

ABWASSER AUS CHEMISCH-PHARMAZEUTISCHEN SYNTHESBETRIEBEN

CHARAKTERISIERUNG DER STOFFEINTRÄGE IN GEWÄSSER

Abwassereinträge aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie wirken sich messbar auf die stoffliche Belastung der ARA-Abläufe aus und hinterlassen eine hochvariable, standortspezifische Signatur. Betriebsspezifische Messkampagnen helfen den Unternehmen, ihre Einträge adäquat zu erfassen und diese mit gezielten Massnahmen abzusenken.

Julian Bosshard; Kathrin Fenner; Heinz Singer, Eawag

Sabine Anliker, ehemals Eawag; Rebekka Gulde, Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen»

RÉSUMÉ

RÉSIDUS DE SUBSTANCES DANS LES EAUX INDUSTRIELLES D'ENTREPRISES PHARMACEUTIQUES ET CHIMIQUES DE SYNTHÈSE

11 effluents de STEP avec différentes proportions d'eaux industrielles ont fait l'objet d'une étude pendant 2-3 mois avec un spectromètre de masse à haute définition. Dans les STEP accueillant des eaux d'entreprises chimico-pharmaceutiques, on trouve jusqu'à 15 fois plus de substances dans les eaux usées épurées que dans les STEP uniquement communales. Les substances sont mesurées dans des intensités 10 à 100 fois plus importantes. Même si la part d'eau industrielle est petite, l'apport de substances peut provenir majoritairement des entreprises. Les prétraitements des eaux en interne réduisent cependant les rejets de polluants de manière significative. Les entreprises qui synthétisent des produits chimiques ou des médicaments introduisent davantage de polluants que celles qui les transforment. Les rejets d'une seule entreprise ont été détectés à plus de 100 km en aval. Des essais de toxicité réalisés en parallèle ont permis d'identifier des substances toxiques. Ces conclusions montrent que l'on doit tenir compte des rejets de polluants des entreprises chimico-pharmaceutiques dans le cadre d'une protection globale des eaux.

EINLEITUNG

Stoffe wie Arzneimittel, Pestizide und andere Chemikalien stellen eine Herausforderung für den Gewässerschutz dar, da sie bereits in tiefen Konzentrationen (ng/l bis µg/l) schädliche Auswirkungen auf empfindliche Tier- und Pflanzenarten haben können. Stoffe in diesem Konzentrationsbereich nennt man daher auch Mikroverunreinigungen. Eine Hauptquelle für deren Eintrag in Gewässer sind Abwasserreinigungsanlagen (ARA). ARA behandeln grösstenteils das Abwasser aus Haushalten. Messungen an der Rheinüberwachungsstelle (RÜS) zeigen, dass auch Industrieabwässer relevant sind. Insbesondere das Aufkommen der hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) erlaubt es, viele zusätzliche Stoffe zu überwachen sowie unbekannte Substanzen zu detektieren und zu identifizieren. Dadurch konnten hohe Stoffeinträge aus industriellen Abwässern nachgewiesen werden [1-5]. So konnten 2014 beispielsweise zehn Havarien nachgewiesen werden, durch die insgesamt über 25 Tonnen Stoffe aus Industriebetrieben in den Rhein gelangten [2, 4]. Die eingetragenen Substanzen waren grösstenteils Reaktions- und Nebenprodukte, die in der Produktion oder Abwasserreinigung entstanden waren. Diese Stoffe sind aufgrund ihrer Mobilität, Persistenz und/oder Ökotoxizität oft relevant für den Gewässerschutz.

Kontakt: H. Singer, Heinz.Singer@eawag.ch

Durch Massnahmen in der Produktion oder in der Abwasserbehandlung sind die Betriebe meist in der Lage, die Einträge deutlich zu reduzieren. Trotzdem werden im Rhein immer noch regelmässig grössere Stoffeinträge aus der Industrie detektiert [2]. Bisher gab es keine umfassenden Messungen für die Schweiz, die Stoffeinträge von Industriebetrieben über das gereinigte Abwasser erfasst haben. Das liegt unter anderem daran, dass das Monitoring bisher mehrheitlich auf vorselektierte Substanzen aus Haushalten und Landwirtschaft ausgelegt ist. Auch die Situationsanalyse des VSA kommt zum Schluss, dass in abwasserrelevanten Branchen systematische Untersuchungen bezüglich industriellen Stoffeinleitungen fehlen und die Behörden nur schwer einschätzen können, wie stark diese die Gewässer belasten [5]. Insbesondere die chemisch-pharmazeutische Industrie wird in der Analyse als relevante Branche identifiziert.

Um diese Wissenslücke zu schliessen, untersuchte die Eawag Stoffeinträge aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie systematisch und schweizweit [6-8].

In diesem Artikel sind die Ergebnisse zu den synthetisierenden Chemie- und Pharmabetrieben¹ beschrieben. Die Untersuchungen zu formulierenden Pharmabetrieben (Betriebe, die Wirkstoffe in fertige Arzneimittel weiterverarbeiten) sind im *Aqua & Gas*-Artikel «Abwasser aus der Formulierung von Arzneimitteln» auf S. 50 zusammengefasst [9].

Für den Erfolg beider Studien war die gute Zusammenarbeit mit den verschiedenen Betrieben und den kantonalen Behörden entscheidend.

ANALYSE ZUR VERTEILUNG VON CHEMIE- UND PHARMABETRIEBEN

In der Schweiz leiten die meisten Chemie- und Pharmabetriebe ihr Abwasser indirekt über eine kommunale ARA in die Gewässer ein. Direkteinleiter – Betriebe, die mit einer Bewilligung das Abwasser reinigen und direkt einleiten – gibt es nur

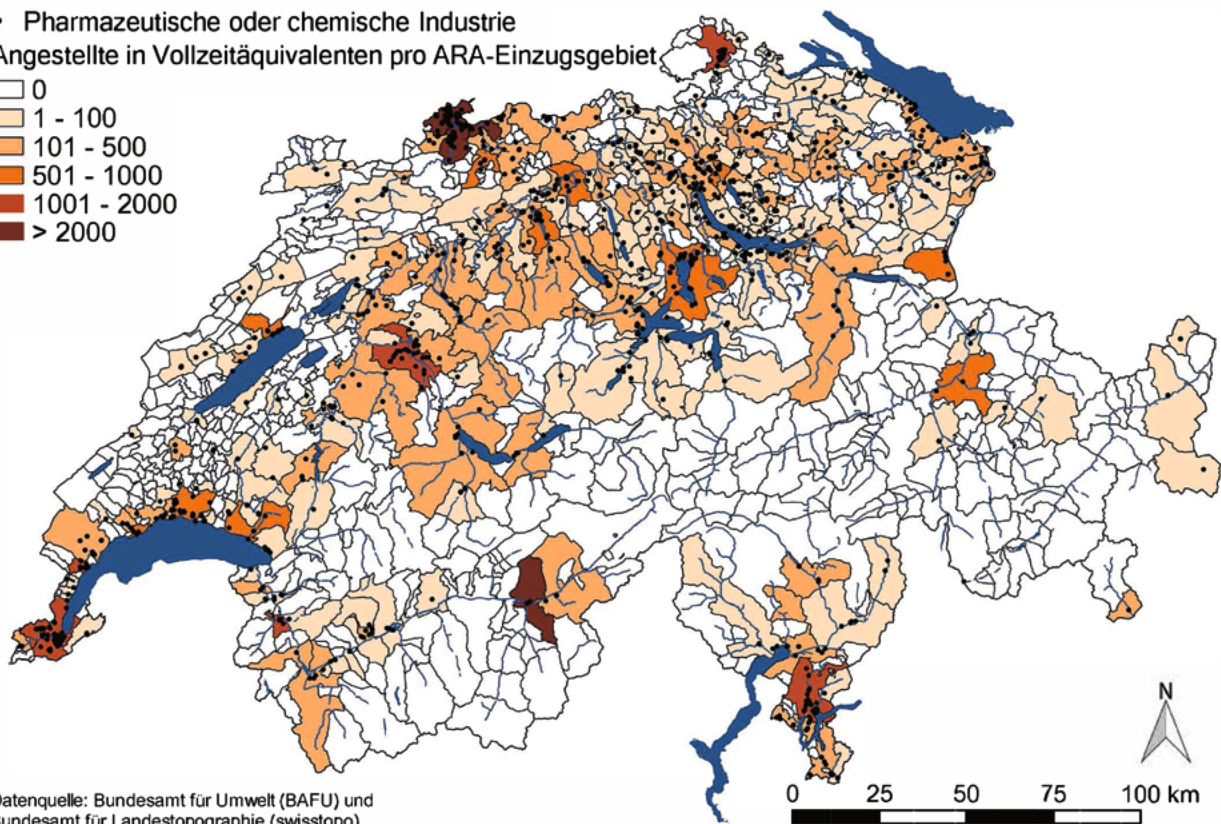
¹ Im Text wird häufig von «Industrie» oder «Betrieben» gesprochen. Wenn nicht genauer spezifiziert, ist damit die chemisch-pharmazeutische Industrie gemeint, beziehungsweise chemisch-pharmazeutische Betriebe.

wenige [10]. Basierend auf den Daten der Statistik der Unternehmensstruktur (*Statent*) des Bundesamtes für Statistik [11], wurde mittels geografischer Analyse ermittelt, in welchen ARA-Einzugsgebieten Chemie- und Pharmabetriebe ansässig sind und somit potenziell Abwasser in die ARA leiten. Die Anzahl Vollzeitstellen wurde dabei als Proxy für die Industriedichte verwendet.

2016 waren in der Schweiz 727 chemische und 279 pharmazeutische Betriebe registriert [11]. Die geografische Analyse zeigte, dass 271 (38%) der 718 Schweizer ARA mindestens einen chemisch-pharmazeutischen Betrieb im Einzugsgebiet haben (s. *Fig. 1*). Die Farbskala in der Grafik stellt dabei die Anzahl Vollzeitangestellter dieser Branche pro Einzugsgebiet dar. Bei den meisten Betrieben handelt es sich um KMU. Über die Hälfte (172 von 271) der Betriebe haben weniger als 100 Vollzeitangestellte und nur vier Einzugsgebiete wurden identifiziert mit über 2000 Angestellten in der chemisch-pharmazeutischen Industrie. Aus diesen Daten kann jedoch weder abgeleitet werden, ob Abwasser anfällt, noch in welchem Umfang.

• Pharmazeutische oder chemische Industrie Angestellte in Vollzeitäquivalenten pro ARA-Einzugsgebiet

- 0
- 1 - 100
- 101 - 500
- 501 - 1000
- 1001 - 2000
- > 2000



Datenquelle: Bundesamt für Umwelt (BAFU) und Bundesamt für Landestopographie (swisstopo)

Fig. 1 Verteilung der chemisch-pharmazeutischen Betriebe über die Schweiz [6]. Die Farbskala zeigt, wie viele Personen pro ARA-Einzugsgebiet in Betrieben der Chemie- und Pharmabranche arbeiten.

Im Gespräch mit den kantonalen Behörden zeigte sich jedoch, dass eine hohe Anzahl Angestellter ein guter Indikator ist, um ARA mit einem hohen Anteil an Industrieabwasser zu identifizieren. Insgesamt zeigt die Analyse, dass Industrieabwasserleitungen aus Chemie- und Pharmabetrieben potenziell schweizweit verbreitet sind und dass durch eine ausschliessliche Fokussierung auf die grossen Industrieparks möglicherweise wichtige Einträge ausser Acht gelassen werden.

CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN ARA UND DER ANGESCHLOSSENEN BETRIEBE

Um Stoffeinträge aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie genauer zu charakterisieren, wurden insgesamt elf ARA-Abläufe untersucht. Dafür wurden während zwei bis drei Monaten Tagesmischproben genommen und mit hochauflösender Massenspektrometrie analysiert. Das Abwasser der beprobten ARA war dabei unterschiedlich zusammengesetzt (Tab. 1). Zwei ARA (K01 und K02) behandelten nur kommunales Abwasser und dienten somit als Referenz. Acht ARA behandeln unterschiedliche Anteile von kommunalem und chemisch-pharmazeutischem Abwasser und werden mit CP## abgekürzt. Auf die Abkürzung folgt jeweils der prozentuale Anteil an Industrieabwasser, den die ARA behandelt. Beispielsweise behandelt die «ARA CP25» 25% chemisch-pharmazeutisches und 75% kommunales Abwasser. Eine ARA behandelt ausschliesslich Industrieabwasser (CP100). Diese Auswahl ist repräsentativ für die Situation in der Schweiz, wo die Mehrheit der chemisch-pharmazeutischen Betriebe in kommunale ARA einleitet. Die Kennzahlen der ARA und der einleitenden

Industriebetriebe sind in *Tabelle 1* dargestellt. ARA CP100, die eine deutlich tiefere Kapazität aufweist, ist mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe (Aktivkohle) zur Entfernung von Substanzrückständen ausgerüstet. Bei vier ARA leitet jeweils nur ein Betrieb ein, bei den anderen fünf ARA sind es mehrere Betriebe. In der Studie wurden insgesamt die Einträge von 23 chemisch-pharmazeutischen Unternehmen untersucht, die Pflanzenschutzmittel und Grundchemikalien synthetisieren sowie Arzneimittel synthetisieren oder formulieren. Für die Mehrheit der Betriebe sind Auftragssynthesen ein wichtiger Geschäftszweig. Alle an der Studie beteiligten Betriebe verbrennen ihr am stärksten verschmutztes Abwasser. Beispielsweise verbrennen die Betriebe, die in die ARA CP60 und CP100 einleiten, pro Jahr rund 20 000 m³ bzw. 10 000 m³ Abwasser. Abgesehen davon, unterscheiden sich die innerbetrieblichen Vorbehandlungen zwischen den Betrieben stark. Die Vorbehandlungen reichen von einfachen Neutralisationen bis hin zu spezifischen Behandlungen ausgewählter Abwasserströme mit Destillation, chemischer Oxidation oder Aktivkohlefiltration.

EIGENSCHAFTEN DER INDUSTRIEEINTRÄGE

GROSSE SUBSTANZVIELFALT

Um die Auswirkungen der Industrieabwasserleitungen auf das gereinigte Abwasser zu untersuchen, wurde ein *Non-target-Screening* durchgeführt. Somit wurden in den Tagesmischproben alle messbaren Substanzen erfasst. Die Messungen zeigten, dass in den ARA, die Abwasser aus chemisch-pharmazeutischen Betrieben erhielten, bis zu 15-mal mehr Substanzen gefunden wurden im Vergleich zu den ausschliesslich kommunalen ARA (Fig. 2).

ARA	Vol.-% Industrieabwasser	DOC-% Industrie	Ø ARA-Abwasser Volumen [m ³ /Tag]	Abwasserreinigung (zusätzlich zu mechanisch und konventionell biologisch)	Betrieb pro ARA	Betriebliche Aktivität	Innerbetriebliche Vor- behandlung (ausser Verbrennung)
K01	0	0	60 000	Phosphatfällung, Nitrifikation, Denitrifikation	1		
K02	0	0	16 000	Phosphatfällung, Nitrifikation	1		
CP0.1	0,1	1	50 000	Phosphatfällung, Nitrifikation, Denitrifikation	>1	Pharmazeutische Formulierung	Flockung oder Neutralisation, Inaktivierung oder chem. Oxidation
CP1.0	1	12	8000	Phosphatfällung	1	Pharmazeutische Synthese	Neutralisation, Aktiv- kohlefiltration
CP1.7	1,7	n. a.	18 000	Phosphatfällung	1	Pharmazeutische Synthese und Formulierung	Neutralisation
CP2.3	2,3	2	4000	Phosphatfällung	>1	Pharmazeutische Formulierung	Filtration 1 µm
CP3.0	3	60	18 000	Phosphatfällung, Nitrifikation, Denitrifikation	1	Pharmazeutische Synthese und Formulierung	n. a.
CP25	25	85	18 000		>1	Chemische und pharmazeutische Synthese	Ausfällung, chemische Oxidation, Neutralisation
CP50	50	90	13 000	Phosphatfällung	>1	Chemische Synthese	n. a.
CP60	60	95	16 000	Phosphatfällung, Nitrifikation	>1	Chemische und pharmazeutische Synthese	Spezifisch für jeden Ab- wasserstrom (Oxidation, Adsorption, Destillation)
CP100	100	100	260	Aktivkohlefiltration	1	Pharmazeutische Synthese	n. a.

n. a. = keine Daten verfügbar

Tab. 1 Übersicht über die Charakteristiken der beprobten ARA und der abwassereinleitenden Industriebetriebe.

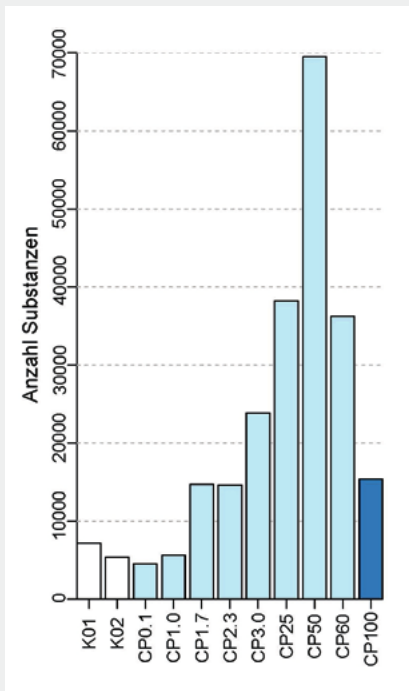


Fig. 2 Anzahl detektierter Substanzen pro ARA. Die Farben der Balken kennzeichnen ARA mit ausschliesslich kommunalem Abwasser (weiss), kommunalem und industriellem Abwasser (hellblau) und ausschliesslich industriellem Abwasser (dunkelblau).

Ausserdem wurden 10- bis 100-fach höhere Signalintensitäten gemessen, was auf hohe Konzentrationen der Stoffe im gereinigten Abwasser hinweist. Zusammenfassend zeigte sich, dass im gereinigten Abwasser von ARA mit Industrieabwasseranteil (i) höhere Signalintensitäten, (ii) mehr Substanzen mit sehr hohen Intensitäten, (iii) eine höhere Anzahl Stoffe und (iv) standortspezifischere Stoffe gemessen wurden als in den kommunalen ARA.

GROSSE VARIABILITÄT

Stoffeinträge durch Abwassereinleitungen der chemisch-pharmazeutischen Industrie fluktuieren aufgrund von Produktionszyklen stark. Substanzen mit starken Intensitätsfluktuationen sind ein zuverlässiger Indikator für Einleitungen von industriellem Abwasser [7, 8]. Figur 3 zeigt dies beispielhaft anhand von zwei Substanzen. Bei Einleitungen von häuslichem Abwasser sind Fluktuationen in den Intensitäten tief und meist durch die Abflussmengen der ARA bestimmt. Beispielsweise erhöht ein Regenereignis die Abflussmenge, was zu einer Verdünnung und somit tieferen Intensitäten führt. Diclofenac zeigt dieses typische konstante Zeitprofil von Haushaltseinträgen in Fi-

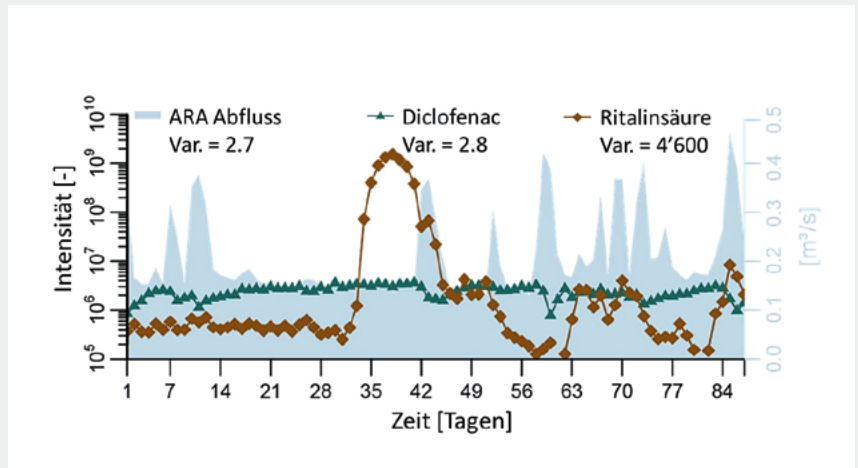


Fig. 3 Charakteristische zeitliche Profile für Stoffeinträge mit häuslichem Abwasser (tiefe Variabilität, in grün) und mit industriellem Abwasser (hohe Variabilität, das heisst «stark fluktuierend», in braun). Var. = Variabilität

gur 3. Im Gegensatz dazu hat Ritalinsäure eine extrem hohe Variabilität, was ein starkes Indiz für Abwassereinleitungen aus einem chemisch-pharmazeutischen Betrieb ist. Substanzen, die eine >10-fache Variabilität in der Intensität aufweisen, werden im Folgenden als «stark

fluktuierende Substanzen» bezeichnet und können als Proxy zur Detektion von Industrieinträgen verwendet werden.

HOHER ANTEIL AM GESAMTEINTRAG

Um das Ausmass der Stoffeinträge aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie in die Gewässer besser einzuschätzen, kann der Anteil der stark fluktuierenden Substanzen an der Gesamtintensität betrachtet werden. Die Gesamtintensität ist die Summe der Intensitäten aller Substanzen im Abwasser und somit ein Mass dafür, wie hoch die gesamten Stoffeinträge sind. Der Anteil stark fluktuierender Substanzen an der Gesamtintensität zeigt also, wie stark Industrieinträge zu den gesamthaften Stoffeinträgen in die Gewässer beitragen.

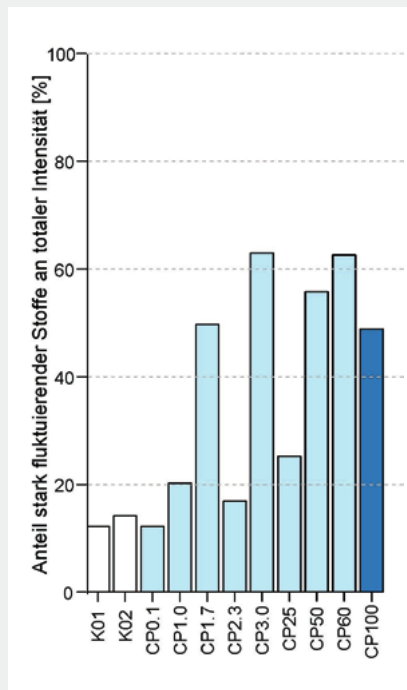


Fig. 4 Durchschnittlicher Anteil stark fluktuierender Stoffe an der totalen Intensität. Ein hoher Anteil stark fluktuierender Stoffe deutet auf hohe Stoffeinträge durch Abwasser aus chemisch-pharmazeutischen Betrieben hin. Die Farben der Balken kennzeichnen ARA mit ausschliesslich kommunalem Abwasser (weiss), kommunalem und industriellem Abwasser (hellblau) und ausschliesslich industriellem Abwasser (dunkelblau).

Figur 4 zeigt, dass bei fünf der neun ARA, die Industrieabwasser erhalten, die stark fluktuierenden Substanzen im Schnitt >40% der Gesamtintensität ausmachen. Dies ist beispielsweise auch bei den ARA CP1.7 und CP3.0 der Fall, wo die Industrieinträge lediglich 1,7% bzw. 3% des gesamten Abwasservolumens ausmachen. Das heisst: Einleitungen aus der Industrie können grosse Stoffeinträge in die Gewässer verursachen, auch wenn sie nur einen Bruchteil des Abwasservolumens der ARA ausmachen.

MÖGLICHE EINFLUSSFAKTOREN AUF INDUSTRIEEINTRÄGE

Auffällig an den Figuren 2 und 4 ist, dass weder die Anzahl Stoffe noch der Anteil stark fluktuierender Substanzen direkt vom Industrieabwasseranteil abhängt. Es sind somit andere Faktoren, die das Aus-

mass der Einträge stärker bestimmen. Die von den Betrieben zur Verfügung gestellten Informationen zu ihrer Produktion und ihrem Abwassermanagement lieferten dazu wichtige Hinweise.

INDUSTRIELLE AKTIVITÄT

In der Herstellung von Arzneimitteln wird zwischen formulierenden und synthetisierenden Betrieben unterschieden. Formulierende Betriebe führen keine Synthesen durch, sondern verarbeiten pharmazeutische Wirkstoffe zum medizinischen Endprodukt (Tabletten, Kapseln, Salben etc.). Das Industrieabwasser in den ARA CP0.1 und CP2.3 kommt ausschliesslich aus formulierenden Betrieben. Diese Einleitungen scheinen keinen deutlichen Anstieg im Anteil stark fluktuierender Substanzen an der Gesamtintensität zu verursachen (Fig. 4). Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass formulierende Betriebe im Vergleich zu synthetisierenden Betrieben in der Regel eine geringere Vielfalt und geringere Mengen an Chemikalien im Abwasser aufweisen. In der Tat zeigten die Daten der Betriebe, dass während des Probenahmezeitraums in den ARA CP0.1 und CP2.3 total nur 77 verschiedene Substanzen von den fünf formulierenden Unternehmen verarbeitet wurden. Dies ist verhältnismässig wenig, verglichen mit Hunderten von Stoffen, die bei Synthesen erwartet werden (Ausgangsstoffe, Endprodukte, Katalysatoren, Lösungsmittel, Zwischen- und Nebenprodukte). Das Abwasser aus den formulierenden Betrieben dominierte also nicht die gesamthaften Stoffeinträge in die Gewässer. Jedoch führten die Einträge aus den formulierenden Betrieben zu Spitzenkonzentrationen der aktiven pharmazeutischen Wirkstoffe. Einträge aus formulierenden Betrieben wurden in einer weiteren Studie noch genauer untersucht und sind im Artikel auf S. 50 zusammengefasst [9].

ABWASSERVORBEHANDLUNG

Es zeigte sich, dass die innerbetriebliche Vorbehandlung einen starken Einfluss auf die Industrieinträge hat. In ARA CP1.7 und CP3.0 leiten Betriebe ein, deren Vorbehandlungen nicht wirksam sind, Mikroverunreinigungen wie Wirkstoffe oder Nebenprodukte zu entfernen (vgl. Tab. 1). Dies könnte erklären, weshalb diese Betriebe trotz eines sehr kleinen Abwasseranteils hohe Stoffeinträge in die ARA brachten.

Im Gegensatz dazu waren an den Standorten CP1.0 und CP100 Aktivkohlefilter in Betrieb: am Standort CP1.0 als innerbetriebliche Vorbehandlung vor der Einleitung in die ARA und bei CP100 als zusätzliche Reinigungsstufe der ARA. Dies führte dazu, dass an beiden Standorten tendenziell weniger Substanzen detektiert und kleinere Anteile von hochfluktuierenden Substanzen an der Gesamtintensität gemessen wurden. Im Falle der ARA CP100 funktionierte der Aktivkohlefilter jedoch an gewissen Tagen nicht wie vorgesehen, was den Durchschnittswert nach oben zog.

EINLEITPRAXIS

Die Einleitpraxis der Betriebe kann sich stark auf das Eintragsmuster auswirken. Am Standort CP25 sammelte der Betrieb das Abwasser in Stapelbehältern und leitete es kontinuierlich in die ARA ein. Diese konstanten Einleitungen führten dazu, dass das typische Merkmal von Industrieinträgen (stark fluktuierende Substanzen) wegfiel. Das erklärt, weshalb in Fig. 4 ein vergleichsweise kleiner Anteil an stark fluktuierenden Substanzen bei CP25 gemessen wurde. Die ausschliessliche Fokussierung auf stark fluktuierende Einträge kann also in einigen Fällen irreführend sein und wichtige Einträge durch Dauereinleitungen missachten.

RELEVANZ VON INDUSTRIE-EINLEITUNGEN

IDENTIFIKATION VON TOXISCHEN SUBSTANZEN MITTELS BIOTESTS

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass im Industrieabwasser mit einer grossen Vielzahl an hochkonzentrierten Stoffen gerechnet werden muss. Die ökologische Relevanz der Einträge ist jedoch nicht nur von der Konzentration, sondern auch von Stoffeigenschaften wie Mobilität, Persistenz und Toxizität abhängig. Um negative Auswirkungen von Industrieinträgen auf Wasserlebewesen zu verhindern, ist es hilfreich, die ökologisch relevantesten Stoffe im Abwasser zu identifizieren. Somit können Betriebe effektive und zielgerichtete Massnahmen treffen. Dazu wurden bei einer ARA parallel zu der chemischen Analytik Ökotoxizitätstests in einem privaten Labor (*Soluval Santiago, Couvet*) durchgeführt. Die Verknüpfung von Toxizitätszeitreihen mit Daten aus der hochauflösenden Massenspektrometrie erwies sich als wertvoll, um toxische Substanzen im gereinigten Abwasser zu identifizieren.

Chronische Tests mit Grünalgen und Makrophyten zeigten in gewissen Zeitperioden deutliche toxikologische Effekte. Im Fall der Grünalge korrelierte die Toxizität stark mit einer Substanz, die als Trifluoressigsäure (TFA) identifiziert wurde

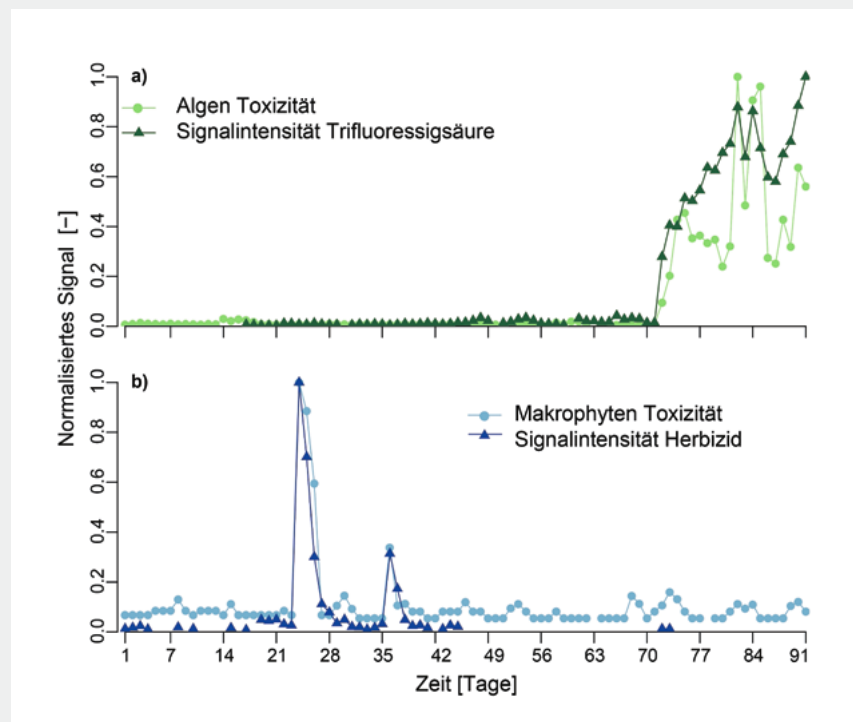


Fig. 5 Korrelation von Toxizitätszeitreihen für Algen (a) und Makrophyten (b) mit den Signalintensitäten von Trifluoressigsäure (a) und einem Herbizid (b).

(Fig. 5a). Die maximale Konzentration im Auslauf der ARA wurde im Nachhinein auf 10 mg/l geschätzt. Im Fall der Toxizität auf Makrophyten wurde eine starke Korrelation mit einem Herbizid festgestellt (Fig. 5b). Für das Herbizid wurde lediglich eine Spitzenkonzentration von 9,3 µg/l gemessen. Dies zeigt auf, dass auch Substanzen in tiefen Konzentrationen ökotoxikologisch relevant sein können. Angesichts der Tausenden von Stoffen im Abwasser war überraschend, dass sowohl für Makrophyten als auch für die Algen jeweils eine einzige Substanz die Toxizität erklären konnte. Der betroffene

Betrieb konnte die Prozesse aufgrund der Informationen anpassen und somit die Toxizität im Abwasser stark reduzieren.

WEIT FLUSSABWÄRTS NACHWEISBAR

Um den Einfluss des Abwassers einzelner Industriebetriebe auf grosse Oberflächengewässer zu untersuchen, wurden die Daten einer ARA (CP3.0) mit Messungen der Rheinüberwachungsstation bei Weil am Rhein verglichen. Die RÜS misst täglich Mischproben des Rheins mit einem *Non-target-Screening* – das heisst, alle messbaren Substanzen werden erfasst. Es zeigte sich, dass die Zeitprofile von 13

Substanzen im Ablauf der ARA mit den entsprechenden Zeitprofilen an der RÜS korrelierten. Eine dieser 13 Substanzen war das Opioid Methadon, das in einem Betrieb produziert wurde, der in die ARA CP3.0 einleitete. *Figur 6* zeigt die normalisierte Signalintensität von Methadon im Ablauf der ARA CP3.0 (blaue Linie) und im Rhein an der RÜS (rote Linie). Das Zeitprofil von Methadon im Ablauf der ARA war vier Tagen später an der RÜS messbar. Dies, obwohl die ARA nicht direkt in den Rhein, sondern in einen Nebenfluss einleitet, die RÜS über 100 Kilometer flussabwärts liegt und das Abwasser der ARA bis zur RÜS über 4000-fach verdünnt wird. Der Eintrag aus einem einzigen Industriebetrieb war somit vermutlich die dominierende Quelle für Methadon sowie für die anderen zwölf untersuchten Substanzen im Rhein. Dies ist umso bemerkenswerter, wenn man bedenkt, dass der Rhein bei der RÜS das gereinigte Abwasser aus 540 Schweizer ARA mit 6,6 Mio. angeschlossenen Personen mit sich führt.

Diese Erkenntnis führte zu der Vermutung, dass Industrieinträge aufgrund von Produktionszyklen immer wieder an der RÜS messbar sein müssten. In der Tat wurden anhand der RÜS-Daten von Juli 2015 bis Juli 2018 für 6 der 13 Substanzen starke Fluktuationen und regelmässige Phasen mit deutlich erhöhten Werten festgestellt. *Figur 7* zeigt diese am Beispiel von Methadon. Es lässt sich schlussfolgern, dass die im Rhein detektierten Industrieinträge keine aussergewöhnlichen Einleitungen waren, sondern durch routinemässige Produktionen verursacht wurden. Somit wird deutlich, dass das Abwasser aus einem einzigen Betrieb weit flussabwärts selbst bei einer grossen Verdünnung die Gewässer beeinflussen kann.

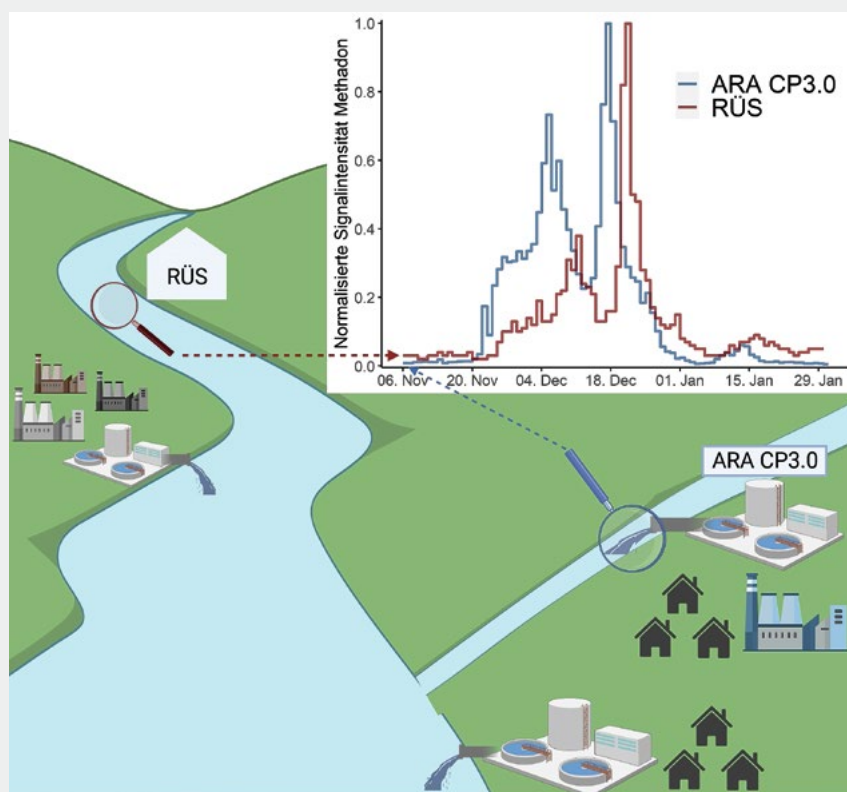


Fig. 6 Normalisierte Signalintensität von Methadon, gemessen im Ablauf der ARA CP3.0 und an der RÜS von November 2014 bis Januar 2015 (Grafik erstellt mit BioRender.com).

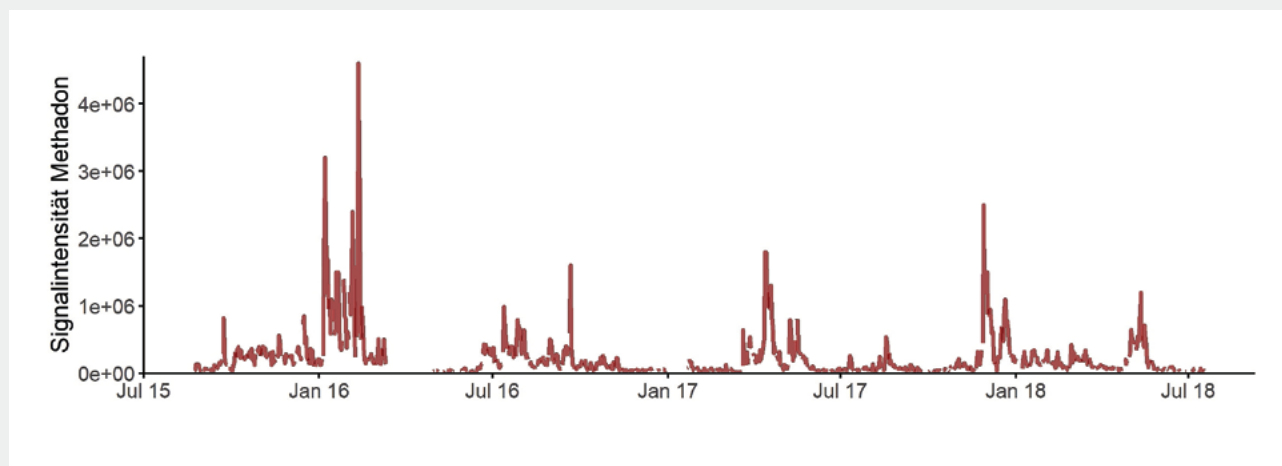


Fig. 7 Signalintensität von Methadon an der RÜS von Juli 2015 bis 2018.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Umfassende Untersuchungen der Eawag haben schweizweit die Stoffeinträge aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie in Fliessgewässer charakterisiert. Die Messungen zeigen, dass Einleitungen aus chemisch-pharmazeutischen Betrieben für den Gewässerschutz von Bedeutung sind. Die gewonnenen Erkenntnisse unterstützen die Unternehmen in ihrem Bestreben, Stoffeinträge weiter zu minimieren, beispielsweise durch produktionsintegrierten Umweltschutz (*Minimal Liquid Discharge*), Mehrfachnutzung von aufbereitetem Produktionsabwasser (*Multi-ReUse*), Schliessung von Prozesswasserkreisläufen und Abwasservorbehandlungen. Konkret können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Rund ein Drittel der Schweizer ARA haben chemisch-pharmazeutische Betriebe in ihrem Einzugsgebiet und reinigen somit potenziell Produktionsabwässer aus diesen Betrieben.
- ARA mit Einleitungen aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie weisen eine deutlich grössere Vielfalt und höhere Konzentrationen an Stoffen im gereinigten Abwasser auf als ARA mit rein kommunalem Abwasser. Auch aus ARA, die volumenmässig wenig Industrieabwasser behandeln, sind die industriellen Stoffeinträge in die Gewässer substanziell. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Abwasser aus chemisch-pharmazeutischen Betrieben für Stoffeinträge in die Gewässer relevant ist.
- Betriebe mit geeigneten und gut funktionierenden Vorbehandlungsanlagen können Stoffeinträge signifikant absenken.
- Die Stoffeinträge aus chemisch-pharmazeutischen Betrieben variieren zeitlich stark. Die Substanzpalette ist dabei standortspezifisch. Somit sind gängige Strategien mit sporadischen Messungen von vordefinierten Zielsubstanzen nicht geeignet, um Industrieinträge zu erfassen. Monitoringprogramme und Massnahmen müssen situationsabhängig und standortspezifisch an-

gepasst werden, wie dies viele Betriebe bereits tun.

- Betriebe, die Chemikalien oder Arzneimittel synthetisieren, tragen eine deutlich höhere Anzahl an Stoffen ein als solche, die sie formulieren – also weiterverarbeiten. Dafür weist das Abwasser aus formulierenden Betrieben hohe Konzentrationen von aktiven Wirkstoffen auf.
- Stoffe aus chemisch-pharmazeutischen Betrieben können persistent und ökotoxikologisch relevant sein. Einerseits wurde das Eintragsmuster einer Stoffemission eines über 100 Kilometer flussaufwärts liegenden Betriebes an der Rheinüberwachungsstelle nachgewiesen. Andererseits hat die Verknüpfung von ökotoxikologischen Messungen und chemischer Analytik ökotoxische Stoffe identifiziert. Bemerkenswert war dabei, dass jeweils nur eine Substanz die gemessene Toxizität verursacht hat. Diese Forschungsergebnisse sind wichtige Inputs für die Industrie und unterstützen deren Bestrebungen, mittels Abbau- und Biotests ökotoxische und persistente Substanzen in Abwässern zu identifizieren und gesondert zu entsorgen.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ruppe, S. et al. (2018): Detective Work on the Rhine River in Basel – Finding Pollutants and Polluters: Highlights of Analytical Sciences in Switzerland. *Chimia*. 72(7-8): S. 547-547
- [2] Mazacek, J. et al. (2016): Vom Unfall zur präventiven Überwachung: Rheinüberwachungsstation (RÜS). *Aqua & Gas*. 11: S. 66-75
- [3] Ruff, M. et al. (2013): 20 Jahre Rheinüberwachung: Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein. *Aqua & Gas*. 5: S. 16-25
- [4] Hollender, J. et al. (2017): Nontarget screening with high resolution mass spectrometry in the environment: ready to go? *Environmental Science & Technology*. 51(20): S. 11505-11512
- [5] Wunderlin, P., Eugster, F.; Gulde, R. (2022): Stoffeinträge aus Industrie und Gewerbe in Gewässer. *Aqua & Gas*. 10: S. 2-9
- [6] Anliker, S. et al. (2022): Large-scale assessment of organic contaminant emissions from chemical and pharmaceutical manufacturing into Swiss surface waters. *Water Research*. 215: S. 118221-118230

DANKSAGUNG

Dieser Artikel beruht auf zwei Studien von *Sabine Anliker, Kathrin Fenner und Heinz Singer* zusammen mit den Co-Autoren *Sergio Santiago, Martin Loos, Rahel Comte und Matthias Ruff*.

Wir bedanken uns herzlich bei allen, die durch ihre Mitarbeit zu diesen Studien beigetragen haben. Ein besonderes Dankeschön geht an:

- die beteiligten chemisch-pharmazeutischen Betriebe für die konstruktive Zusammenarbeit und für die Bereitstellung von Informationen zur Produktion und dem Abwassermanagement;
- die kantonalen Behörden für ihre Unterstützung bei der Auswahl der Probenahmestellen sowie für die Bereitstellung von Informationen zu ARA und Betrieben;
- die Mitarbeitenden der elf ARA für die zuverlässige Probenahme;
- das Bundesamt für Umwelt für die Finanzierung der Studien.

[7] Anliker, S. et al. (2020): Assessing emissions from pharmaceutical manufacturing based on temporal high-resolution mass spectrometry data. *Environmental Science & Technology*. 54(7): S. 4110-4120

[8] Anliker, S. et al. (2020): Quantification of Active Ingredient Losses from Formulating Pharmaceutical Industries and Contribution to Wastewater Treatment Plant Emissions. *Environmental Science & Technology*. 54(23): S. 15046-15056

[9] Bosshard, J. et al. (2024): Abwasser aus der Formulierung von Arzneimitteln. *Aqua & Gas*. 3: S. 50-57

[10] Braun, C.; Gälli, R. (2014): Mikroverunreinigungen aus Industrie und Gewerbe. Erste Grundlagen-erhebungen mittels Umfragen bei den Kantonen zu vorhandenen Informationen. Bern, BMG Engineering AG, Schlieren

[11] Bundesamt für Statistik (2016): Statistik der Unternehmensstruktur (Statent), Beschäftigte und Arbeitsstätten: Geodaten 2013. Erhältlich unter: www.bfs.admin.ch/bfs/de/home/dienstleistungen/geostat/geodaten-bundesstatistik/arbeitsstaetten-beschaeftigung/statistik-unternehmensstruktur-statent-ab-2011.assetdetail.329096.html