, sodass in der Asche kein Nachweis mehr möglich war. Demzufolge wurden auch keine Medikamentenrückstände in das Verfahren eingebracht.

Abbildung 25: Verteilungspfade AshDec Verfahren

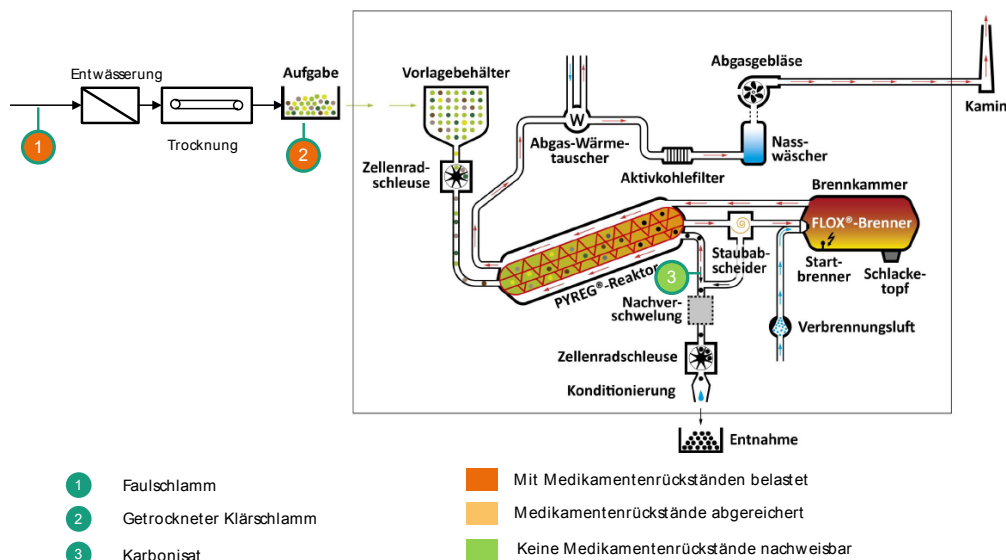


nach Herzel 2015

Die Abbildung 26 bis 28 zeigen die Karbonisierungsverfahren der Prozesskette IV. Das PY-REG- und das TCR®-Verfahren gehören zu den Pyrolyseverfahren. Auf der Kläranlage Linz-Unkel, auf der eine PYREG-Anlage steht, wurde zusätzlich zum getrockneten Klärschlamm

auch eine Probe vor der Entwässerung genommen. Die Konzentrationen der Medikamentenrückstände bezogen auf die Trockensubstanz waren jeweils in der gleichen Größenordnung. Somit ist davon auszugehen, dass über die Verfahrensstufen Entwässerung und Trocknung keine der untersuchten Substanzen abgetrennt werden. Dies sollte jedoch durch eine genaue Untersuchung des Presswassers aus der Entwässerung und des Brüdens aus dem Trockner abgesichert werden. In den Karbonisaten beider Verfahren wurden keine Medikamentenrückstände mehr nachgewiesen. Diese wurden durch die hohen Prozesstemperaturen zerstört.

Abbildung 26: Verteilungspfade PYREG Verfahren



nach Pyreg 2015

Abbildung 27: Verteilungspfade TCR® Verfahren

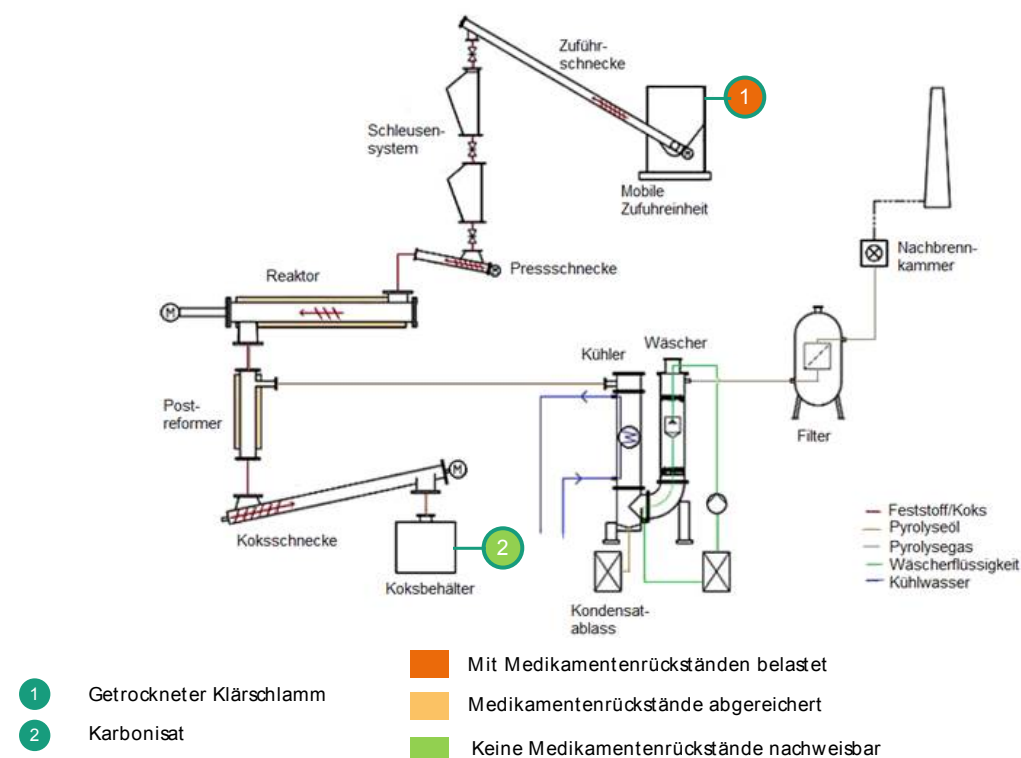
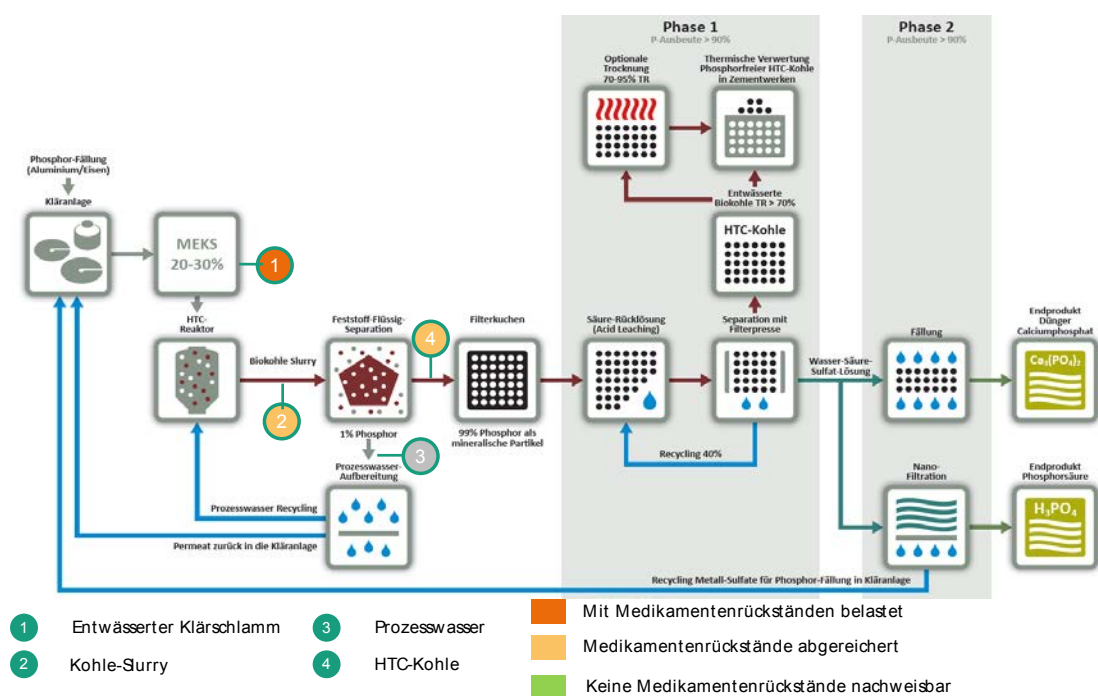


Abbildung 28: Verteilungspfade AVA Cleanphas Verfahren



nach AVA-CO2 2015

Beim AVA Cleanphas Verfahren wurden ebenfalls die Medikamentenrückstände im Produkt, der HTC-Kohle, abgereichert. Jedoch konnten, wie bereits in Kapitel 4 erwähnt, noch Konzentrationen von Ciprofloxacin und Levofloxacin nachgewiesen werden. Da diese sowohl im Kohle-Slurry (vgl. Abbildung 26, Probenahmestelle 2) als auch nach der Fest-Flüssig-Separation in der HTC-Kohle (vgl. Abbildung 26, Probenahmestelle 4) bezogen auf die Trockensubstanz in der gleichen Größenordnung lagen, kann davon ausgegangen werden, dass die noch verbliebenen Rückstände im Feststoff geblieben und nicht in die Flüssigphase (vgl. Abbildung 26, Probenahmestelle 3) übergegangen sind. Das Prozesswasser konnte jedoch aufgrund von erheblichen Matrixproblemen nicht analysiert und somit in diese Bewertung einbezogen werden.



### 5.3 Umweltverhalten und ökotoxische Wirkung von Arzneimittelrückständen

Die Beurteilung, ob von Humanarzneimittelrückständen, die in P-Rezyklaten nachweisbar sind, eine negative Wirkung auf das (terrestrische) Ökosystem ausgeht, kann bisher nur grob abgeschätzt werden. Die Daten, die für ein ERA (Environmental Risk Assessment) während der Produktzulassung erhoben werden, sind häufig nicht öffentlich verfügbar, da diese für Zulassungszwecke nur den beteiligten Behörden zur Verfügung gestellt werden. Zudem liegt für sogenannte Altarzneimittel, die vor 2006 zugelassen wurden, oft keine Umweltrisikobewertung vor, da diese Daten erst seit 2006 gesetzlich gefordert sind. Publierte Daten aus der Literatur sind häufig auf die Effekte gegenüber aquatischer Organismen beschränkt, da hierfür meist nur der Eintragspfad in Oberflächen- und Grundwasser betrachtet wird. Deshalb liegen Daten zu Effekten auf terrestrische Organismen für Humanarzneimittel kaum vor.

Für Klärschlamm, der als Eingangsstoff bei der Phosphatrückgewinnung eingesetzt wird, wurden schon in einer vorausgegangenen Literatur-Studie (Konradi et al. 2014) wichtige umweltrelevante Einflussgrößen einzelner Pharmazeutika zusammengestellt und bewertet. So sind neben der Konzentration des Wirkstoffes im Abwasser und im Klärschlamm, der Wasserlöslichkeit, der Sorption an die organische Bodenmatrix ( $K_{oc}$ ) auch die unterschiedlichen Transformationsprozesse über die „Dissipation Time“ ( $DT_{50}$ ) im Boden wichtige Kenngrößen, um eine Gefährdung abschätzen zu können. Jedoch sind auch hier nur wenige Daten verfügbar und auswertbar. Der Großteil der Daten liegt für den Wasserpfad vor und wurde für die Berechnung eines PNEC (predicted no effect concentration) zu MEC (measured effect concentration) Verhältnisses für eine Wirkungsanalyse genutzt (Bergmann et al. 2011).

In diesem Projekt, wurden die gemessenen Konzentrationen der periodisch angelegten Messkampagnen genutzt und die als „worst case“ anzusehenden höchsten Gehalte der untersuchten Arzneimittelrückstände für eine Betrachtung zu Grunde gelegt. Eine weitere Behandlung der P-Rezyklate oder eine anschließende Vermischung bei einer Produktherstellung wurde hier nicht weiter berücksichtigt. Auch sind Transformationsprodukte, die bei der P-Rezyklierung entstehen können, unberücksichtigt. Ob eine Freisetzung der Arzneimittelrückstände aus den P-Rezyklaten stattfindet und damit eine (Bio-)Verfügbarkeit vorhanden ist, sollte in weiteren Studien durch Freisetzungstests, z. B. mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln bei gleichzeitiger Nutzung von Festphasenextraktionsmitteln (z.B. Tenax (Machholz et al. (2011); oder Biotests, z.B. den Pflanzenwachstumshemmtest, nachgewiesen werden. Das Pflanzen z.B. über das Porenwasser aber auch nach Freisetzung mit Wurzelexsudaten Wirkstoffe in Wurzeln und Blätter aufnehmen und anreichern können, wurde für einige Wirkstoffe bereits beschrieben (Carter et al. 2014).

Anhand der ermittelten Gehalte der Wirkstoffe in P-Rezyklaten werden nicht alle untersuchten Substanzen weiter betrachtet. Da die Substanzen 17-alpha-Ethinylestradiol, 17-beta-Estradiol, Sulfamethoxazol und Cefuroxim in P-Rezyklaten nicht nachweisbar sind, wird davon ausgegangen, dass ein negativer Effekt auf terrestrische Ökosysteme aufgrund der geringen Eintragsmengen nicht zu erwarten ist.

Aufgrund der physiko chemisch Eigenschaften und der Molekülstruktur ist eine Ausbreitung der hier betrachteten Wirkstoffe in der Luft nicht berücksichtigt. Ein partikulärer Stofftransport über Staub kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Nachfolgend werden die nachgewiesenen Arzneimittelrückstände hinsichtlich des Umweltverhaltens und der Ökotoxizität anhand von Daten aus der Literatur diskutiert. Eine detaillierte Übersicht zum Umweltverhalten ist für jeden untersuchten Wirkstoff in Form eines Steckbriefs zusammengestellt (siehe Anhang A).

**Einzelbetrachtung der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe****a) Ciprofloxacin:**

Für den Wirkstoff Ciprofloxacin der Klasse der Fluorchinolon-Antibiotika wurde eine hohe Priorität zur Aufnahme in Monitoringprogramme von Klärschlämmen vorgeschlagen (Konradi et al. 2014), da sich der Wirkstoff im Klärschlamm stark anreichert und gegenüber terrestrischen Organismen, vor allem Mikroorganismen (z.B. *Pseudomonas putida* EC<sub>50</sub> von 0,0093 mg/L) stark ökotoxisch wirkt. Eine Adsorption an der Bodenmatrix kann anhand des  $K_{OC}$  von 61000 L/g (Nowara et al. 1997) als wahrscheinlich angesehen werden. Es gibt Studien, die zeigen, dass die sehr geringe biologische Abbaubarkeit der Substanz in Kombination mit einem wiederkehrenden Eintrag zu einer Anreicherung in Umweltmedien führen kann. Beim Abbau können photochemische Prozesse eine Rolle spielen. Eine Mobilisierbarkeit aus der Bindung an die Bodenmatrix im Zusammenhang mit einer Aufnahme in Pflanzen wurde ebenfalls beobachtet (Lilienberg et al. 2010).

**b) Levofloxacin:**

Für den Wirkstoff Levofloxacin ebenfalls aus der Klasse der Fluorchinolon-Antibiotika wurden noch keine Empfehlungen für ein Klärschlammmonitoring abgeleitet. Jedoch wird es aufgrund von steigenden Verbrauchszahlen ein weiterer Kandidat für ein Monitoring sein. Da Levofloxacin ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie Ciprofloxacin aufweist, sind Antibiotika-Rückstände in der Umwelt und somit auch in Böden, nach der Klärschlammausbringung, zu erwarten. Der  $K_{OC}$  wurde mit 44000 L/g (Nowara et al. 1997) beschrieben, sodass eine Sorption an der Bodenmatrix sehr wahrscheinlich ist. In der Literatur ist wie für Ciprofloxacin ebenfalls eine geringe biologische Abbaubarkeit, beschrieben (Al-Ahmad et al. 1999). Studien zur Pflanzenverfügbarkeit liegen zurzeit noch nicht vor. Es kann ein ähnliches Verhalten wie beim Strukturanalogen Ciprofloxacin vermutet werden. Ökotoxische Wirkungen wurden bei Mykorrhiza Pilzen und Pflanzen beobachtet.

**c) Carbamazepin:**

Carbamazepin aus der Wirkstoffgruppe der Antiepileptika wird in Kläranlagen nur unzureichend abgebaut (Pfluger et al. 2001) und gelangt über gereinigtes Abwasser und die Ausbringung mit Klärschlämmen in die Umwelt. In Umweltmatrices kann die Substanz durch Photolyse mit Hydroxylradikalen abgebaut werden. Anhand des beschriebenen  $K_{OC \text{ Boden}}$  2630 L/kg (Bergmann et al. 2011), wird eine Mobilität und Verlagerung in Böden nicht ausgeschlossen. Eine Umweltqualitätsnorm für den Wirkstoff Carbamazepin ist für Sediment (Süßwasser) mit 19,4 µg/kg vorgeschlagen worden (Wenzel et al. 2015). Auch hier wurden toxische Wirkungen bei Mykorrhiza Pilzen und Pflanzen beobachtet.

**d) Diclofenac:**

Diclofenac aus der Wirkstoffgruppe der Analgetika ist aufgrund der geringen biologischen Abbaubarkeit in der Kläranlage in Klärschlamm und Oberflächengewässern, so wie in P-Rezyklaten nachgewiesen worden. Aufgrund der Molekülstruktur liegt Diclofenac hauptsächlich dissoziiert vor, kann aber abhängig vom pH-Wert auch an die organische Bodenmatrix  $K_{OC \text{ Boden}}$  von 245 L/g (Baron et al. 2009) binden. Durch Photolyse kann Diclofenac schnell transformiert werden (Buser et al. 1998). Im Gegensatz zur geringen Abbaubarkeit in Kläranlagen ist eine biologische Abbaubarkeit in Sedimenten beschrieben (Gröning et al. 2007). Untersuchungen zur Aufnahme in Pflanzen sowie zu ökotoxischen Wirkungen auf Organismen im Boden liegen nicht vor.

e) **Metoprolol:**

Metoprolol, ein Betablocker, wurde in Klärschlamm und Oberflächengewässern nachgewiesen, sowie in P-Rezyklaten gefunden. Aufgrund des  $K_{OC \text{ Boden}}$  von 18 - 110 L/kg (Wenzel et al. 2015) ist eine Adsorption an die Bodenmatrix als gering anzusehen. Untersuchungen zur Aufnahme in Pflanzen liegen nicht vor. Ebenso wurden keine ökotoxikologischen Wirkungen auf Mikroorganismen im Boden beobachtet.

f) **Clarithromycin:**

Für den Wirkstoff Clarithromycin aus der Gruppe der Makrolid-Antibiotika wurde eine hohe Priorität zur Aufnahme in Monitoringprogramme von Klärschlämmen vorgeschlagen, da Hinweise auf ökotoxikologische Effekte gegenüber Bodenmikroorganismen vorliegen (Konradi et al. 2014). Clarithromycin wird in Kläranlagen nur in geringem Maße abgebaut (Castiglioni et al. 2006), so dass der Stoff auch in einigen P-Rezyklaten nachgewiesen werden konnte. Es ist nicht gut wasserlöslich und kann aufgrund **des KOC Boden von 50 L/kg als mobil betrachtet werden.**

g) **Bezafibrat:**

Bezafibrat, ein Lipidsenker, wird in Klärschlamm und Oberflächengewässern nachgewiesen, da es in hohen Mengen eingesetzt wird und nicht leicht biologisch abbaubar ist. In einigen P-Rezyklaten wurde es ebenfalls gefunden. Es ist nicht gut wasserlöslich und kann aufgrund des  $K_{OC \text{ Boden}}$  von 205 bis 414 L/kg (Wenzel et al. 2015) als mobil betrachtet werden. Ergebnisse zu ökotoxischen Wirkungen auf Bodenorganismen liegen nicht vor.

## 6 Technischer Workshop

Die Ergebnisse des Vorhabens wurden am 12. Oktober 2017 im Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit in Berlin vorgestellt. Neben Vertretern des Ministeriums und des Umweltbundesamts nahmen Verfahrensentwickler und Stakeholder aus Berlin und den Niederlanden teil (vgl. Tabelle 21). Präsentiert wurden die Ergebnisse von Fraunhofer UMSICHT und der Wessling GmbH.

Tabelle 21: Teilnehmerliste

| Name      | Vorname        | Firma                                                           | Ort                 |
|-----------|----------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------|
| Bouché    | Martin         | MSE Mobile Schlammentwässerung GmbH                             | Karlsbad-Ittersbach |
| Wickert   | Peter          | Pyreg GmbH                                                      | Dörth               |
| Kabbe     | Christian      | Isle Utilities B.V.                                             | Berlin              |
| Kraus     | Fabian         | Kompetenzzentrum Wasser Berlin                                  | Berlin              |
| Grinthen  | Esther van der | National Institute for Public Health and the Environment        | Bilthoven (NL)      |
| Spijker   | Job            | National Institute for Public Health and the Environment        | Bilthoven (NL)      |
| Dexheimer | Kai            | Wessling GmbH                                                   | Altenberge          |
| Mundt     | Matthias       | Wessling GmbH                                                   | Altenberge          |
| Heitz     | Katharina      | Wessling GmbH                                                   | Altenberge          |
| Jung      | Rolf           | Fraunhofer UMSICHT                                              | Sulzbach-Rosenberg  |
| Stenzel   | Fabian         | Fraunhofer UMSICHT                                              | Sulzbach-Rosenberg  |
| Radde     | Claus-André    | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit | Bonn                |
| Vogel     | Ines           | Umweltbundesamt                                                 | Dessau              |
| Konradi   | Sabine         | Umweltbundesamt                                                 | Dessau              |
| Roskosch  | Andrea         | Umweltbundesamt                                                 | Berlin              |
| Vogel     | Julia          | Umweltbundesamt                                                 | Berlin              |
| Galandier | Christine      | Umweltbundesamt                                                 | Berlin              |

Der Abschlussworkshop wurde durch den Auftraggeber der Studie, dem Umweltbundesamt, vertreten durch Frau Dr. Vogel, eröffnet. Frau Dr. Vogel erläuterte die Hintergründe des Vorhabens, die sich aus der Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) für die zukünftige Verwertung und Entsorgung von Klärschlämmen ergeben haben. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, soll zukünftig Phosphor aus Klärschlämmen von Abwasserbehandlungsanlagen > 50.000 EW und einem Phosphorgehalt von mindestens 20 g P/ kg KS (TS) zurückgewonnen werden. Ein Ausbringen dieser Schlämme direkt auf landwirtschaftliche Nutzflächen ist dann nicht mehr möglich.

Während Schwermetallgehalte (z.B. Cadmium, Chrom, Blei, Nickel, Quecksilber) und auch die Gehalte organischer Schadstoffe (z.B. PCDD/F, PCB, AOX) in den letzten Dekaden drastisch zurückgegangen sind, kamen neue Schadstoffe, wie Chemikalien, Substanzen aus Wasch- und Reinigungsmitteln, Biozide, sowie auch Arzneimittelrückstände hinzu. Bei den letzteren beiden Stoffgruppen handelt es sich um biologisch hochaktive Stoffe, die auf Umweltorganismen im Gewässer aber auch im Boden Einfluss nehmen können, wenn sie dort ausgebracht werden. Ebenso können über den Klärschlamm Antibiotikaresistenzen gebildet oder verbreitet werden, die über die Nahrungskette in den menschlichen Organismus gelangen können. Daher sind neben der Analyse dieser Wirkstoffe in Klärschlamm auch Untersuchungen in den daraus hergestellten P-Rezyklaten notwendig, um eine Risikobewertung bezüglich deren Einsatz als Düngemittel oder Ausgangsstoff zur Düngemittelherstellung durchführen zu können.

Dr. Kabbe, der zudem auch Vertreter der Deutschen Phosphor-Plattform DPP e.V. ist, ging auf die rechtliche Betrachtung der P-Rezyklate ein. Dabei stand auch die Überarbeitung der Europäischen Düngemittelverordnung (EU DüMV) im Fokus. Zu Beginn muss geklärt werden, ob die einzelnen P-Rezyklate als Abfall, Rohstoff oder Produkt eingeordnet werden können. Einige Rezyklate finden sich bereits als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Düngemitteln oder als Düngemittel in der deutschen Düngemittelverordnung wieder. Für einige Rezyklate, wie beispielsweise die Karbonisate, ist die rechtliche Regelung jedoch noch offen. Aktuell befindet sich die EU DüMV in der Überarbeitung, mit dem Ziel neben den mineralischen auch die bio-basierten Düngemittel zu regeln und eine Erhöhung der Qualität, vor allem mit Bezug auf die Sicherheit zu gewährleisten. Letztendlich sollen 30 % der Erz basierten Phosphordünger durch Rezyklate substituiert werden. Derzeit sind verschiedene Arbeitsgruppen, wie z.B. STRUBIAS (Struvite, Biochar & Ashes) damit beschäftigt, Kriterien für die Einstufung und Bewertung von Rohstoffen für die Herstellung von Düngemitteln und die Düngemittel selbst aus alternativen Quellen zu erarbeiten.

Fabian Kraus vom Kompetenzzentrum Wasser Berlin präsentierte einen Ansatz zur quantitativen Risikobewertung von Arzneimittelrückständen in P-Rezyklaten. Er stellte dabei die Methodik vor, die in dem ebenfalls vom Umweltbundesamt geförderten Vorhaben „PHORWÄRTS - Ökobilanzieller Vergleich der konventionellen P-Düngemittelproduktion mit der P-Rückgewinnung aus dem Abwasserpfad“ (FKZ 3716 31 330 0) angewendet wurde. Diese basiert im Wesentlichen auf den vier Schritten Gefahrenidentifikation, Gefahrenbeschreibung, Expositionsabschätzung und Risikocharakterisierung. Im ersten Schritt wurden die zu untersuchenden Stoffe identifiziert. Dies waren neben Arzneimittelrückständen auch unpolare persistente organische Schadstoffe und Schwermetalle. Weiterhin wurden die einzubeziehenden Stoffströme ausgewählt. Dabei handelte es sich hier um Klärschlamm, Klärschlammasche, P-Rezyklate und konventionelle P-Dünger. Das zu schützende Gut sind der Mensch, die Bodenorganismen und die aquatische Umwelt. Zur Gefahrenabschätzung wurden die sogenannten Predicted No Effect Concentrations (PNEC) herangezogen. Konzentrationen, die unterhalb dieser Werte liegen, gelten als unbedenklich. Für die Expositionsabschätzung und die Risikocharakterisierung wird die Predicted Environmental Concentration (PEC) berechnet und der PNEC gegenübergestellt. Bei der Risikobewertung besteht ein Zusammenhang zwischen der Toxizität des zu bewertenden Stoffs, dessen Konzentration und Exposition. Durch die

quantitative Bewertung kann eine Gefahr belegt oder ausgeräumt werden, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass ein gewisses Restrisiko bestehen bleibt.

Vertreter des National Institute for Public Health and the Environment stellten die Situation bezüglich der P-Rezyklate bzw. speziell für Struvit (MAP) in den Niederlanden dar. In den Niederlanden wird derzeit kein Klärschlamm direkt der Bodenanwendung zugeführt, sondern komplett zur energetischen Nutzung verbrannt. Die Phosphorrückgewinnung ist hier exportgetrieben, da die Niederlande aufgrund eines hohen Gülleaufkommens bereits Phosphorüberschüsse auf ihren landwirtschaftlichen Flächen zu verzeichnen haben. Arzneimittelrückständen werden bereits in Grund- und Oberflächenwasser festgestellt und verursachen Probleme bei der Trinkwasseraufbereitung. Auch in Struvit-Proben konnten Arzneimittelrückstände detektiert werden. Daher wird auch in den Niederlanden eine Methode zur Risikobewertung und entsprechende Kriterien erarbeitet.

Im Anschluss erfolgte die Präsentation der Projektergebnisse durch Fraunhofer UMSICHT und Wessling GmbH wie in diesem Bericht dargestellt. Mit der Darstellung der Ergebnisse wurde die Diskussion mit allen Workshop-Teilnehmern eingeleitet. Dabei wurde auf folgende Punkte eingegangen.

Grundsätzlich muss die Datenlage zu den Rezyklaten verbessert werden. Die Ergebnisse in diesem Vorhaben basieren nur auf einzelnen Proben von wenigen ausgewählten Anlagen, die nur über einen kurzen Zeitraum genommen wurden. Eine höhere Probendichte über mehrere Jahre ist hier sinnvoll. Damit kann man neben saisonalen Schwankungen auch zeitliche Trends bei der Entwicklung der Arzneimittelkonzentrationen in den Rezyklaten erkennen. Durch die Einbeziehung mehrerer Rückgewinnungsanlagen kann festgestellt werden, ob bestimmte Werte anlagen- oder verfahrensspezifisch sind.

Da jedoch bei allen untersuchten Rezyklaten eine Verringerung der Arzneimittelrückstände gegenüber dem ursprünglichen Klärschlamm festgestellt wurde, sollte man für alle Rezyklate die Möglichkeit sich am Markt zu etablieren, offenhalten. Statt einer technischen Einschränkung ist hier ein Monitoring empfehlenswert. Für eine praktikable Umsetzung des Monitorings sollten Stellvertreter- bzw. Indikatorsubstanzen für die jeweiligen Stoffgruppen identifiziert werden. Neben der rein chemischen Analyse sollte das Monitoring auch durch biologische Untersuchungen (sogenannte Bio-Essays) ergänzt werden.

Karbonisate aus Klärschlamm sind derzeit als Düngemittel rechtlich nicht geregelt. Jedoch sollten sie anhand ihrer Eigenschaften beurteilt und Qualitätskriterien für sie erarbeitet werden. Dies bietet Handlungssicherheit für den Einsatz von Karbonisaten als Ausgangsstoff für die Düngemittelproduktion oder direkt als Düngemittel.

Werden neue Düngeprodukte in den Markt eingeführt und verlieren diese Produkte dadurch ihren Abfallstatus, müssen sie nach REACH registriert werden. Dies ist bereits für MAP und Klärschlammasche geschehen. Hier muss nur nachgewiesen werden, dass die Stoffzusammensetzung entsprechend ist und die in den Verkehr zu bringenden Mengen der vorherigen Registrierung entsprechen.



## 7 Handlungsempfehlungen

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen werden Handlungsempfehlungen abgeleitet. Diese unterteilen sich in politische, technische und flankierende Maßnahmen.

### Politische Maßnahmen

Es wird empfohlen ein Monitoring der Klärschlämme auf deren Belastung mit Medikamentenrückständen durchzuführen, um die Entwicklung der Arzneimittelrückstände in den Klärschlämmen und Punktquellen zu ermitteln. In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll Stellvertretersubstanzen, die repräsentativ für die jeweiligen Stoffgruppen sind, zu identifizieren. In Abhängigkeit von den ökotoxikologischen Wirkungen, und den Ergebnissen des Monitorings sollten für die Stellvertretersubstanzen Qualitätsnormen für den Boden festgelegt werden. Ähnliches gibt es bereits mit den Umweltqualitätsnormen im Wasserbereich (siehe Kapitel 5.1). Hier wurden für ausgewählte Schadstoffe Umweltqualitätsnormen, wie beispielsweise eine maximal zulässige Konzentration oder eine Jahresdurchschnittskonzentration oder Qualitätsstandard für Sediment vorgeschlagen (Wenzel et al. 2015). Dabei richtet sich die Auswahl der Stoffe nach dem zu erwartenden Risiko für die Umwelt.

Ebenso muss die Datendichte bei den P-Rezyklaten erhöht werden. Neben den Konzentrationen an Arzneimittelrückständen, die Rückschlüsse auf die Reduktionsleistung der Rückgewinnungstechnologien zulassen, werden auch Daten zum Verhalten der P-Rezyklate im Boden benötigt. Dies betrifft sowohl die Freisetzung der Wirkstoffe im Boden als auch die biologische Verfügbarkeit, die mit Freisetzungstests und Bioassays untersucht werden kann. Auch hier kann bereits auf Vorarbeiten zur Untersuchung der Auswirkung bestimmter Wirkstoffe auf aquatische Organismen verwiesen werden, die als Hinweis für die Wirkung im Boden dienen kann. Allerdings ist es wichtig die Wirkung von Arzneimittelrückständen, vor allem Antibiotika direkt auf Bodenorganismen sowie der Bodenfunktion besser zu untersuchen und Datenlücken zu schließen. Bei ausreichender Datenbasis kann eine Umweltrisikobewertung für die einzelnen Rezyklate, wie sie beim Technischen Workshop für das Projekt PHORWÄRTS dargestellt wurde, durchführen.

Thermo-chemische Verfahren mit Prozesstemperaturen von über 500 °C bzw. einer vorgeschalteten Monoverbrennung zerstören die Medikamentenrückstände und eignen sich somit besonders für die Behandlung von Klärschlämmen mit hohen organischen Belastungen. Bei niedrig belasteten Klärschlämmen könnten jedoch die Fällungs- und Kristallisationsverfahren eingesetzt werden, da sie die Konzentrationen zumindest senken und der im Fällungsprodukt enthaltene Phosphor gut pflanzenverfügbar ist. Demzufolge sollten auch Qualitätskriterien für die Phosphorrezyklate entwickelt werden, die beispielsweise den Phosphorgehalt und die Pflanzenverfügbarkeit ins Verhältnis zu möglicherweise noch verbliebenen Medikamentenrückständen setzen. Zieht man die Daten aus Tabelle 20 heran, so sieht man, dass die MAP-Produkte sowie das P-Roc-Produkt tendenziell höhere Pflanzenverfügbarkeiten aufweisen als das aschebasierte Produkt von Ash-Dec. Die Karbonisate des Pyreg- und TCR-Verfahrens liegen eher dazwischen. Allerdings muss bei dieser Einschätzung auch die Herkunft des Klärschlamms einbezogen werden. Die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphors wird auch durch den Abwasserbehandlungsprozess bzw. der Phosphorelimination, ob diese chemisch oder biologisch durchgeführt wird, beeinflusst.

Auf Basis der oben beschriebenen Maßnahmen können Grenzwerte für Arzneimittelwirkstoffe in P-Rezyklaten erarbeitet werden, bei denen keine Auswirkung auf die Umwelt zu erwarten ist. Diese sollten dann verbindlich in die Düngemittelverordnung aufgenommen werden, um Handlungssicherheit des Inverkehrbringens von P-Rezyklaten zu gewährleisten. Ebenso sollte auch die Aufnahme der P-Rezyklate, die die Qualitätsanforderungen erfüllen, in die Positivliste der Düngemittelverordnung erfolgen.

Bei der Entwicklung von Qualitätsnormen für P-Rezyklate aber auch für Klärschlämme, sollten hinsichtlich der Antibiotika-Resistenzproblematik, neben den Antibiotikarückständen auch Koselektoren wie Zink und Kupfer, welche Antibiotikaresistenzen fördern zusätzlich betrachtet werden. Hervorzuheben ist, dass die im Klärschlamm vorhandenen potenziell resistenten Mikroorganismen, durch die thermischen Verfahren zur P-Rückgewinnung abgetötet werden. Die Hygienisierungsleistung der einzelnen P-Rückgewinnungsverfahren sollte auch in die Qualitätsnormen mit aufgenommen werden. Generell ist eine Hygienisierung von mit Antibiotika belasteten Matrices hoher Bakteriendichte, wie Klärschlamm aber auch Gülle ggfs. durch weiterverarbeitende Prozesse, P-Recycling, Vergärung, Kompostierung, eine sinnvolle Maßnahme zur Eindämmung der Verbreitung von resistenten Mikroorganismen in der Umwelt. Zudem hat das Umweltbundesamt 2018 auch ein Hintergrundpapier zu Reduzierung von Mikroverunreinigungen in Gewässern veröffentlicht, in dem weitere konkrete Maßnahmen vorgestellt werden (Umweltbundesamt 2018).

Auf Seiten der Pharmaindustrie sollte verstärkt an der biologischen Abbaubarkeit gearbeitet werden, um den Beseitigung der Substanzen im Klärwerksprozess bereits zu verbessern. Erste Ansätze zu biologisch abbaubaren Alternativen für Arzneimittelwirkstoffe gibt es bereits. Im Rahmen eines von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekts wird an der Leuphana Universität Lüneburg ein umweltverträgliches Antibiotikum entwickelt. Allerdings bedeutet dies auch eine Umstellung der Medikamentenherstellung für die Pharmaindustrie. Daher muss sie für dieses Thema sensibilisiert und überzeugt werden.

### Technische Maßnahmen

Mit den thermo-chemischen Verfahren wird eine komplette Zerstörung der Medikamentenrückstände erreicht. Diesbezüglich sind auch keine weiteren technischen Maßnahmen erforderlich. Dagegen sind in den Rezyklaten der Kristallisations- und Fällungsverfahren noch Arzneimittelrückstände nachweisbar, auch wenn diese stark abgereichert wurden. Zur Steigerung der Phosphorausbeute werden die Klärschlämme u.a. mit Säure zum Aufschluss der Zellen behandelt, um so zusätzlich Phosphor in Lösung zu bringen. Im Anschluss sollte eine verbesserte Fest-Flüssig-Trennung, z.B. mit einer Ultrafiltration durchgeführt werden, um den Anteil organischer Feststoffpartikel in der Flüssigphase zu reduzieren. Da viele Arzneimittelwirkstoffe an organischen Feststoffen sorbieren, könnten diese ebenfalls von der Flüssigphase abgetrennt werden. Bei der anschließenden Fällung bzw. Kristallisation kann dann ein weniger mit Medikamentenrückständen belastetes Produkt gewonnen werden. Hierfür sollten praktische Untersuchungen mit dieser zusätzlichen Separationsstufe durchgeführt werden, da neben der technischen Machbarkeit bzw. Praktikabilität auch der energetische und wirtschaftliche Aufwand zu untersuchen ist.

Ebenso wurden in dem Karbonisat des HTC-Verfahrens Rückstände aufgrund der niedrigen Prozesstemperaturen vorgefunden. Zur weiteren Senkung der Arzneimittelrückstände müsste dieses Karbonisat einer zusätzlichen Aufbereitung zugeführt werden. Speziell bei dem hier betrachteten Verfahren wird in einem nachgeschalteten Prozess Calciumphosphat und Phosphorsäure aus dem Karbonisat gewonnen. Diese Produkte sollten ebenfalls auf Arzneimittelrückstände getestet werden.

### **Flankierende Maßnahmen zur Verringerung der Arzneimittelgehalte in Klärschlämmen**

Grundlegend sollte eine Reduzierung des Eintrags von Medikamenten in den Abwasserpfad angestrebt werden. Informationskampagnen über die richtige Entsorgung alter Medikamente sind nach wie vor wichtig. Immer noch werden diese zum Teil über die Toilette oder dem Waschbecken und somit den Abwasserpfad entsorgt. Die Auswirkungen sind den Bürgern meist nicht bekannt. Zum anderen sollten kleinere Packungsgrößen bei den Medikamenten gewählt werden, sodass die Restbestände in den Haushalten minimiert werden. Auch sollten Ärzte und Patienten hinsichtlich einer sparsamen Medikamenteneinnahme sensibilisiert werden. Generell sollte auf eine ausreichende Gesundheitsvorsorge geachtet werden. Dies reduziert Erkrankungen und somit die Einnahme von Medikamenten. Vorsorgeprogramme werden bereits von Krankenkassen angeboten.

Auch der Aufbau von Einleitkatastern in den Einzugsgebieten von Kläranlagen zur Identifizierung von Punktquellen ist zielführend. Aufbauend auf dieser Analyse können Strategien unter Einbeziehung von Fachkreisen, wie der DWA, erarbeitet und umgesetzt werden, die ein risikofreies Phosphorrecycling ermöglichen. So könnte in Gebieten, in denen Punktquellen identifiziert wurden, die im vorhergehenden Abschnitt aufgeführten Aufklärungskampagnen verstärkt durchgeführt werden. Zusätzlich kann eine Vor-Ort-Behandlung des Abwassers an der Punktquelle zur Entfernung von Arzneimittelrückständen durchgeführt werden. Lässt sich der Eintrag nicht oder nur bedingt reduzieren, sollte in diesen Gebieten eine Phosphorrückgewinnungstechnologie eingesetzt werden, die eine sichere Zerstörung der Arzneimittelrückstände ermöglicht (vgl. Kapitel 4 und 5.2).

## 8 Quellenverzeichnis

- AbfAbIV (2001): Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen. (Abfallablagerungsverordnung - AbfAbIV).
- Adam, C., Krüger, O. (2013): Wertstoffpotential in deutschen Klärschlammaschen. Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall, Band 10. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky. S. 997-1014.
- Al-Ahmad A, Daschner FD, Kümmerer K (1999) Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. Arch Environ Contam Toxicol 37:158–163.
- Alexy, R. (2003). "Antibiotika in der aquatischen Umwelt: Eintrag, Elimination und Wirkung auf Bakterien." Dissertation, der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Umweltbundesamt Projektes (F&E-Vorhaben 298 63 722).
- Alfonso-Olivares, C.; Torres-Padrón, M.E.; Sosa-Ferrera, Z.; Santana-Rodríguez, J.J. (2013) Assessment of the Presence of Pharmaceutical Compounds in Seawater Samples from Coastal Area of Gran Canaria Island (Spain). *Antibiotics*, 2, 274-287.
- Anderer, Gilbert (2015): Persönliche Mitteilung von Dr. Gilbert Anderer von AVA-CO2 Forschung GmbH. Oktober 2015.
- AVA-CO2 (2015): Unternehmenshomepage - Über AVA-CO2. <http://www.ava-co2.com/web/pages/de/ueber-ava-co2.php>. abgerufen am 18.10.2015.
- Bach, Ladius (2015): Phosphor-Rückgewinnung mit der P-RoC-Technologie. Alltech Dosieranlagen GmbH. Weingarten (Baden). [http://www.alltech-dosieranlagen.de/fileadmin/user\\_upload/Beitrag\\_DWA\\_Kongress\\_Phosphor.pdf](http://www.alltech-dosieranlagen.de/fileadmin/user_upload/Beitrag_DWA_Kongress_Phosphor.pdf). abgerufen am 15.10.2015.
- Batchgeo (2015): P recovery from wastewater path 2015. <https://de.batchgeo.com/map/0f9d56a3aa57a51379a3cb23af27d202>. abgerufen am 16.10.2015.
- BAFU – Bundesamt für Umwelt (2009): Rückgewinnung von Phosphor aus der Abwasserreinigung: Eine Bestandsaufnahme, Umwelt-Wissen Nr. 0929. Bundesamt für Umwelt. Bern. 161 S.
- Baron, L., Havel, J., Purcell, M., Szpak, M., Kelleher, B., Paull, B. (2009): Predicting sorption of pharmaceuticals and personal care products onto soil and digested sludge using artificial neural networks. Analyst. 2009. 134. 663–670.
- Bergmann, A., Fohrmann, R., Weber, F.-A. (2011): Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimittel. Gutachten zum FKZ 360 14 013. Auftraggeber Umweltbundesamt. IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH (Hrsg. Mülheim an der Ruhr).
- Bergs, Claus.Gerhard (2014): Gesetzliche Rahmenbedingungen zur zukünftigen Klärschlammentsorgung und Phosphorrückgewinnung. In 27. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft 2014. Band 40. Aachen.
- BLAC: Rohweder, U. (2003). "Arzneimittel in der Umwelt - Auswertung der Untersuchungsergebnisse." Hrsg: Freie und Hansestadt Hamburg Behörde für Umwelt und Gesundheit Institut für Hygiene und Umwelt im Auftrag des Bund/Länderausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC).
- BMZ (2013): Bundesministeriums für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung. Phosphat- Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. Oktober 2013.
- Bogner, Rudolf (2015): AirPrex® MAP-Kristallisation in Verbindung mit Bio-P-Fällung. In: Kongress „Phosphorrückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik“. Bad Cannstatt. 24. und 25.06.2015.
- Boxall, A. B., L. A. Fogg, P. A. Blackwell, P. Kay, E. J. Pemberton and A. Croxford (2004). "Veterinary medicines in the environment." Rev Environ Contam Toxicol 180: 1-91..
- Brennan S. J., C. A. Brougham, J. J. Roche and A. M. Fogarty (2006). Multi-generational effects of four selected environmental oestrogens on *Daphnia magna*, Chemosphere 64: 49-55
- Büchler, Bernhard (2012): Klärschlammentsorgung mittels hydrothormaler Karbonisierung. HTC-Verfahren – die Vor- und Nachteile. In Umwelt Perspektiven. Illnau.

- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie e.V. GER-MAP 2015 (2016). Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland. Antiinfectives Intelligence. Rheinbach.
- Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D. (1998): Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science and Technology*. Vol. 32. No. 20. 3449-3456.
- BWB (2015): Produktblatt zum Rohstoff-Recycling Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm zur Düngemittelproduktion. Berliner Wasserbetriebe: [http://www.bwb.de/content/language2/downloads/Produktblatt\\_MAP\\_web\\_A3.pdf](http://www.bwb.de/content/language2/downloads/Produktblatt_MAP_web_A3.pdf), abgerufen am 19.10.2015.
- Carter, L.J., Harris, E., Williams, M., Ryan, J.J., Kookana, R.S., Boxall, A.B.A. (2014): Fate and Uptake of Pharmaceuticals in Soil-Plant Systems, *Journal of Agricultural Science and Food Chemistry*. 62. 816-825.
- Castiglioni, S., Fanelli, R., Pomati, F. et al. (2006): Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ Sci Technol* 40:357–363.
- Clara, M., Scheffknecht, C., Weiß, S. (2013): Eintrag von Arzneimittelwirkstoffen in die Umwelt Bericht UBA/UI-02/2013, Umweltinstitut des Landes Vorarlberg.
- Cleuvers, M. (2005) Initial risk assessment for three B-blockers found in the aquatic environment. *Chemosphere* 59: 199-205
- Cornel, P., Schaum, C. (2005): Von der Phosphorelimination zur Phosphorrückgewinnung. Verein zur Förderung des Instituts WAR – Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt und Raumplanung der TU Darmstadt e.V. – WAR – (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen – Schriftenreihe WAR 167, 75. Darmstädter Seminar – Abwassertechnik, Darmstadt, 12.-13.12.2005, S.13-38.
- Deutsches Patent (2010): Deutsches Patent DE102009020745A. Phosphatgewinnung aus Klärschlamm. Chemische FabrikBudenheim KG.
- Destatis (2015): Erhebung der öffentlichen Abwasserentsorgung – Klärschlamm. Statistisches Bundesamt Wiesbaden. Abgerufen am 21.09.2015.
- Destatis (2017): Tabellen Wasserwirtschaft: Klärschlammentsorgung aus der öffentlichen Abwasserbehandlung. Statistisches Bundesamt Wiesbaden. <https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/TabellenKlaerschlammverwertungsart.html>. abgerufen am 22.11.2017.
- Destatis (2017b): Wasserwirtschaft – Öffentliche und nichtöffentliche Wasserversorgung und Abwasserentsorgung 2013. Statistisches Bundesamt Wiesbaden. [https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/Eigengewinnung\\_Fremdbezug\\_Einleitung\\_Abwasser\\_2013.html](https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Wasserwirtschaft/Tabellen/Eigengewinnung_Fremdbezug_Einleitung_Abwasser_2013.html). abgerufen am 24.11.2017.
- DWA (2010): 23. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2010. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft. Abwasser und Abfall e.V. Hennef.
- Eggen, T., T. N. Asp, K. Grave and V. Hormazabal (2011): Uptake and translocation of metformin, ciprofloxacin and narasin in forage- and crop plants. *Chemosphere* 85(1): 26-33.
- Ehbrecht, A., Fuderer, T., Schönauer, S., Schumann, R. (2012): Verfahren zur P-Rückgewinnung aus Abwasser mittels Kristallisation. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*. Jg.59. Nr. 05. ISSN:1866-0029. S. 455-464.
- Ehbrecht, Anke (2015a): Persönliche Mitteilung von Dipl.-Geoök. Anke Ehbrecht vom Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM). 12.08.2015.
- Ehbrecht, Anke (2015b): Persönliche Mitteilung von Dipl.-Geoök. Anke Ehbrecht vom Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM). 15.10.2015.
- ERWAS (2014): BMBF-Fördermaßnahme ERWAS: Klärschlamm zu Energie, Dünger und Eisen mit metallurgischem Phosphorrecycling in einem Verfahrensschritt. <http://www.bmbf.nawam-erwas.de/de/project/krn-mephrec>. abgerufen am 8.10.2015.

- Eurostat 2017: Allgemeine und Regionalstatistiken – Landwirtschaft – Agrarumweltindikatoren – Geschätzte Verbrauch von handelsüblichen Düngern. Code: tag00091, epp.eurostat.ec.europa.eu. abgerufen am 22.11.2017.
- EUWID (2017): Report Klärschlamm 2018. Sonderpublikation des EUWID Wasser und Abwasser. November 2017.
- EUWID (2017b): Neue Energie, Erneuerbare – Energieeffizienz – Systemtransformation. Nr. 3.2017.
- Ewert, Wolfgang (2014): AirPrex®: MAP-Kristallisation in Verbindung mit Bio-P-Fällung. Workshop Abwasser-Phosphor-Dünger. 28./29.01.2014. Berlin.
- Ferrari, B. t., N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio and J. Garric (2003): "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55(3): 359-370.
- Franke, M., Mocker, M., Kozlik, M., Wiesgickl, S., Daschner, R., Löh, I., Jung, R. (2012): Phosphorstrategie für Bayern – Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Handlungsempfehlungen. Bericht des Fraunhofer UMSICHT für das Bayerische Staatsministerium. Sulzbach-Rosenberg.
- Friedrich, K., Appel, T., Schuh, K., Ellermann, N., Weber, G. (2013): Phosphorrecycling aus Klärschlamm – Steigerung der Pflanzenverfügbarkeit durch thermochemische Konversion. 74. Symposium des ANS e.V. Abfallwirtschaft meets Bio-char – Perspektiven für den Klimaschutz?. 02.10.2013.
- Friedrich, Kevin (2015): Persönliche Mitteilung von Kevin Friedrich, Leiter Forschung und Entwicklung bei PYREG GmbH. 14.10.2015.
- Fux, Christian (2015): Studie Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm – Gesamtbericht. Zürich. 10. März 2015.
- Girardi, C., J. Greve, M. Lamshöft, I. Fetzer, A. Miltner, A. Schäffer, M. Kästner (2011) Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of Hazardous Materials* 198: 22-30
- Golet, E., Alder, A.C., Hartmann, A., Ternes, Th. A. und Giger, W. (2001): Tracedetermination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solidphase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chem.* 73, 3632-3638.
- Golet, E. M., A. Strehler, A. C. Alder and W. Giger (2002). "Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction." *Anal Chem* 74(21): 5455-5462.
- Golet, E. M.; Xifra, I.; Siegrist, H.; Alder, A. C. und W. Giger (2003): Environmental Exposure of Fluorquinolone Antibacterial Agentsform Sewage to Soil. *Environmental Science & Technology* Vol. 37, No. 15, p. 3243-3249
- Gröning, J., Held, C., Garten, C., Claußnitzer, U., Kaschabek, SR, Schlömann, M. (2007): Transformation of diclofenac by the indigenous microflora of river sediments and identification of a major intermediate. *Chemosphere*. 69(4): 509-516.
- Grung, M.; Källqvist, T.; Sakshaug, S.; Skurtveit, S. and Thomas, K.V. (2008): Environmental Assessment of Norwegian Priority Pharmaceuticals Based on the EMEA Guideline. *Ecotox. Environ. Safety* 71 328-340
- Gurke, R., Rossmann, J., Schubert, S., Sandmann, T., Rößler, M., Oertel, R., Fauler, J. (2015): Development of a SPE-HPLC-MS/MS method for the determination of most prescribed pharmaceuticals and related metabolites in urban sewage samples. *J Chromatogr B*. 990 (2015) 23-30.
- Hagspiel, Burkhard (2015): Projekthomepage KRN-Mephrec. [https://www.nuernberg.de/internet/krn\\_mephrec/technik.html](https://www.nuernberg.de/internet/krn_mephrec/technik.html). abgerufen am 19.10.2015.
- Hanisch, B., B. Abbas, W. Kratz and G. Schüürmann (2004). "Human drugs in aquatic ecosystems: Approach for the environmental risk assessment of drug residues." *Humanarzneimittel im aquatischen ökosystem: Bewertungsansatz zur abschätzung des ökotoxikologischen risikos von arzneimittelrückständen* 16(4): 223-238.
- Hermann, Ludwig (2015a): Persönliche Mitteilung von Ludwig Hermann, Outotec GmbH. 14.10.2015.
- Hermann, Ludwig (2015b): Thermische Verwertung von Klärschlamm Phosphatrückgewinnung aus Aschen. Symposium Zukunftstechnologien – Nutzung von biogenen Sekundärrohstoffen. Saarbrücken. 23.04.2015.



- Hermann, Ludwig (2015c): ASH DEC Verfahren – Thermochemischer Aufschluss von Klärschlammaschen. In: Kongress „Phosphorrückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik“. Bad Cannstatt. am 24. und 25.06.2015.
- Herzel, Hannes (2015): P-Recovery Technologies and Products. P-REX workshop in Amsterdam. 11.06.2015.
- Hillis, D. G., P. Antunes, P. K. Sibley, J. N. Kironomos and K. R. Solomon (2008). "Structural responses of *Daucus carota* root-organ cultures and the arbuscular mycorrhizal fungus, *Glomus intraradices*, to 12 pharmaceuticals." *Chemosphere* 73(3): 344-352.
- Hoeger B., B. Köllner, D. R. Dietrich and B. Hitzfeld (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta* f. *fario*). *Aquatic Toxicology* 75: 53-64.
- Höhne, Andreas (2014): Masterarbeit -Ressourcenschutz in der hessischen Abfallwirtschaft -Am Beispiel von Phosphor. In Kooperation mit dem Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie. September 2014.
- Holweg, Carola (2010): Abschlussbericht zur Studie Biomassepyrolyse (Mai – Okt 2010): Machbarkeitsstudie zum Einsatz einer innovativen Technologie zur Bioenergieerzeugung mittels Pyrolyse mit niedrigen Staubemissionen und hohem CO<sub>2</sub>-Reduktionspotential. gefördert durch Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz badenova AG & Co. KG.
- Hospira Material Safety Data Sheet [http://publicapps.hospira.com/Files/MSDS/Cefuroxime\\_092111.pdf](http://publicapps.hospira.com/Files/MSDS/Cefuroxime_092111.pdf)
- Huang, Y., Cheng, M., Li, W., Wu, L., Chen, Y., Luo, Y., Christie, P., Zhang, H. (2013): Simultaneous extraction of four classes of antibiotics in soil, manure and sewage sludge and analysis by liquid chromatography-tandem mass spectrometry with the isotope-labelled internal standard method. *Anal. Methods*. 5. S. 3721-3731.
- HSDB Hazardous substance data base Clarithromycin CASRN: 81103-11-9 <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+81103-11-9>
- Ingitec (2009): Ingenieurbüro für Gießereitechnik GmbH (Ingitec): Abschlussbericht „Metallurgisches Phosphor-Recycling aus Klärschlämmen und Filterstäuben als Voraussetzung für die wirtschaftliche Erzeugung eines hochwertigen Phosphor-Düngemittels aus Abfällen. Leipzig. 70 S. <http://www.dbu.de/OPAC/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-24557.pdf>. abgerufen am 4.12.2014.
- Isidori, M.; Lavorgna, M.; Nardellil, A.; Pascarella, L. and Parella, A. (2005): Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *The Science of the Total Environment* 346 (1–3): 87–98.
- Isidori, M.; A. Nardelli, L. Pascarella, M. Rubionp and A. Parrella (2007) Toxic and genotoxic impact of fibrates and their photoproducts on non-target organisms. *Environmental International* 33: 635-641
- iswa (2015): [http://www.iswa.uni-stuttgart.de/lsww/forschung/awt/2012\\_2013\\_Forschungsprojekte/Pilotanlage\\_MAP.html](http://www.iswa.uni-stuttgart.de/lsww/forschung/awt/2012_2013_Forschungsprojekte/Pilotanlage_MAP.html). abgerufen am 19.10.2015.
- Janusch, F. (2014): Entwicklung, Validierung und Anwendung spurenanalytischer Methoden zum Nachweis von Fluorchinolon-Antibiotika in biologischen Matrices mittels LC-MS/MS. Dissertation. Justus-Liebig-Universität. Gießen.
- Kabbe, Christian (2015): P-Rückgewinnung und Recycling in Europa – Schlussfolgerungen aus dem Projekt P-Rex. In: Kongress „Phosphorrückgewinnung als wichtiger Baustein der Ressourcenpolitik“. Bad Cannstatt. am 24. und 25.06.2015.
- Kabbe, Christian (2017): Overview of phosphorous recovery from the wastewater stream facilities operating or under construction. European Phosphorous Platform. 08.02.2017.
- Kabbe, C., Frank, D. (2017): Von der Phosphorrückgewinnung zum realen Recycling – Stand und Perspektiven. DGAW. 22.02.2017.
- Kalbfus, W. (1998): Exposition und Wirkung endokriner Substanzen im aquatischen System, *Wiener Mitteilungen*, 153: 33–44
- Karnjanapiboonwong, A., A. N. Morse, J. D. Maul and T. A. Anderson (2010). "Sorption of estrogens, triclosan, and caffeine in a sandy loam and a silt loam soil." *Journal of Soils and Sediments* 10(7): 1300-1307.
- Karnjanapiboonwong, A., D. A. Chase, J. E. Canas, W. A. Jackson, J. D. Maul, A. N. Morse and T. A. Anderson (2011). "Uptake of 17alpha-ethynylestradiol and triclosan in pinto bean, *Phaseolus vulgaris*." *Ecotoxicol Environ Saf* 74(5): 1336-1342.

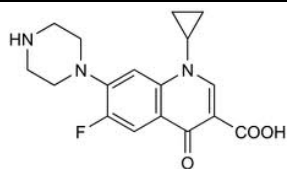
- Kaza, M., G. Nalecz-Jewewski and J. Sawicki (2007): The toxicity of selected pharmaceuticals to the aquatic plant *Lemna minor*. *Fresenius Environmental Bulletin* 16 (5) 524-531.
- Kratz, S., Schick, J., Shwiekh, R., Schnug, E. (2014): Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland zur Substitution rophosphathaltiger Düngemittel. *Journal für Kulturpflanzen*. 66(8). 261-275.
- Krebs, P., Berendonk, T., Bernard, L., Caucci, S., Gurke, R., Henzen, D., Käseberg, T., Knoche, R., Kühn, V., Lucke, N., Marx, C., Oertel, R., Schubert, S., Timpel, P. (2015): Antibiotika und Resistenzbildung im Abwasser- 48. ESSENER TAGUNG für Wasser- und Abfallwirtschaft. Aachen. 15.-17.04.2015. S. 53/1-53/11.
- Krüger, Oliver (2014): Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik.
- Konradi, S., Brückner, J., Vogel, I (2014): Humanarzneimittelrückstände im Klärschlamm – Priorisierungskonzept zur Einstufung des Umweltgefährdungspotentials für den Boden. Mitteilung der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie. Gesellschaft Deutscher Chemiker. 20. Jahrg. 2014/Nr.2.
- Kümmerer, K., R. Alexey, J. Hüttig and A. Schöll (2004): Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics on environmental bacteria. *Water Research* 38: 2111-2116
- LAGA (2012): Bericht des Ad-hoc Arbeitskreises „Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven“. Hrsg.: Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) unter Vorsitz des Landes Baden-Württemberg, Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft. Stand 30.01.2012.
- LANUV NRW (2007) 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.
- LAU (2006): Arzneistoffe in Zu- und Abläufen von kommunalen Kläranlagen des Landes Sachsen-Anhalt. Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt.
- LAUBW: Brauch, H.-J., Gabriel, S., Hüther-Windbiel, U., Leclerc, N., Mallat, E., Metzinger, M., Sacher, F., Stretz, A. and Wenz, M., (2002): Vorkommen von Pharmaka und Hormonen in aquatischen Umwelt in Baden-Württemberg. Teilprojekt VORKOMMEN VON PHARMAKA UND HORMONEN IN GRUND-, OBER-FLÄCHENWÄSSERN UND BÖDEN IN BADEN-WÜRTTEMBERG, Abschlussbericht. Projekt-Nr. U33-00.01. Laufzeit 01.06.2000-30.06.2002, HSG, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2016): Mikroschadstoffe in Gewässern. Beschlossen auf der 151. LAWA-VV am 17./18. März 2016 in Stuttgart. [http://www.lawa.de/documents/Uml24-2016\\_20160126\\_LA-WA\\_Bericht\\_Mikroschadstoffe\\_in\\_Gewaessern\\_final\\_761.pdf](http://www.lawa.de/documents/Uml24-2016_20160126_LA-WA_Bericht_Mikroschadstoffe_in_Gewaessern_final_761.pdf). abgerufen am 8.12.2017.
- Lehmann, L. (2017): Antibiotika in Wirtschaftsdüngern, Klärschlämmen und Gärresten und deren Interaktionen mit Pflanzen. Dissertation. Julius-Kühn-Institut, Quedlinburg.
- Lehrmann, Falko (2013): Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung in Deutschland – Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung. In *Energie aus Abfall* Band 10. Hrsg. K.J. Thomé-Komizensky und Michael Beckmann. TK Verlag Neurupin. ISBN 978-3-944310-06-0.
- Leikam, Paul (2015): Persönliche Mitteilung von Paul Leikam, Leiter des Amtes für Abwasserbeseitigung und Hochwasserschutz Neuburg a. d. Donau. 15.10.2015.
- Lillenberg, M., Yurchenko, S., Kipper, K., Herodes, K., Pihl, V., Sepp, K., Löhmus, R., Nei, L. (2009): Simultaneous determination of fluoroquinolones, sulfonamides and tetracyclines in sewage sludge by pressurized liquid extraction and liquid chromatography electrospray ionization-mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1216:5949-5954.
- Lillenberg, M., Litvin, S.V., Rosato, M., Sepp, K., Nei, L. (2010): Enrofloxacin and Ciprofloxacin Uptake by Plants from Soil, *Agronomy Research* 8 (1), 807–814.
- Lillenberg, M., S. Yurchenko, K. Kipper, K. Herodes, V. Pihl, R. Löhmus, M. Ivask, A. Kuu, S. Kutti, S. V. Litvin and L. Nei (2010). "Presence of fluoroquinolones and sulfonamides in urban sewage sludge and their degradation as a result of composting." *International Journal of Environmental Science and Technology* 7(2): 307-312.

- Martinez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Scharf, S., Gans, O. (2007) Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution* 148 (2): 570-579.
- Maszkowska, J., S. Stolte, J. Kumirska, P. Łukaszewicz, K. Mioduszevska, A. Puckowski, M. Caban, M. Wagil, P. Stepnowski, A. Białk-Bielińska (2014): Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study. *Science of the Total Environment* 493: 1122-1126.
- Mersmann, P. (2003): Transport- und Sorptionsverhalten der Arzneimittelwirkstoffe, Carbamazepin, Clofibrinsäure, Diclofenac, Ibuprofen und Propyphenazon in der wassergesättigten und -ungesättigten Zone. Dissertation, Institut für angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Berlin.
- Metzger, J.W., B. Kuch, C. Schneider (2003): Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.
- Meyer, Carsten (2015): Persönliche Mitteilung vom Leiter Arbeitsbereich Abwassertechnik, Dipl.-Ing., RBM Carsten Meyer, Universität Stuttgart- Institut für Siedlungswasserbau-, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Lehrstuhl Siedlungswasserwirtschaft und Wasserrecycling. 30.06.2015.
- Mohn, R.-E., Schönberger, H., Meyer, C., Preyl, V., Maier, W., Poppe, B. (2017): Pilotanlage (AZV Raum Offenburg) zur großtechnischen Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm. Endbericht. Ministerium für Umwelt, Klima, und Energiewirtschaft Baden-Württemberg.
- Montag, David (2008): Phosphorrückgewinnung bei der Abwasserreinigung – Entwicklung eines Verfahrens zur Integration in kommunale Kläranlage. Fakultät für Bauingenieurwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation.
- Montag, D., Wibke, E., Pinnekamp, J. (2014): Technische Rahmenbedingungen und Szenarien der zukünftigen Klärschlamm Entsorgung und Phosphorrückgewinnung. In 27. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft. Band 40. Aachen.
- Nowara, A., Burhenne, J., Spittler, M. (1997): Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. *J Agric Food Chem* 45:1459–1463.
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudry M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A.A. (2004): Diclofenac residues as the cause of population decline of vultures in Pakistan. *Nature* 427: 630-633.
- Opitz, Eva (2017): ExtraPhos® - Innovatives Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm. 3. Phosphor-Kongress in Stuttgart. 22.-23.11.2017
- Pamreddy A., Hidalgo, M., Havel, J., Salvado, V. (2013): Determination of antibiotics (tetracyclines and sulfonamides) in biosolids by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1298:68-75.
- Pfluger, P., Dietrich, D.R. (2001): Effects on Pharmaceuticals in the Environment — an Overview and Principle Considerations. In: Kümmerer K. (eds) *Pharmaceuticals in the Environment*. Springer. Berlin. Heidelberg.
- Pietsch, M., Schleusner, Y., Eling, R., Müller, P., Philipp (2014): Risikoanalyse der bodenbezogenen Verwertung kommunaler Klärschlämme unter Hygieneaspekten. Julius-Kühn-Institut, Bodenforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für nationale und internationale Angelegenheiten der Pflanzengesundheit, Braunschweig. FKZ371171240
- Pinnekamp, J., Montag, D., Gethke, K., Herbst, H. (2007): Rückgewinnung eines schadstofffreien, mineralischen Kombinationsdüngers „Magnesiumammoniumphosphat – MAP“ aus Abwasser und Klärschlamm“. UBA-Texte 25/07. Dessau-Roßlau.
- Pinnekamp, J., Baumann, P., Cornel, O., Everding, W., Göttlicher-Schmidle, U., Heinzmann, B., Jardin, N., Longdong, J., Meyer, C., Mocker, M., Montag, D., Müller-Schaper, J., Petzet, S., Schaum, C. (2013): Stand und Perspektiven der Phosphorrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm, Zweiter Arbeitsbericht der DWA-Arbeitsgruppe KEK-1.1. „Wertstoffrückgewinnung aus Abwasser und Klärschlamm“. Sonderdruck aus KA- Korrespondenz Abwasser, Abfall. 60. Jahrgang Heft 10 und 11/2013.
- PYREG (2015a): Kläranlage Linz-Unkel: PYREG-Anlage meistert 72-Stunden-Testlauf fehlerfrei. In: Der PYREG-Newsletter. <http://pyreg.de/unternehmen/aktuelles.html>. abgerufen am 16.10.2015.

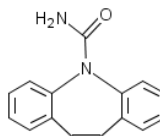
- PYREG (2015b): Innovative Klärschlammverwertung: Phosphordünger. <http://www.pyreg.de/technologie/kl.html>. abgerufen am 16.10.2015.
- Quinn, B., F. Gagné and C. Blaise (2008): An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuate*. *Science of the Total Environment* 389: 306-314.
- Radka, A. (2003): Antibiotika in der aquatischen Umwelt: Eintrag, Elimination und Wirkung auf Bakterien. Dissertation. Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Remy, Christian (2013): Übersicht der Umsetzung von Verfahren in Europa – Erfahrungen aus P-Rex. Bonn. 09. Oktober 2013.
- Robinson, A., J. Belden, M. Lydy (2005): Toxicity of fluoroquinolone antibiotics to aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry* Volume 24. Issue 2. pages 423–430.
- Scharf, S., O. Gans and R. Sattelberger (2002): Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Umweltbundesamt GmbH. Wien.
- Shenker, M., D. Harush, J. Ben-Ari and B. Chefetz (2011): Uptake of carbamazepine by cucumber plants - A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 82(6): 905-910.
- Schlüsener, M. (2005): Fate, pathways and methods for the determination of selected antibiotics and steroid hormones in the environment. PhD Thesis. Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, Institut für Umweltanalytik und Angewandte Geochemie.
- Schubert, S. (2014): Identifizierung von Antibiotika im urbanen Abwassersystem - Akkumulation an Sediment und Klärschlamm. *Prävention und Gesundheitsförderung*. Volume 9. Issue 3. S. 171-174.
- Schubert, S., Käseberg, T., Benisch, J., Knoth, H., Oertel, R., Fauler, J. (2015): Bestimmung häufig verschriebener Antibiotika in verschiedenen Stadien und Medien im urbanen Abwassersystem mittels Ultraschallextraktion (USE) und SPE sowie LC-MS/MS. *Mitt Umweltchem Ökotox.* 21. Jahrg. 2015/Nr.1.
- Schumann, R (2015): Die Phosphor-Philosophie, <http://kit-neuland.de/2012/uebersicht/die-phosphor-philosophie/>. abgerufen am 12.10.2015.
- Segner H., J. M. Navas, C. Schäfers and A. Wenzel (2003): Potencies of estrogenic compounds in in vitro screening assays and in life cycle tests with zebrafish in vivo, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54: 315-322.
- Shenker, M., D. Harush, J. Ben-Ari and B. Chefetz (2011): Uptake of carbamazepine by cucumber plants - A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 82(6): 905-910.
- Seiler, Udo (2014): Vergleich von Verfahren zur Phosphatgewinnung aus Abwasser und Klärschlämmen – Technik und Kosten. Thomé-Kozmiensky, K. J. und Beckmann, M. (Hrsg.): *Energie aus Abfall*. Band 11. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky.
- Steinmetz, Heidrun (2014): Saures Leaching aus Klärschlamm – Stuttgarter Verfahren zur Phosphorrückgewinnung. BAM workshop Abwasser-Phosphor-Dünger.
- Steinmetz, H., Meyer, C., Reinhardt, T. (2014): Interkommunales Pilotprojekt zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen in Baden-Württemberg, Phase 1. gekürzte und überarbeitete Fassung. gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg. Juli 2014.
- Stössel, Eva (2013): An environment friendly process for recovering phosphates from sewage sludge. 4<sup>th</sup> International Symposium "Re-Water Braunschweig". Braunschweig. 6. November 2013.
- Sundstøl Eriksen, G., Amundsen, C. E., Bernhoft, A., Eggen, T., Grave, K., Halling-Sørensen, B., Källqvist, T., Sogn, T., Sverdrup, L. (2009): Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Norwegian Scientific Committee for Food Safety.
- Swann RL, Laskowski DA and McCall PJ. (1983): A rapid method for the estimation of the environmental parameters octanol/water partition coefficient, soil sorption constant, water to air ratio and water solubility. *Res Rev* 85: 17-28

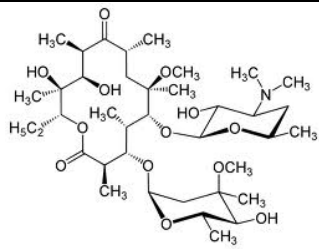
- Tadeo, J., Sanchez-Brunete, C., Albero, B., Garcia-Valcarcel, A., Perez, R. (2012): Analysis of emerging organic contaminants in environment solid samples. *Cent. Eur. J. Chem.* 10(3) 2012, 480-520.
- Tang, C-M., Huang, Q-X., Yu, Y-Y., Peng, X-Z. (2009): Multiresidue Determination of Sulfonamides, Macrolides, Trimethoprim, and Chloramphenicol in Sewage Sludge and Sediment Using Ultrasonic Extraction Coupled with solid Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Chin J Anal Chem.* 37(8), S. 1119-1124.
- Ternes, T. (2001): Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment. In *Pharmaceuticals and personal care products in the environment*. Daughton, C. G.; Jones-Lepp, T. L., Eds. American Chemical Society: Washington, DC.
- Tolls, J. (2001): Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: A review. *Environmental Science and Technology* 35(17): 3397-3406.
- Triebkorn R., Casper, H., Scheil, V., Schwaiger, J. (2007): Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* 387 (4): 1405-1416.
- Turek, R. (2016): MSE-Mobile Rückgewinnungsanlage für Phosphor aus Klärschlamm. 2. Kongress: Phosphor – Ein kritischer Rohstoff. Bad Cannstatt, 26.-27.10.2016.
- Umweltbundesamt (2014): Arzneimittel in der Umwelt - vermeiden, reduzieren, überwachen. Umweltbundesamt Fachgebiet IV 2.2 Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel. Stand April 2014.
- Umweltbundesamt (2018): M. Ahting, F. Brauer, A. Duffek, I. Ebert, A. Eckhardt, E. Hassold, M. Helmecke, I. Kirst, B. Krause, P. Lepom, S. Leuthold, C. Mathan, V. Mohaupt, J. F. Moltmann, A. Müller, I. Nöh, C. Pickl, U. Pirntke, K. Pohl, J. Rechenberg, M. Suhr, C. Thierbach, L. Tietjen, P. Von der Ohe, C. Winde. Empfehlungen zur Reduzierung von Mikroverunreinigungen in den Gewässern, Hintergrundpapier April 2018 [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/uba\\_pos\\_mikroverunreinigung\\_final\\_bf.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/uba_pos_mikroverunreinigung_final_bf.pdf).
- USGS (2017): U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2017. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>. abgerufen am 23.11.2017.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Galletti, A., Petrovic, M., Barcelo, D. (2012): Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. *Sci Total Environ* 430: 109-118.
- Walters, E., K. McClellan and R. U. Halden (2010): Occurrence and loss over three years of 72 pharmaceuticals and personal care products from biosolids-soil mixtures in outdoor mesocosms. *Water Research* 44 (20): 6011-6020.
- Wenzel, A., Schlich, K., Shemotyuk, L., Nendza, M. (2015): Revision der Umweltqualitätsnormen der Bundes-Oberflächengewässerverordnung nach Ende der Übergangsfrist für Richtlinie 2006/11/EG und Fortschreibung der europäischen Umweltqualitätsziele für prioritäre Stoffe. FKZ 3712 28 232. Auftraggeber Umweltbundesamt. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und angewandte Ökologie IME und Analytisches Laboratorium für Umweltuntersuchungen und Auftragsforschung.
- Westphal-Settele, K., S. Konradi, F. Balzer, J. Schönfeld and R. Schmithausen (2018). "Die Umwelt als Reservoir für Antibiotikaresistenzen." *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz* 61(5): 533-542.
- Wiechmann (2013): Klärschlammbehandlung in Mono- und Verbrennungsanlagen – Stand und Perspektiven. Umweltbundesamt, Fachgebiet „Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer“. 9. Oktober 2013.
- Wiechmann, B., Dienemann, C., Kabbe, C., Brandt, S., Vogel, I., Roskosch, A. (2013): Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau.
- Wilken, V., Zapka, O., Muskulus, A. (2015): Product quality: fertilizing efficiency, results of pot and field tests, P-REX workshop in Amsterdam, 11.06.2015.

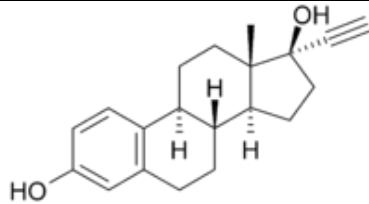
## Anhang A – Steckbriefe

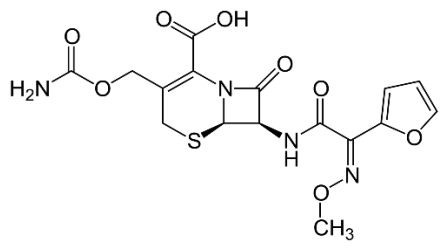
| Arzneimittelwirkstoff:<br>Ciprofloxacin  |                                       | Wirkstoffgruppe:<br>Fluorchinolon-Antibiotika |                                                                                    |                        |
|------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Identität                                |                                       |                                               |                                                                                    |                        |
| CAS Nummer                               | Chemische Formel                      | Strukturformel                                |  |                        |
| 85721-33-1                               | C17H18FN3O3                           |                                               |                                                                                    |                        |
| Vorkommen in der Umwelt                  |                                       |                                               |                                                                                    |                        |
| Umweltmedium                             | Spezifikation                         | Messzeitpunkt nach Auftragung                 | Max. Konzentration                                                                 | Quelle                 |
| Kläranlage                               | Kläranlagezulauf                      |                                               | 0,183 µg/L                                                                         | LAUBW 2002             |
|                                          | Kläranlagenablauf                     |                                               | 0,6 µg/L                                                                           | LAUBW 2002             |
|                                          | Klärschlamm                           |                                               | 3100 µg/kg TM                                                                      | Golet et al. 2003      |
| Boden                                    | Übertrag Klärschlamm -Boden 1:2       | Tag 0<br>Tag 994                              | 542 µg/kg TM<br>390 µg/kg TM                                                       | Walters et al. 2010    |
|                                          | Übertrag Klärschlamm - Boden          | 8 Monate 25t /ha                              | 400 µg/kg TM                                                                       | Golet et al. 2002      |
|                                          | Übertrag Klärschlamm - Boden          | 21 Monate 25t /ha                             | 270 µg/kg TM                                                                       | Golet et al. 2002      |
| Verhalten in der Kläranlage und im Boden |                                       |                                               |                                                                                    |                        |
| Verhalten                                | Parameter                             | Wert                                          | Einheit                                                                            | Quelle                 |
| Adsorption am Klärschlamm                | Kd Klärschlamm                        | 19953                                         | L/kg TM                                                                            | Verlicchi et al. 2012  |
|                                          | Koc Klärschlamm                       | 53926                                         |                                                                                    |                        |
| Transformation in Kläranlage             | % sorbiert am Klärschlamm             | 70–80                                         | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012  |
|                                          | Anteil % transformiert                | b 10                                          | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012  |
| Transformation in Kläranlage             | Transformationsrate k                 | keine Angabe                                  |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012  |
|                                          | Maximaler Koc Boden                   | 61000                                         | L/kg TM                                                                            | Tolls 2001             |
| Adsorption an Boden                      | Maximaler DT50 Klärschlamm Boden      | 2310                                          | d                                                                                  | Walters et al. 2010    |
| Halbwertszeit im Boden                   | Mineralisierung (vollständiger Abbau) | 0.9                                           | %                                                                                  | Girardi et al. 2011    |
| Abbaubarkeit im Boden                    |                                       |                                               |                                                                                    |                        |
| Ökotoxische Wirkung                      |                                       |                                               |                                                                                    |                        |
| Untersuchung                             | Organismus                            | Umweltmedium                                  | EC50                                                                               | Quelle                 |
| Mikroorganismen                          | Pseudomonas putida                    | Boden                                         | 0,0093 mg/L                                                                        | Hanisch et al. 2004    |
| Mykorrhiza Pilze                         |                                       | Keine Angabe                                  |                                                                                    |                        |
| Pflanze                                  | Daucus carota                         | Boden                                         | 10 mg/kg                                                                           | Eggen et al. 2011      |
| Aufnahme und Anreicherung in Pflanzen    | Lactuca sativa Gartensalat            | Boden                                         | Aufnahme                                                                           | Lillenberg et al. 2010 |

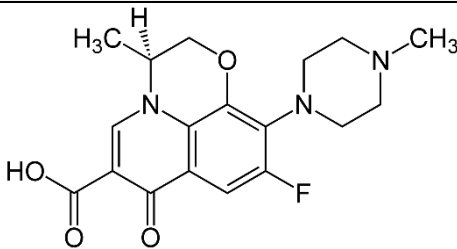


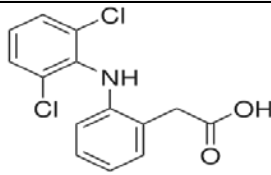
| Arzneimittelwirkstoff: Carbamazepin      |                                                  |                               | Wirkstoffgruppe: Antiepileptika                                                    |                       |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Identität                                |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| CAS Nummer                               | Chemische Summenformel                           | Strukturformel                |  |                       |
| 298-46-4                                 | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O |                               |                                                                                    |                       |
| Vorkommen in der Umwelt                  |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Umweltmedium                             | Spezifikation                                    | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                |
| Kläranlage                               | Kläranlagezulauf                                 |                               | 8,39 µg/L                                                                          | LAUBW 2002            |
|                                          | Kläranlagenablauf                                |                               | 34 µg/L                                                                            | LAUBW 2002            |
|                                          | Klärschlamm                                      |                               | 680 µg/kg TM                                                                       | LAUBW 2002            |
| Boden                                    | Übertrag Klärschlamm Boden                       | Tag 0<br>Tag 994              | 5,5 µg/kg TM<br>1 µg/kg TM                                                         | Walters et al. 2010   |
|                                          | Übertrag Klärschlamm in Boden                    | 2 Monate                      | 7,3 µg/kg TM                                                                       | Clara et al. 2013     |
| Grundwasser                              |                                                  |                               | 1,1 µg/L                                                                           | Ternes 2001           |
| Verhalten in der Kläranlage und im Boden |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Verhalten                                | Parameter                                        | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                |
| Adsorption am Klärschlamm                | Kd Klärschlamm                                   | 1,3                           | L/kg TM                                                                            | Verlicchi et al. 2012 |
|                                          | Koc Klärschlamm                                  | 3,4                           |                                                                                    |                       |
|                                          | % sorbiert am Klärschlamm                        | 5                             | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012 |
| Transformation in Kläranlage             | Anteil % transformiert                           | 0                             | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012 |
|                                          | Transformationsrate                              | <0,03-<0,06                   | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012 |
| Adsorption an Boden                      | Maximaler Koc Boden                              | 2630                          |                                                                                    | Bergmann et al. 2011  |
| Halbwertszeit im Boden                   | Maximaler DT <sub>50</sub> Klärschlamm Boden     | 495                           | d                                                                                  | Walters et al. 2010   |
| Ökotoxische Wirkung                      |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Untersuchung                             | Organismus                                       | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                |
| Mikroorganismen                          | Vibrio Fisheri                                   | Wasser                        | 81 mg/L                                                                            | Ferrari et al. 2003   |
| Mykorrhiza Pilze                         | Glomus intraradices                              | Boden                         | 0,113 mg/L                                                                         | Hillis et al. 2008    |
| Pflanze                                  | Daucus carota (Karotte)                          | Boden                         | 0,0194 mg/L                                                                        | Hillis et al. 2008    |
| Aufnahme und Anreicherung in Pflanzen    |                                                  |                               | Aufnahme und Anreicherung                                                          | Shenker et al. 2011   |

| Arzneimittelwirkstoff: Clarithromycin    |                                                  |                               | Wirkstoffgruppe:<br>Makrolid-Antibiotika                                           |                       |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Identität                                |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| CAS Nummer                               | Chemische Summenformel                           | Strukturformel                |  |                       |
| 81103-11-9                               | C <sub>38</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>13</sub> |                               |                                                                                    |                       |
| Vorkommen in der Umwelt                  |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Umweltmedium                             | Spezifikation                                    | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                |
| Kläranlage                               | Kläranlagezulauf                                 |                               | 0,24 µg/L                                                                          | LAUBW 2002            |
|                                          | Kläranlagenablauf                                |                               | 4,5µg/L                                                                            | LAUBW 2002            |
|                                          | Klärschlamm                                      |                               | 180 µg/kg TM                                                                       | LAUBW 2002            |
| Boden                                    | Übertrag von Klär-schlamm in Boden               | 2 Jahre                       | 1,2 µg/kg TM                                                                       | LAUBW 2002            |
| Grundwasser                              | In Deutschland                                   |                               | 0,043 µg/L                                                                         | BLAC 2003             |
| Verhalten in der Kläranlage und im Boden |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Verhalten                                | Parameter                                        | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                |
| Adsorption am Klärschlamm                | Kd Klärschlamm                                   | 398                           | L/kg TM                                                                            | Verlicchi et al. 2012 |
|                                          | Koc Klärschlamm                                  | 1076                          |                                                                                    |                       |
|                                          | % sorbiert                                       | < 45                          | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012 |
|                                          | Anteil % transformiert                           | 0                             | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012 |
| Transformation in Kläranlage             | Transformationsrate k                            | ≤ 0,4                         | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012 |
|                                          |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Adsorption an Boden                      | Koc Boden                                        | 150                           | L/kg TM                                                                            | HSDB                  |
| Halbwertszeit im Boden                   | DT <sub>50</sub>                                 | Keine Angabe ermittelt        |                                                                                    |                       |
| Ökotoxische Wirkung                      |                                                  |                               |                                                                                    |                       |
| Untersuchung                             | Organismus                                       | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                |
| Mikroorganismen                          | <i>Pseudomonas putida</i>                        | Boden                         | 0,046 mg/L                                                                         | Alexy 2003            |
| Mikroorganismen                          | <i>Enterococcus faecalis</i>                     | Boden                         | 0,143 mg/L                                                                         | Alexy 2003            |
| Mykorrhiza Pilze                         |                                                  | Boden                         | Keine Angabe                                                                       |                       |
| Pflanze                                  |                                                  | Boden                         | Keine Angabe                                                                       |                       |
| Aufnahme und Anreicherung in Pflanzen    |                                                  | Boden                         | Keine Angabe                                                                       |                       |

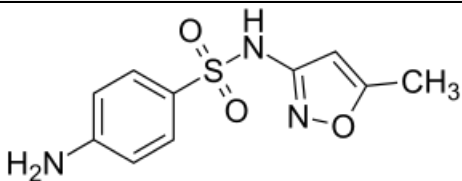
| Arzneimittelwirkstoff: 17- $\alpha$ -Ethinylestradiol |                                                |                               | Wirkstoffgruppe: Hormon                                                            |                                |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| Identität                                             |                                                |                               |                                                                                    |                                |
| CAS Nummer                                            | Chemische Summenformel                         | Strukturformel                |  |                                |
| 57-63-6                                               | C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> |                               |                                                                                    |                                |
| Vorkommen in der Umwelt                               |                                                |                               |                                                                                    |                                |
| Umweltmedium                                          | Spezifikation                                  | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                         |
| Kläranlage                                            | Kläranlagezulauf                               |                               | 1,21 µg/L                                                                          | LAUBW 2002                     |
|                                                       | Kläranlagenablauf                              |                               | 0,81 µg/L                                                                          | LAUBW 2002                     |
|                                                       | Klärschlamm                                    |                               | 15 µg/kg TM                                                                        | LAUBW 2002                     |
| Boden                                                 | Übertrag Klärschlamm Boden                     | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                                |
| Verhalten in der Kläranlage                           |                                                |                               |                                                                                    |                                |
| Verhalten                                             | Parameter                                      | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                         |
| Adsorption am Klärschlamm                             | K <sub>d</sub> Klärschlamm                     | 631                           | L/kg TM                                                                            | Verlicchi et al. 2012          |
|                                                       | K <sub>oc</sub> Klärschlamm                    | 1705                          |                                                                                    |                                |
|                                                       | % sorbiert                                     | ≤ 5                           | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012          |
| Transformation in Kläranlage                          | Anteil % transformiert                         | 45–95                         | %                                                                                  | Verlicchi et al. 2012          |
|                                                       | Transformationsrate k                          | >0,5->0,7                     | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012          |
| Adsorption an Boden                                   | Maximaler K <sub>oc</sub> Boden                | 138-13489                     |                                                                                    | Karnjanapiboonwong et al. 2010 |
| Halbwertszeit im Boden                                | DT <sub>50</sub>                               | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                                |
| Ökotoxische Wirkung                                   |                                                |                               |                                                                                    |                                |
| Untersuchung                                          | Organismus                                     | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                         |
| Mikroorganismen                                       | <i>Pseudomonas putida</i>                      | Boden                         | > 20 mg/L                                                                          | Boxall et al. 2004             |
| Mykorrhiza Pilze                                      | <i>Glomus intraradices</i>                     | Boden                         | 0,116 mg/L                                                                         | Hillis et al. 2008             |
| Pflanze                                               | <i>Daucus carota</i> (Karotte)                 | Boden                         | >1 mg/L                                                                            | Hillis et al. 2008             |
| Aufnahme und Anreicherung in Pflanzen                 | <i>Phaseolus vulgaris</i> (Pintobohne)         | Boden                         | Aufnahme und Anreicherung                                                          | Karnjanapiboonwong et al. 2011 |

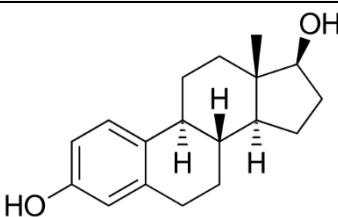
| Arzneimittelwirkstoff:                   |                                                                 | Wirkstoffgruppe:              |                                                                                    |                      |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Cefuroxim                                |                                                                 | B-Lactam-Antibiotika          |                                                                                    |                      |
| Identität                                |                                                                 |                               |                                                                                    |                      |
| CAS Nummer                               | Chemische Formel                                                | Strukturformel                |  |                      |
| 55268-75-2                               | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S |                               |                                                                                    |                      |
| Vorkommen in der Umwelt                  |                                                                 |                               |                                                                                    |                      |
| Umweltmedium                             | Spezifikation                                                   | Messzeitpunkt nach Auftragung | Konzentration (Median)                                                             | Quelle               |
| Kläranlage                               | Kläranlagenzulauf                                               |                               | 1,59 µg/L                                                                          | Schubert et al 2015  |
|                                          | Kläranlagenablauf                                               |                               | 0,60 µg/L                                                                          | Schubert et al 2015  |
| Verhalten in der Kläranlage und im Boden |                                                                 |                               |                                                                                    |                      |
| Verhalten                                | Parameter                                                       | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle               |
| Adsorption an Boden                      | Maximaler Koc Boden                                             | 1,09-1,19                     | log Koc                                                                            | Hospira              |
| Ökotoxische Wirkung                      |                                                                 |                               |                                                                                    |                      |
| Untersuchung                             | Organismus                                                      | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle               |
| Mikroorganismen                          | <i>Azotobacter beijerinckii</i>                                 | Wasser                        | 0,18 mg/L                                                                          | Hospira              |
| Mikroorganismen                          | <i>Aerobe Bakterien</i>                                         | Wasser                        | > 100 mg/l (IC <sub>50</sub> )                                                     | Kümmerer et al. 2004 |

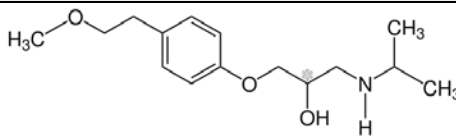
| Arzneimittelwirkstoff:<br>Levofloxacin |                                                                |                                  | Wirkstoffgruppe:<br>Fluorchinolon-Antibiotika                                      |                                 |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Identität                              |                                                                |                                  |                                                                                    |                                 |
| CAS Nummer                             | Chemische<br>Summenformel                                      | Strukturformel                   |  |                                 |
| 100986-85-4                            | C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |                                  |                                                                                    |                                 |
| Vorkommen in der Umwelt                |                                                                |                                  |                                                                                    |                                 |
| Umweltmedium                           | Spezifikation                                                  | Meßzeitpunkt<br>nach Aufbringung | Maximale<br>Konzentra-<br>tion                                                     | Quelle                          |
| Kläranlage                             | Kläranlagenzulauf                                              |                                  | 0,09 µg/l                                                                          | Radka 2003                      |
|                                        | Kläranlagenablauf                                              |                                  | 14,1 µg/l                                                                          | Alfonso-Olivares et al.<br>2013 |
|                                        | Klärschlamm                                                    |                                  | 308 µg/kg<br>TM                                                                    | Schubert et al. 2015            |
| Boden                                  | Übertrag Klär-<br>schlamm Boden                                | Keine Angaben ermittelt          |                                                                                    |                                 |
| Verhalten in der Kläranlage            |                                                                |                                  |                                                                                    |                                 |
| Verhalten                              | Parameter                                                      | Wert                             | Einheit                                                                            | Quelle                          |
| Adsorption an Bo-<br>den               | Maximaler Koc<br>Boden                                         | 44.143                           |                                                                                    | Nowara et al. 1997              |
| Halbwertszeit im Bo-<br>den            | DT <sub>50</sub>                                               | Keine Angaben ermittelt          |                                                                                    |                                 |
| Ökotoxische Wirkung                    |                                                                |                                  |                                                                                    |                                 |
| Untersuchung                           | Organismus                                                     | Umweltmedium                     | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                          |
| Mikroorganismen                        | <i>Pseudokirchneri-<br/>ella subcapitata</i>                   | Wasser                           | 7,4 mg/L                                                                           | Robinson et al. 2005            |
| Mykorrhiza Pilze                       | <i>Glomus intrara-<br/>dices</i>                               | Boden                            | 0,53 mg/l                                                                          | Hillis et al. 2008              |
| Pflanze                                | <i>Daucus carota</i>                                           | Boden                            | 0,45 mg/l                                                                          | Hillis et al. 2008              |

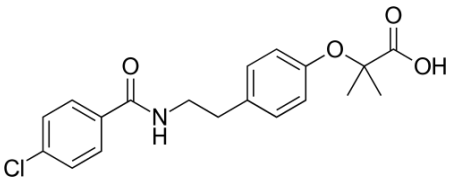
| Arzneimittelwirkstoff:               |                                                                 |                               | Wirkstoffgruppe:                                                                   |                       |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Diclofenac                           |                                                                 |                               | Analgetika                                                                         |                       |
| Identität                            |                                                                 |                               |                                                                                    |                       |
| CAS Nummer                           | Chemische Summenformel                                          | Strukturformel                |  |                       |
| 15307-86-5                           | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> |                               |                                                                                    |                       |
| Vorkommen in der Umwelt              |                                                                 |                               |                                                                                    |                       |
| Umweltmedium                         | Spezifikation                                                   | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                |
| Kläranlage                           | Kläranlagenzulauf                                               |                               | 8,2 µg/l                                                                           | LAU 2006              |
|                                      | Kläranlagenablauf                                               |                               | 4,6 µg/l                                                                           | LAU 2006              |
|                                      | Klärschlamm                                                     |                               | 212 µg/kg TM                                                                       | Bergmann et al. 2011  |
| Boden                                | Übertrag Klärschlamm Boden                                      | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Verhalten in der Kläranlage          |                                                                 |                               |                                                                                    |                       |
| Verhalten                            | Parameter                                                       | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                |
| Adsorption am Klärschlamm            | % sorbiert                                                      | <5                            |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
| Transformation in Kläranlage         | Anteil % transformiert                                          | 5-45                          |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
|                                      | Transformationsrate k                                           | <0,04-1,2                     | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012 |
| Adsorption an Boden                  | Maximaler Koc Boden                                             | 662-7.392                     | l/kg                                                                               | Mersmann 2003         |
| Halbwertszeit im Boden               | DT <sub>50</sub>                                                | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Ökotoxische Wirkung                  |                                                                 |                               |                                                                                    |                       |
| Untersuchung                         | Organismus                                                      | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                |
| Mikroorganismen                      | <i>Cyclotella meneghiniana</i>                                  | Wasser                        | 19,24 mg/L                                                                         | Ferrari et al. 2003   |
| Zooplankton                          | <i>Brachionus calyciflorus</i>                                  | Wasser                        | 12,5 mg/l                                                                          | Ferrari et al. 2003   |
| Pflanze                              | <i>Lemna minor</i>                                              | Wasser                        | 148 mg/l                                                                           | Kaza et al. 2007      |
| Aufnahme und Anreicherung in Fischen | <i>Salmo trutta . fario</i>                                     | Wasser                        |                                                                                    | Hoeger et al. 2005    |



| Arzneimittelwirkstoff:<br>Sulfamethoxazol |                                        |                               | Wirkstoffgruppe:<br>Sulfonamide                                                    |                       |
|-------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Identität                                 |                                        |                               |                                                                                    |                       |
| CAS Nummer                                | Chemische Summenformel                 | Strukturformel                |  |                       |
| 723-46-6                                  | C10H11N3O3S                            |                               |                                                                                    |                       |
| Vorkommen in der Umwelt                   |                                        |                               |                                                                                    |                       |
| Umweltmedium                              | Spezifikation                          | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                |
| Kläranlage                                | Kläranlagenzulauf                      |                               | 0,23 µg/l                                                                          | Scharf et al. 2002    |
|                                           | Kläranlagenablauf                      |                               | 4,0 µg/l                                                                           | BLAC 2003             |
|                                           | Klärschlamm                            |                               | 68 µg/kg TM                                                                        | Bergmann et al. 2011  |
| Boden                                     | Übertrag Klärschlamm Boden             | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Verhalten in der Kläranlage               |                                        |                               |                                                                                    |                       |
| Verhalten                                 | Parameter                              | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                |
| Adsorption am Klärschlamm                 | % sorbiert                             | <5                            |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
| Transformation in Kläranlage              | Anteil % transformiert                 | 50-90                         |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
|                                           | Transformationsrate k                  | 0,3                           | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012 |
| Adsorption an Boden                       | Maximaler Koc Boden                    | 530                           | l/kg                                                                               | Grung et al. 2008     |
| Halbwertszeit im Boden                    | DT50                                   | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Ökotoxische Wirkung                       |                                        |                               |                                                                                    |                       |
| Untersuchung                              | Organismus                             | Umweltmedium                  | EC50                                                                               | Quelle                |
| Mikroorganismen                           | <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> | Wasser                        | 0,52 mg/L                                                                          | Isidori et al. 2005   |
| Makrozoobenthos                           | <i>Daphnia magna</i>                   | Wasser                        | 25,2 mg/l                                                                          | Isidori et al. 2005   |
| Pflanze                                   | <i>Daucus carota</i>                   | Boden                         | 0,062 mg/l                                                                         | Hillis et al. 2008    |
| Mykorrhiza Pilze                          | <i>Glomus intraradices</i>             | Boden                         | 0,503 mg/l                                                                         | Hillis et al. 2008    |

| Arzneimittelwirkstoff:       |                                                |                               | Wirkstoffgruppe:                                                                   |                       |
|------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 17-β-Estradiol               |                                                |                               | Hormone                                                                            |                       |
| Identität                    |                                                |                               |                                                                                    |                       |
| CAS Nummer                   | Chemische Summenformel                         | Strukturformel                |  |                       |
| 50-28-2                      | C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> |                               |                                                                                    |                       |
| Vorkommen in der Umwelt      |                                                |                               |                                                                                    |                       |
| Umweltmedium                 | Spezifikation                                  | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                |
| Kläranlage                   | Kläranlagenzulauf                              |                               | 0,022 µg/l                                                                         | Metzger et al. 2003   |
|                              | Kläranlagenablauf                              |                               | 0,021 µg/l                                                                         | Kalbfus 1998          |
|                              | Klärschlamm                                    |                               | 115 µg/kg TM                                                                       | Bergmann et al. 2011  |
| Boden                        | Übertrag Klärschlamm Boden                     | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Verhalten in der Kläranlage  |                                                |                               |                                                                                    |                       |
| Verhalten                    | Parameter                                      | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                |
| Adsorption am Klärschlamm    | % sorbiert                                     | <5                            |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
| Transformation in Kläranlage | Anteil % transformiert                         | 85-99                         |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
|                              | Transformationsrate k                          | 175-460                       | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012 |
| Adsorption an Boden          | Maximaler Koc Boden                            | 30.000                        | l/kg                                                                               | Swann et al. 1983     |
| Halbwertszeit im Boden       | DT <sub>50</sub>                               | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Ökotoxische Wirkung          |                                                |                               |                                                                                    |                       |
| Untersuchung                 | Organismus                                     | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                |
| Makrozoobenthos              | <i>Daphnia magna</i>                           | Wasser                        | 3,67 mg/l                                                                          | Brennan et al. 2006   |
| Fische                       | <i>Oncorhynchus mykiss</i>                     | Wasser                        | 0,007 mg/l                                                                         | Segner et al. 2003    |

| Arzneimittelwirkstoff:<br>Metoprolol |                                                 |                                       | Wirkstoffgruppe:<br>Betablocker                                                    |                           |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Identität                            |                                                 |                                       |                                                                                    |                           |
| CAS Nummer                           | Chemische<br>Summenformel                       | Strukturformel                        |  |                           |
| 37350-58-6                           | C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> |                                       |                                                                                    |                           |
| Vorkommen in der Umwelt              |                                                 |                                       |                                                                                    |                           |
| Umweltmedium                         | Spezifikation                                   | Meßzeitpunkt<br>nach Aufbrin-<br>gung | Maximale<br>Konzentra-<br>tion                                                     | Quelle                    |
| Kläranlage                           | Kläranlagenzu-<br>lauf                          |                                       | 15 µg/l                                                                            | LANUV NRW 2007            |
|                                      | Kläranlagenablauf                               |                                       | 9,12 µg/l                                                                          | LANUV NRW 2007            |
|                                      | Klärschlamm                                     |                                       | 130 µg/kg TM                                                                       | Bergmann et al. 2011      |
| Boden                                | Übertrag Klär-<br>schlamm Boden                 | Keine Angaben ermittelt               |                                                                                    |                           |
| Verhalten in der Kläranlage          |                                                 |                                       |                                                                                    |                           |
| Verhalten                            | Parameter                                       | Wert                                  | Einheit                                                                            | Quelle                    |
| Adsorption am Klär-<br>schlamm       | % sorbiert                                      | 0                                     |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012     |
| Transformation in<br>Kläranlage      | Anteil % transfor-<br>miert                     | 35                                    |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012     |
|                                      | Transformations-<br>rate k                      | 0,35-0,40                             | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012     |
| Adsorption an Bo-<br>den             | Maximaler Koc<br>Boden                          | 113,9                                 | l/kg                                                                               | BLAC 2003                 |
| Halbwertszeit im Bo-<br>den          | DT <sub>50</sub>                                | 20 Tage (Sundstøl Eriksen 2009)       |                                                                                    |                           |
| Ökotoxische Wirkung                  |                                                 |                                       |                                                                                    |                           |
| Untersuchung                         | Organismus                                      | Umweltmedium                          | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                    |
| Mikroorganismen                      | <i>Scenedesmus va-<br/>cuolatus</i>             | Wasser                                | 75 mg/l                                                                            | Maszkowska et al.<br>2014 |
| Makrozoobenthos                      | <i>Daphnia magna</i>                            | Wasser                                | 438 mg/l                                                                           | Cleuvers 2005             |
| Pflanze                              | <i>Lemna minor</i>                              | Wasser                                | >320 mg/l                                                                          | Cleuvers 2005             |

| Arzneimittelwirkstoff:       |                                                   |                               | Wirkstoffgruppe:                                                                   |                       |
|------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Bezafibrat                   |                                                   |                               | Lipidsenker                                                                        |                       |
| Identität                    |                                                   |                               |                                                                                    |                       |
| CAS Nummer                   | Chemische Summenformel                            | Strukturformel                |  |                       |
| 41859-67-0                   | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>4</sub> |                               |                                                                                    |                       |
| Vorkommen in der Umwelt      |                                                   |                               |                                                                                    |                       |
| Umweltmedium                 | Spezifikation                                     | Meßzeitpunkt nach Aufbringung | Maximale Konzentration                                                             | Quelle                |
| Kläranlage                   | Kläranlagenzulauf                                 |                               | 4,83 µg/l                                                                          | Metzger et al. 2003   |
|                              | Kläranlagenablauf                                 |                               | 1,17 µg/l                                                                          | Metzger et al. 2003   |
|                              | Klärschlamm                                       |                               | 640 µg/kg TM                                                                       | Bergmann et al. 2011  |
| Boden                        | Übertrag Klärschlamm Boden                        | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Verhalten in der Kläranlage  |                                                   |                               |                                                                                    |                       |
| Verhalten                    | Parameter                                         | Wert                          | Einheit                                                                            | Quelle                |
| Adsorption am Klärschlamm    | % sorbiert                                        | 2                             |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
| Transformation in Kläranlage | Anteil % transformiert                            | 12                            |                                                                                    | Verlicchi et al. 2012 |
|                              | Transformationsrate k                             | 2,1-3,0                       | L g/SS/d                                                                           | Verlicchi et al. 2012 |
| Adsorption an Boden          | Maximaler Koc Boden                               | 414                           | l/kg                                                                               | BLAC 2003             |
| Halbwertszeit im Boden       | DT <sub>50</sub>                                  | Keine Angaben ermittelt       |                                                                                    |                       |
| Ökotoxische Wirkung          |                                                   |                               |                                                                                    |                       |
| Untersuchung                 | Organismus                                        | Umweltmedium                  | EC <sub>50</sub>                                                                   | Quelle                |
| Mikroorganismen              | <i>Brachionus calyciflorus</i>                    | Wasser                        | 0,44 mg/l                                                                          | Isidori et al. 2007   |
| Mikroorganismen              | <i>Hydra attenuata</i>                            | Wasser                        | 25,85 mg/l                                                                         | Quinn et al. 2008     |
| Makrozoobenthos              | <i>Daphnia magna</i>                              | Wasser                        | 100,08 mg/l                                                                        | Isidori et al. 2007   |

## Anhang B – Anlagendaten ausgewählter Recyclingtechnologien

| Kategorisierung von Verfahren zur Phosphorrückgewinnung |                                     |                         |                          |                                                 |               |                                                                                              |                                                                           | Info Kläranlage                                  |     |                                  |                                |                      |
|---------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----|----------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| Stoffstrom                                              | Verfahren-sart                      | Verfahren               | Entwick-lungsstand       | Rück-gewinnungs-Effizienz bezogen auf KA-Zulauf | Produk-t      | Ort                                                                                          | Kapazität P-Recycling-verfahren                                           | Ausbaugröße                                      | GKL | Abwasser-menge                   | Jahres-fracht $P_{ges}$ [kg/a] | P-Elimi-nation       |
| Faulschlamm                                             | Kristallisations-Fällungs-verfahren | AirPrex®                | Großtechnik in Betrieb   | 11%                                             | MAP           | Waßmannsdorf                                                                                 | 2.000 m³ Faul-schlamm/d                                                   | 1.000.000 EW                                     | 5   | 230.000 m³ /d bei Trocken-wetter | n.a.                           | Bio-P                |
| Faulschlamm (Permeat o-der Filtrat)                     | Säure-aufschluss-verfahren          | Stuttgarter Verfahren   | Pilotanlage in Betrieb   | 43%                                             | MAP           | Offenburg                                                                                    | 5 % des Klär-schlamm-auf-kommens des AZV                                  | 85.000 EW (kommunal)<br>50.000 EW (in-dustriell) | 4   | 17.000 m³/ d                     | n.a.                           | n.a.                 |
| Faulschlamm (Permeat o-der Filtrat)                     | Säure-aufschluss-verfahren          | mobile P-Rück-gewinnung | Pilotanlage in Betrieb   | 20-50%                                          | MAP           | Sindelfingen                                                                                 | 100 m³/d                                                                  | 250.000 EW                                       | 5   | n.a.                             | n.a.                           | n.a.                 |
| Abwasser/ Prozesswas-ser                                | Kristallisations-Fällungs-verfahren | P-RoC                   | Pilotanlage              | 10 - 25 %                                       | MAP o-der CaP | Neuburg a. d. Donau (Pilotanlage derzeit beim KIT CMM in Be-trieb Eggenstein-Leo-poldshafen) | 15.000 m³/a                                                               | 67.500 EW                                        | 4   | 3.126.000 m³ /a                  | n.a.                           | Eisenchlo-rid-sulfat |
| Klärschlamm-masche                                      | thermochemi-scher Auf-schluss       | AshDec                  | Pilotanlage              | 90%                                             | Glühph osphat | Weimar IBUtec                                                                                | 30 kg/h                                                                   | -                                                | -   | -                                | -                              | -                    |
| Klärschlamm                                             | Karboni-sierung                     | PYREG®                  | Großtechnik in Betrieb   | -                                               | Karbo-nisat   | Linz-Unkel                                                                                   | 4.300 t ent-wässerter Klär-schlamm/a<br>30 kg/h ge-trockneter Klärschlamm | 30.000 EW                                        | 4   | n.a.                             | n.a.                           | n.a.                 |
| Klärschlamm                                             | Karboni-sierung                     | TCR®                    | Pilotanlage              | -                                               | Karbo-nisat   | Sulzbach-Rosenberg                                                                           | -                                                                         | -                                                | -   | -                                | -                              | -                    |
| Klärschlamm                                             | Karboni-sierung                     | AVA clean-phos          | Pilotanlage Betrieb 2016 | -                                               | HTC-Kohle     | Karlsruhe                                                                                    | n.n.                                                                      | -                                                | -   | -                                | -                              | -                    |