

Sondermessprogramm „Pharmazeutische Spurenstoffe“

Arzneimittel oder deren Abbauprodukte in Thüringer Fließgewässern

In Oberflächengewässern findet sich eine Vielzahl an sogenannten Spurenstoffen. Viele dieser Stoffe sind mit Bedarfsartikeln des täglichen Lebens verbunden und werden entweder ungeklärt oder nach Aufbereitung des Abwassers in einer Kläranlage in die Gewässer eingetragen. Einige dieser Substanzen wirken schon in sehr geringen Konzentrationen negativ auf bestimmte Gewässerorganismen. Dies betrifft auch viele Arzneimittel. Im Sondermessprogramm „Pharmazeutische Spurenstoffe“ wurden 2016 bis 2019 an 33 Messstellen in Thüringer Fließgewässern die Stoffkonzentrationen von insgesamt 35 verschiedenen Medikamenten, bzw. deren Abbauprodukten, untersucht. Beprobt wurden große Flüsse, wie etwa Saale, Werra und Unstrut, aber gezielt auch einige kleinere Nebengewässer, um so einen repräsentativen Überblick zur Belastungssituation in Thüringen zu erhalten. Die Lage der einzelnen Messstellen kann Abbildung 1 entnommen werden.

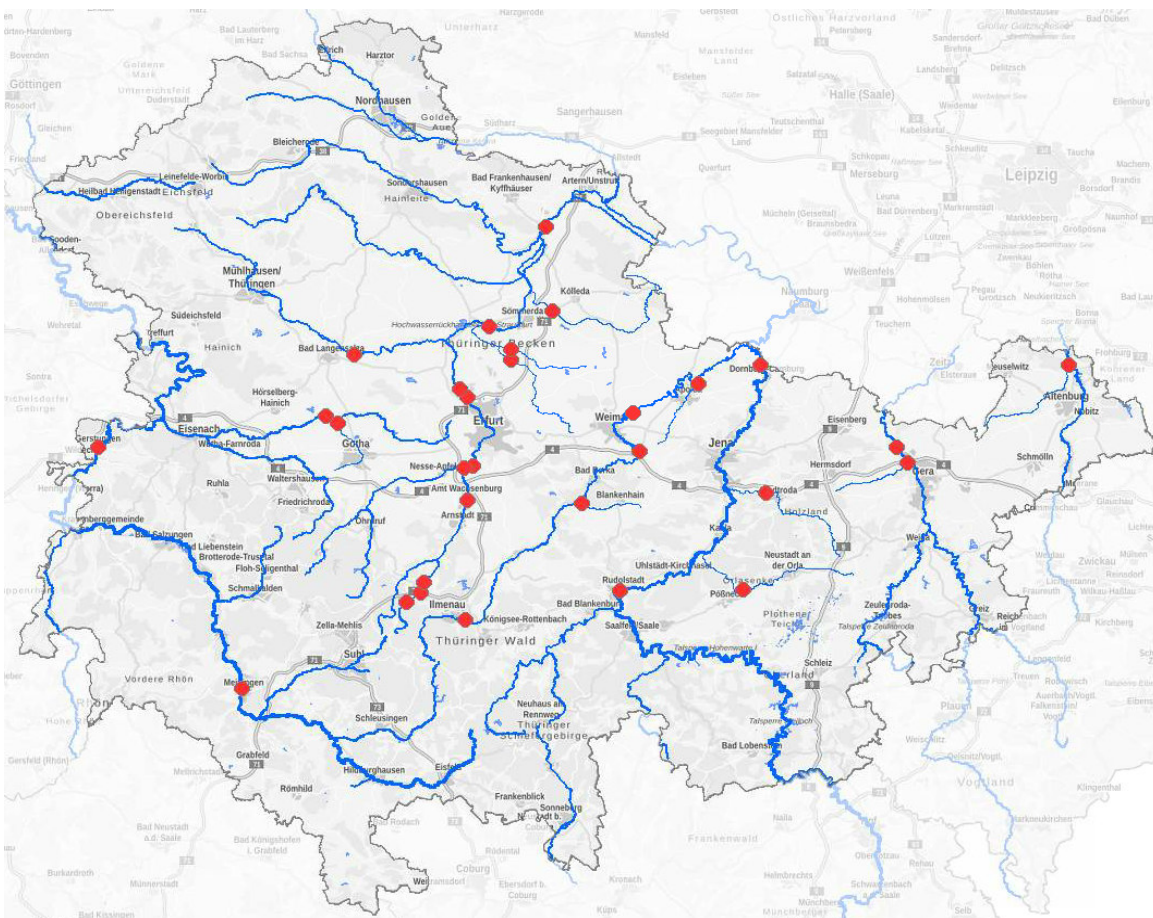


Abbildung 1: Übersicht der Messstellen des Untersuchungsprogrammes „Pharmazeutische Spurenstoffe“

An allen Messstellen wurden für einen Mindestzeitraum von einem Jahr und einem Maximalzeitraum von 4 Jahren jeweils 6 bis 12 Spurenstoffuntersuchungen pro Jahr durchgeführt. Ausgewertet wurden die Mittelwerte der Jahresmessungen. Für die meisten der untersuchten 35 Medikamente und Metaboliten besteht keine Messverpflichtung. Eine Ausnahme bildet das Desinfektionsmittel Triclosan, welches auch als Biozid eingesetzt wird. Triclosan ist durch die Überwachung flussgebietsspezifischer Schadstoffe nach Oberflächengewässerverordnung (OGewV) Anlage 6 rechtlich geregelt. Für Triclosan gibt es sowohl eine Umweltqualitätsnorm (UQN) für den Jahresdurchschnitt (JD-UQN) sowie für die zulässige Höchstkonzentration (ZHK-UQN). Drei weitere Stoffe stehen auf der nationalen Beobachtungsliste (s.RaKon VII). Für diese Stoffe sind vorläufige UQN ausgewiesen, die die Konzentrationen beschreiben, die im Gewässer unterschritten werden sollten, damit kein schädigender Effekt auf Gewässerorganismen eintreten kann. Werden diese Stoffe deutschlandweit vermehrt in Konzentrationen oberhalb der vorläufigen UQN nachgewiesen, werden sie in Zukunft in die OGewV aufgenommen. Zwei weitere Stoffe sind auf der EU-Watchlist gelistet. (s. OGewV §11) Diese Stoffe werden gerade in der gesamten europäischen Union überprüft. Hierbei wird geprüft, ob bei Messungen die PNEC (= Presumed no effect Concentration) im Gewässer eingehalten wird. Die PNEC ist ähnlich abgeleitet wie die UQN und beschreibt die Konzentrationsschwelle eines Stoffes, bis zu der kein negativer Effekt auf die Tier und Pflanzenwelt im Gewässer zu erwarten ist.

Für alle weiteren ungelisteten Stoffe kann kein Grenzwert angegeben werden, der die Gefährlichkeit der Stoffe in der Umwelt beschreibt (siehe

Tabelle 1).



Bild 1: Messstelle an der Orla in Rehmen

Foto: Weißbach

Ergebnisse

Folgende vier der untersuchten 35 Wirkstoffe wurden an keiner Messstelle oberhalb der vom Labor des TLUBN erreichten Bestimmungsgrenze (BG) nachgewiesen:

- Clofibrinsäure
- Diazepam
- Gemfibrozil
- Sulfadimethoxin

Die Metabolite des Schmerzmittels Metamizol, die Antiepileptika Gabapentin und Carbamazepin und sein Metabolit 10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxy Carbamazepin, der Betablocker Metoprolol und das Schmerzmittel Diclofenac wurden hingegen in mehr als 90 % aller untersuchten Proben nachgewiesen.

Höchstkonzentrationen über 5 µg/l wurden für die drei Metamizolmetabolite sowie alle Röntgenkontrastmittel, das Antiepileptikum Gabapentin und das Schmerzmittel Diclofenac nachgewiesen. In Tabelle 1 sind die Messergebnisse der Pharmauntersuchungen zusammengefasst.

a) Rechtlich geregelte Stoffe

Aus dem Pool der 35 untersuchten Medikamente ist nur der Stoff **Triclosan** gegenwärtig rechtlich in der OGEV geregelt. Für dieses Desinfektionsmittel kann aufgrund der derzeit vom Labor erreichten zu hohen Bestimmungsgrenze die Einhaltung der UQN nicht gesichert beurteilt werden. Mehrfach überschritten wurde die JD-UQN in Einzelmessungen an der Messstelle Gera Angelroda im Messjahr 2016 und an der Messstelle Weiße Elster Greiz oberhalb im Messjahr 2017.

b) Stoffe der nationalen Beobachtungsliste

Das Antiepileptikum **Carbamazepin** wies an der Messstelle Gera Elxleben in den Untersuchungsjahren 2016 und 2017 Konzentrationen im Bereich der vorläufigen UQN auf. An den Messstellen Wilder Graben Goldbach, Lossa Frohndorf, Schwarza Schwarza Mündung/ Ilm und Herressener Bach Mündung Ilm wurde die vorläufige UQN für Carbamazepin in den Messjahren 2018/ 2019 überschritten. An der Messstelle Gerstenbach Mündung/ Pleiße wurde die vorläufige UQN 2018 eingehalten, aber 2019 überschritten.

Die vorläufige UQN für das Antibiotikum **Sulfamethoxazol** wurde hingegen an allen Messstellen eingehalten. Die vorläufige UQN für **Ibuprofen** liegt mit 0,01 µg/l deutlich unter der im Labor erreichten Bestimmungsgrenze von 0,15. Ibuprofen wurde dennoch an mehreren Messstellen in mittleren Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen. An diesen Messstellen ist eine Überschreitung der vorläufigen UQN mit Sicherheit gegeben. Es handelt sich um folgende Messstellen: Erlbach Mündung (2016), Gramme Großrudestedt (2016 und 2017), Vippach Mündung (2017 und 2019), Gerstenbach Mündung (2018), Herressener Bach Mündung und Schwarza Mündung/ Ilm (2018 und 2019). Eine Überschreitung der UQN an weiteren Messstellen ist wahrscheinlich, aber aufgrund der hohen Bestimmungsgrenze nicht nachweisbar.

c) Stoffe der EU-Watchlist

Die PNEC für das Schmerzmittel **Diclofenac** wird an allen untersuchten Messstellen überschritten – mit Ausnahme der Messstellen Gera Arlesberg und Zahme Gera unterhalb Geraberg. Die höchste nachgewiesene Jahresdurchschnittskonzentration ist mit 3,73 µg/l etwa 75 mal höher als die PNEC von 0,05 µg/l. Die PNEC für das Antibiotikum **Clarithromycin** wird an der Messstelle Gera Elxleben im Jahr 2016 knapp eingehalten, jedoch im Jahr 2017 knapp überschritten. Auch an der Messstelle Wilden Graben Goldbach wird die PNEC in den Untersuchungsjahren 2018 und 2019 nur sehr knapp eingehalten.

Tabelle 1: Liste der untersuchten Arzneimittel und deren Analytik

Stoff	Anwendung	Bemerkung	Stoffliste	PNEC in µg/l	JD-UON in µg/l (* JD-UON-Vorschlag)	max. Bestimmungsgrenze (BG) in µg/l	untersuchte Messstellen (mindestens 6 Untersuchungen)	Anzahl Messstellen mit Werten > BG	Anteil Messwerte > BG an Gesamtmessungen (%)	maximal nachgewiesene JD - Konzentration in µg/l	Maximalkonzentration Einzelmessung in µg/l	Überschreitung Schwellenwert
10,11-Dihydro-10,11-Dihydroxy Carbamazepin	Antiepileptika	Metabolit von Carbamazepin				0,03	32	31	97	2,63	6,7	
4 - Acetylaminoantipyrin	Schmerzmittel	Metabolit von Metamizol				0,025	32	31	97	2,70	7,6	
4 - Aminoantipyrin	Schmerzmittel	Metabolit von Metamizol				0,025	32	31	95	5,52	9,5	
4 - Formylaminoantipyrin	Schmerzmittel	Metabolit von Metamizol				0,025	32	31	96	5,85	9,3	
Amidotrizoesäure	Kontrastmittel					0,05	32	30	85	7,07	17	
Atenolol	Betablocker					0,05	32	23	37	0,31	0,52	
Bezafibrat	Lipidsenker					0,03	32	27	55	0,18	0,37	
Bisoprolol	Betablocker					0,03	32	29	79	1,39	2,7	
Carbamazepin	Antiepileptika		nat. Beobachtungsliste		0,5 *	0,025	33	31	96	1,52	3,3	x
Carbamazepin - 10,11 epoxid	Antiepileptika	Metabolit von Carbamazepin				0,01	24	21	55	0,06	0,14	
Clarithromycin	Antibiotika		EU Watchlist	0,12		0,01	33	31	60	0,14	0,33	x
Clofibrinsäure	Lipidsenker					0,03	33		0			
Diazepam	Antiepileptika					0,025	32		0			
Diclofenac	Schmerzmittel		EU Watchlist	0,05		0,025	33	32	92	3,73	5,6	x
Gabapentin	Antiepileptika					0,025	33	32	99	4,64	11	
Gemfibrozil	Lipidsenker					0,03	33		0			
Ibuprofen	Schmerzmittel		nat. Beobachtungsliste		0,01 *	0,15	33	29	21	0,27	2,3	x
Iomeprol	Kontrastmittel					0,15	33	26	38	2,75	8,6	
Iopamidol	Kontrastmittel					0,15	33	28	50	4,96	10	
Iopromid	Kontrastmittel					0,15	33	32	80	23,45	44	
Metoprolol	Betablocker					0,025	32	31	95	2,27	3,6	
N4 - Acetylsulfamethoxazol	Antibiotika	Metabolit von Sulfamethoxazol				0,025	32	20	19	0,29	0,59	
Naproxen	Schmerzmittel					0,1	26	23	20	0,23	0,38	
Oxazepam	Schlafmittel					0,01	32	4	3	0,02	0,028	
Phenazon	Schmerzmittel					0,01	32	26	48	0,20	0,36	
Primidon	Antiepileptika					0,05	30	7	35	0,21	0,38	
Propyphenazon	Schmerzmittel					0,025	32	1	0,4	0,01	0,027	
Roxythromycin	Antibiotika					0,025	27	12	9	0,03	0,08	
Sotalol	Betablocker					0,015	32	27	56	0,51	0,67	
Sulfadimethoxin	Antibiotika - Veterinärmedizin					0,01	24		0			
Sulfadimidin	Antibiotika - Veterinärmedizin					0,01	23	1	1	0,007	0,021	
Sulfamethoxazol	Antibiotika		nat. Beobachtungsliste		0,4 *	0,03	33	31	52	0,21	0,43	
Temazepam	Hypnotika					0,01	32	1	0,1	0,006	0,011	
Triclosan	Desinfektionsmittel		Anlage 6 OGewV		0,02	0,025	33	26	6	0,03	0,2	
Trimethoprim	Antibiotika					0,015	32	20	18	0,13	0,27	

Messstellenspezifische Auswertungen in den Flussgebieten

Während des Untersuchungsprogrammes wurden verschiedene Flussgebiete untersucht. Für die Auswertung sind die Daten der einzelnen Flussgebiete vergleichend gegenübergestellt.

1. Messungen im Flussgebiet der Ilm

Im Längsverlauf der Ilm wurden schwerpunktmäßig Untersuchungen in den Jahren 2018 und 2019 durchgeführt. Hierbei wurde die Messstelle Langwiesen oberhalb, die Messstelle Mellingen oberhalb der Stadt Weimar und die Messstelle Kromsdorf unterhalb der Stadt Weimar beprobt. Außerdem wurden die beiden Nebengewässer Schwarza und Herressener Bach jeweils an der Mündung beprobt. An der Schwarza befindet sich die Kläranlage (KA) Blankenhain (ca. 6500 Einwohner (EW)), am Herressener Bach die KA Apolda (ca. 22000 EW).

Die Pharmakonzentrationen im Gewässer Ilm ergaben bei allen Messungen unter 10 µg/l Gesamtbelastung. Die niedrigsten Konzentrationen wurden in Mellingen gemessen. Die beiden Zuläufe Schwarza und Herressener Bach zeigten deutlich erhöhte Pharmakonzentrationen. Der Herressener Bach zeigte die höchsten Konzentrationen des gesamten Pharmamonitoring. Die beiden Zuflüsse Schwarza und Herressener Bach weisen beide sehr ungünstige Abflussverhältnisse auf: Das Verhältnis Abwasser zu Bachwasser beträgt am Herressener Bach gerade einmal 1:3, an der Schwarza etwa 1:10. Am Herressener Bach war 2018 an 96 Tagen der Abfluss des Bachwassers niedriger als der Abfluss der KA, an der Schwarza war das an 34 Tagen der Fall. Auf die chemische Situation in der unteren Ilm wirkt sich der Herressener Bach höchstwahrscheinlich aufgrund des Verdünnungseffektes nur in geringem Maße aus: Das Verhältnis Wassermenge des Herressener Bach zur Wassermenge der Ilm liegt ungefähr bei 1:20.

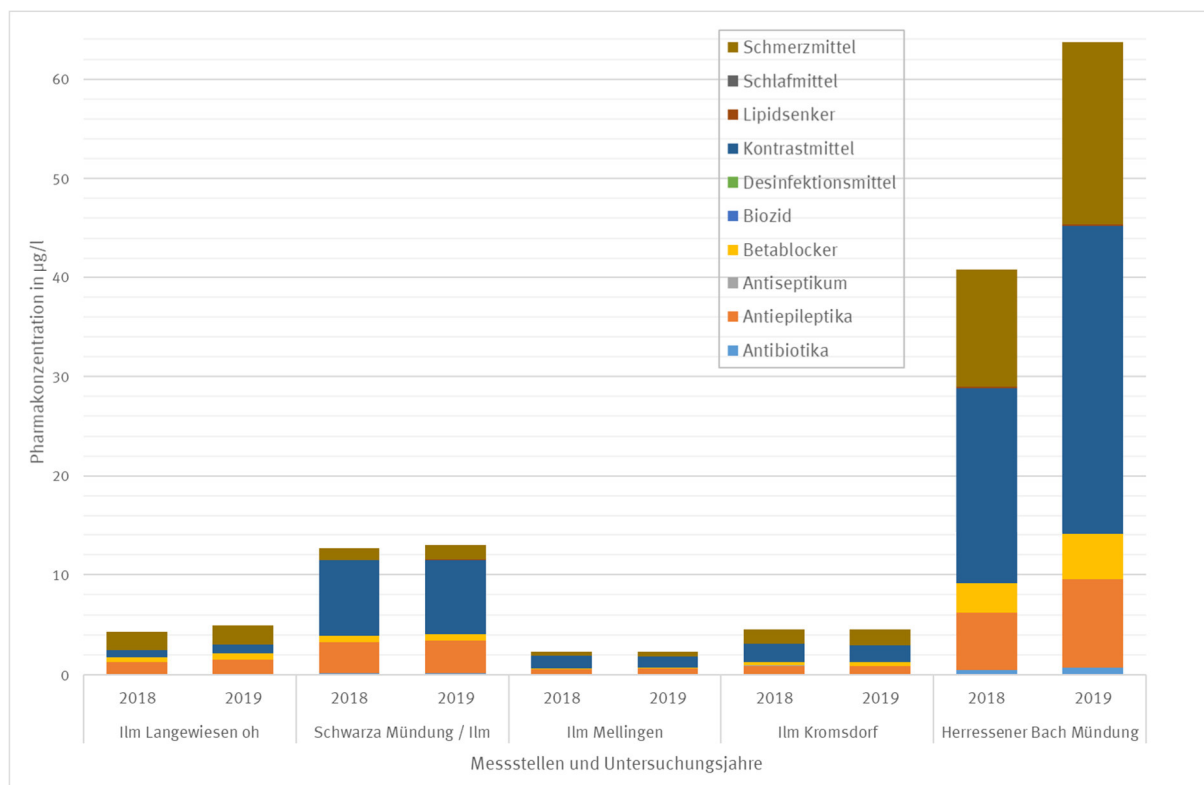


Abbildung 2: Pharmauntersuchungen im Flussgebiet Ilm

2. Messungen im Flussgebiet Gera

Im Längsverlauf der Gera wurden schwerpunktmäßig Untersuchungen in den Jahren 2016 und 2017 durchgeführt. Die Belastung der Messstellen von der Zahmen Gera bis zur Messstelle in Erfurt-Kühnhausen war hierbei bei allen Messungen deutlich unterhalb 10 µg/l. An der Messstelle Gera Elxleben, unterhalb der KA Erfurt-Kühnhausen, nehmen die Pharmakonzentrationen jedoch sprunghaft zu, bis zu einer Konzentration von maximal 19 µg/l. Deswegen wurden die Pharmauntersuchungen an dieser Messstelle in den Jahren 2018 und 2019 fortgesetzt. Ursächlich für die hohen Pharmakonzentrationen könnten auch Abwässer des Erfurter Krankenhauses sein. In den letzten beiden Untersuchungsjahren waren die Pharmakonzentrationen rückläufig, die Ursache dafür ist unbekannt.

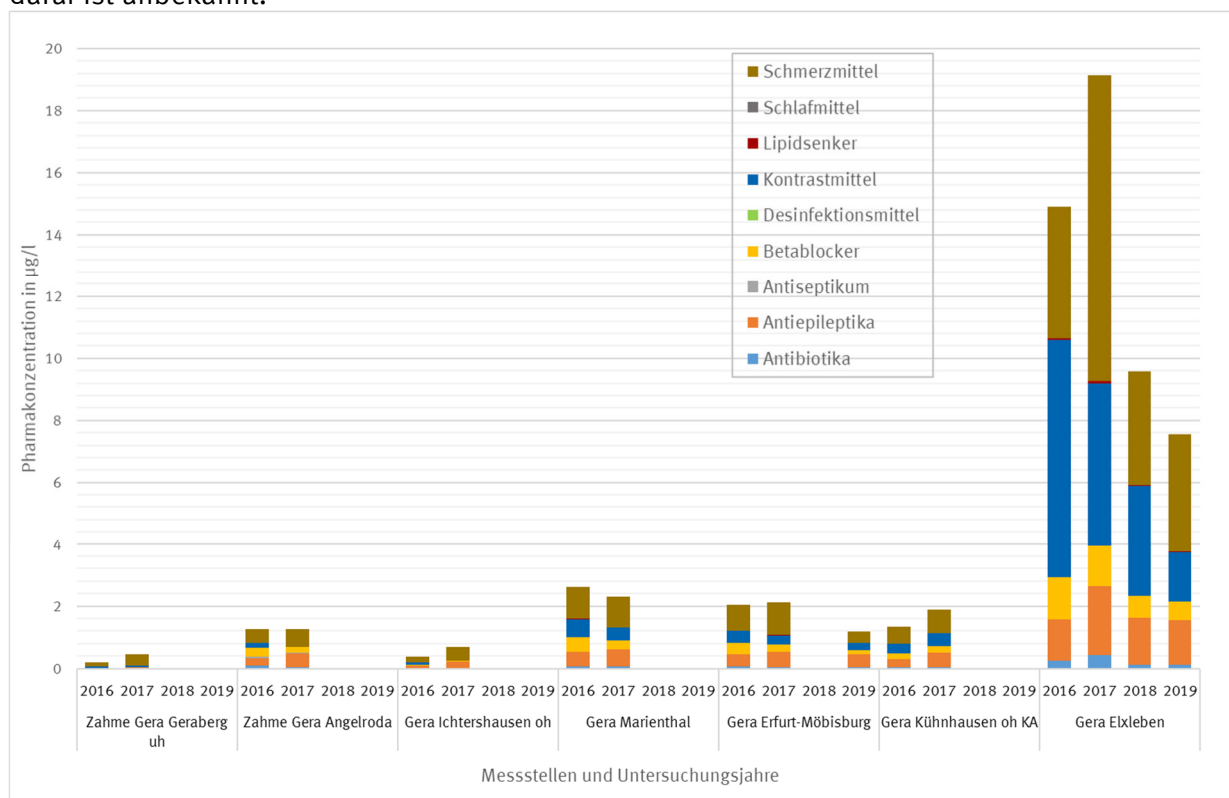


Abbildung 3: Pharmauntersuchungen im Flussgebiet Gera



Bild 2: Messstelle an der Gera bei Elxleben
Foto: Peis

3. Messungen im Flussgebiet der Unstrut

Die Unstrut ist an der Messstelle Nängelstedt bereits recht hoch mit Pharmazeutika belastet. Ursächlich hierfür könnten die Abwässer aus Bad Langensalza sein, die auch die Abwässer des Krankenhauses im Ort umfassen. Auch die Gera bringt relativ hohe Pharmazeutika-Frachten mit sich (siehe Abschnitt Gera). Die Nebengewässer Gramme, Vippach und Lossa sind weniger stark belastet. Ein deutlich geringerer Anteil an Röntgenkontrastmitteln an der Pharmazeutika-Summe der Nebengewässer belegt, welchen Stellenwert Krankenhäuser oder radiologische Praxen im Einzugsgebiet haben können. In den Nebengewässern werden jedoch relativ hohe Schmerzmittelkonzentrationen nachgewiesen. Die Unstrutmessstellen Wundersleben und Oldisleben zeigen hingegen eine geringere Pharmazeutika-Belastung, die Konzentrationen liegen in allen Messjahren im Schnitt unter 10 µg/l.

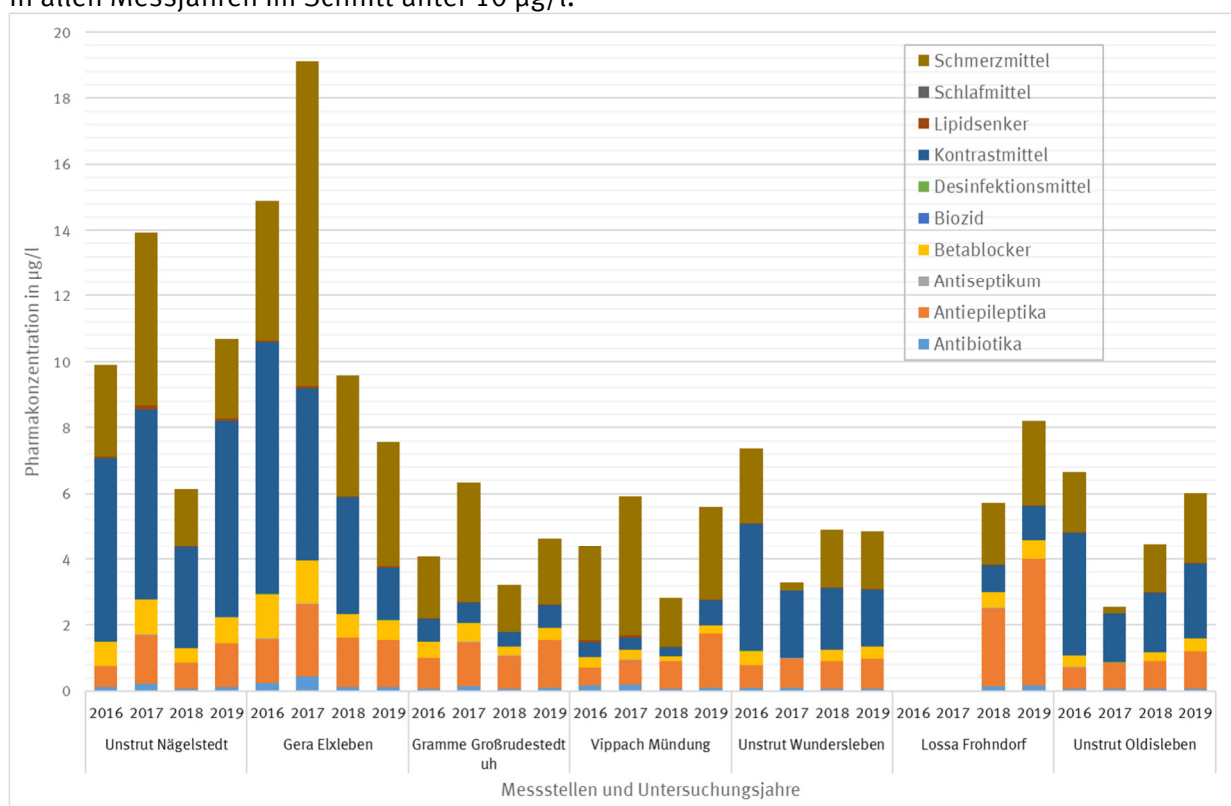


Abbildung 4: Pharmauntersuchungen im Flussgebiet der Unstrut



Bild 3: Messstelle an der Vippach

Foto: Otto

4. Messungen im Flussgebiet der Saale

Im Thüringer Teil der Saale wurden in den Saaletalsperren Bleiloch und Hohenwarte sowie an den Messstellen Rudolstadt und Camburg-Stöben Pharmauntersuchungen durchgeführt. Außerdem wurden die Nebegewässer Orla und Roda beprobt. An allen Messstellen ist die Belastung kleiner als 10 µg/l. Zwischen den Messstellen Rudolstadt und Camburg-Stöben steigt die Pharmabelastung der Saale etwa um das Doppelte. Der Zulauf der Orla zeigte im Monitoring die stärkste Belastung. Die Messstelle erfasst jedoch nicht die gesamte Abwasserfracht der Orla, unterhalb münden die Abwässer der Stadt Pößneck in die Orla. In den nächsten Jahren ist eine Untersuchung an der Mündung der Orla geplant, um die Belastungssituation der Saale durch den Zulauf der Orla besser zu erfassen.

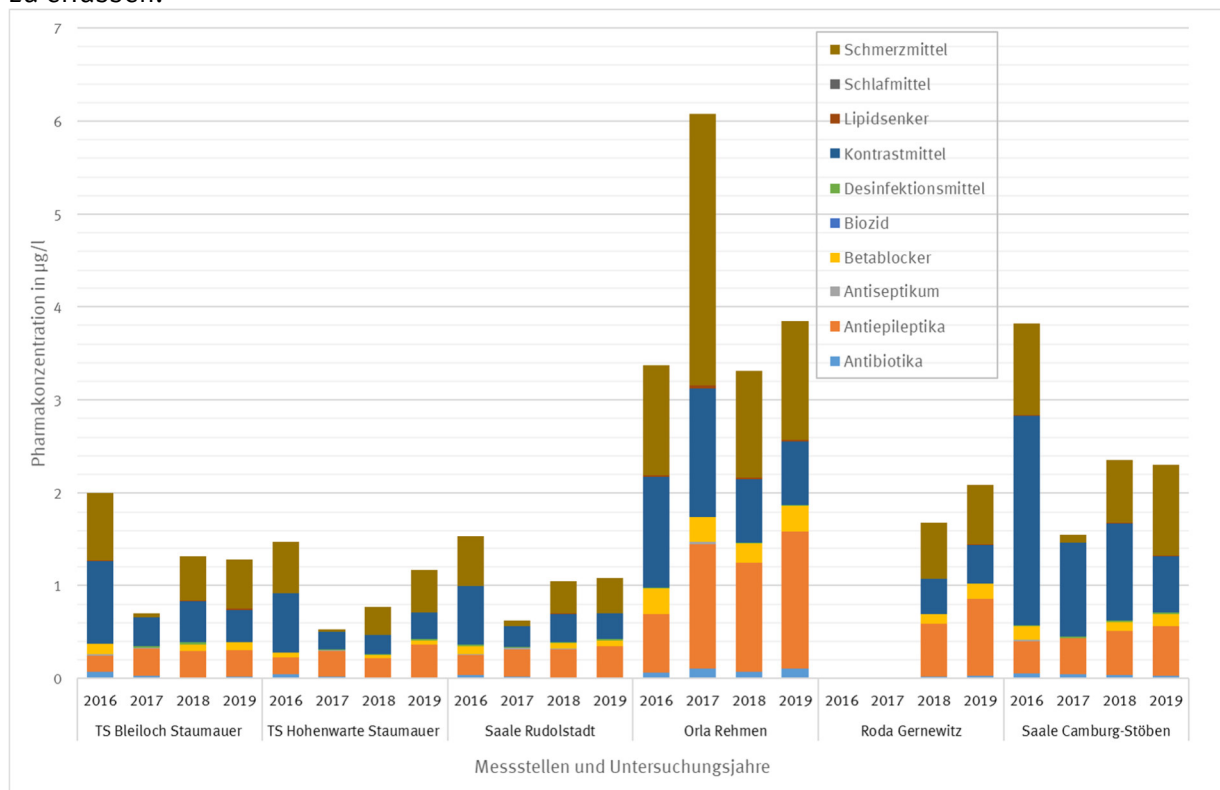


Abbildung 5: Pharmauntersuchungen im Flussgebiet Saale



Bild 4 :

Fahrt zur Probenahmestelle auf der
Saaletalsperre Hohenwarthe

Foto: Janßen

5. Messungen im Flussgebiet der Werra

Im Flussgebiet der Werra wurden die Überblicksmessstellen Meiningen und Gerstungen, sowie die Messstellen Nesse Wangenheim (oberhalb des Leinakanals) und Wilden Graben Goldbach beprobt. Die Messstellen in Werra und Nesse wiesen Pharmazeutika Belastungen $< 10 \mu\text{g/l}$ auf, die Messstelle Goldbach zeigte jedoch hohe Pharmazeutika Konzentrationen. Die Abwässer der Kläranlage Gotha münden oberhalb von Goldbach in den Wilden Graben. Auch in Gotha befindet sich ein Krankenhaus; dessen Abwässer könnten im Zusammenhang mit den hohen nachgewiesenen Pharmakonzentrationen stehen.

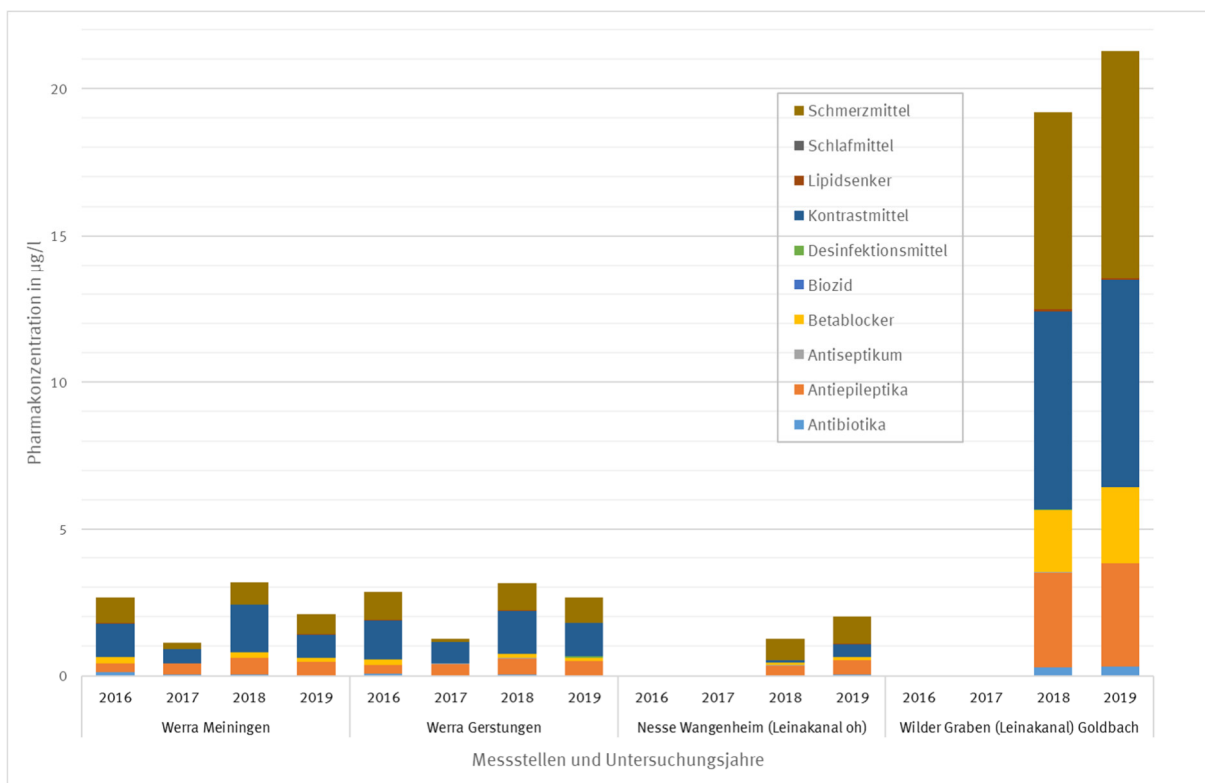


Abbildung 6: Pharmauntersuchungen im Flussgebiet der Werra



Bild 5: Messstelle am Wilden Graben (Wilde Leina) in Goldbach unterhalb von Gotha
Foto: Otto

6. Messungen im Flussgebiet der Weißen Elster und der Pleiße

Im Flussgebiet der Weißen Elster wurde die Überblicksmessstelle unterhalb Gera an der weißen Elster sowie die Mündungsmessstelle am Erlbach auf Arzneimittel beprobt. Die Konzentrationen lagen jeweils unter 10 µg/l. Im Einzugsgebiet der Pleiße wurde nur die Mündungsmessstelle am Gerstenbach unterhalb der Kläranlage Altenburg beprobt. Das Mischungsverhältnis Flusswasser zu Abwasser an der Messstelle ist ungünstig und beträgt etwa 2,5 (Flusswasser):1 (Abwasser). Das Abwasser der Stadt Altenburg wird also an der Mündungsmessstelle des Gerstenbaches nur leicht verdünnt; das spiegelt sich in den erhöhten Pharmakonzentrationen wieder.

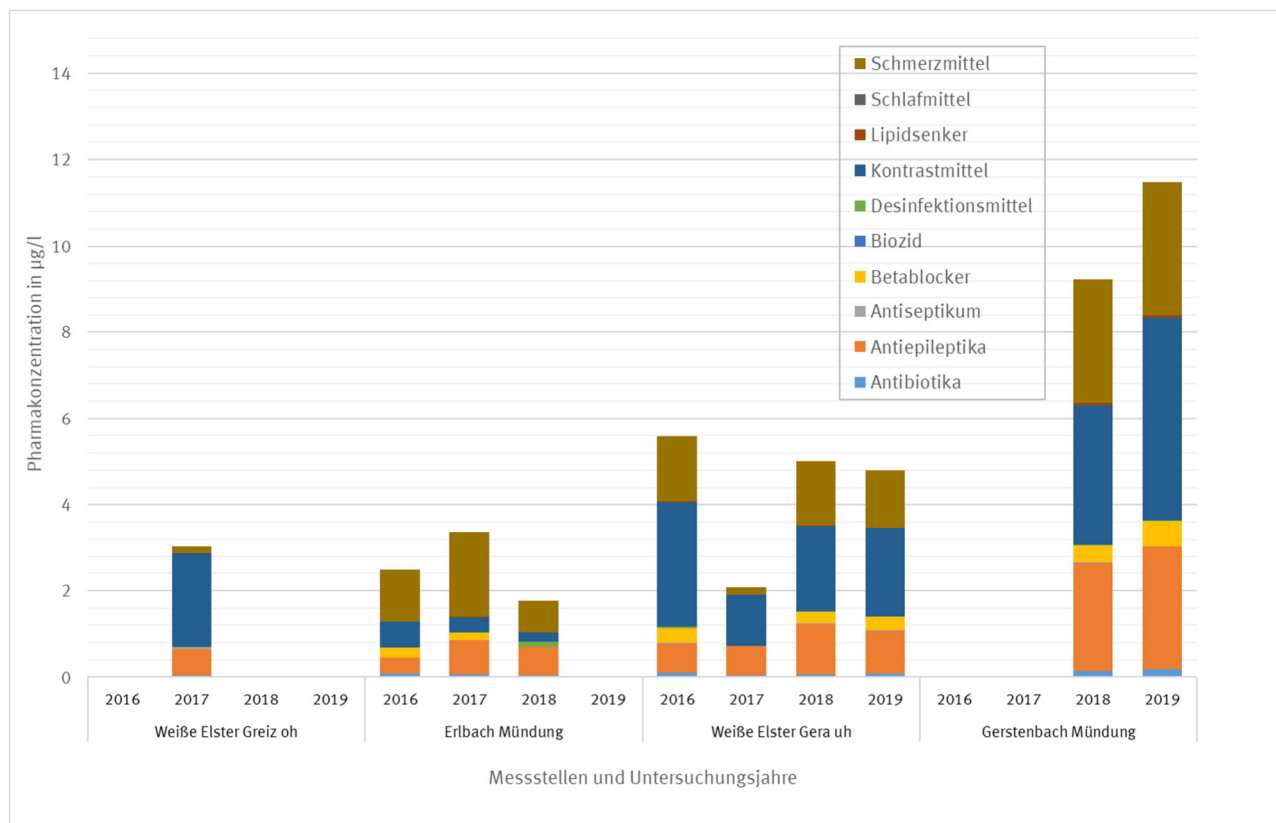


Abbildung 7: Pharmauntersuchungen in der Flussgebieten der Weißen Elster und der Pleiße



Bild 6: Erlbach vor der Einmündung in die Weiße Elster
Foto: Otto

Zusammenfassung

Für Carbamazepin, Ibuprofen, Diclofenac und Clarithromycin wurden die vorläufigen UQN/ PNEC an einigen untersuchten Messstellen überschritten.

Rückstände von Arzneimitteln konnten an fast allen in diesem Messprogramm untersuchten Thüringer Gewässern nachgewiesen werden. Die Gesamtsumme der 35 untersuchten Arzneimittel und Metabolite lag in vielen Fällen im Jahresdurchschnitt bei über 10 µg/l. Die höchste Belastung wurde an der Messstelle Herressener Bach, einem Nebengewässer der Ilm, nachgewiesen. Unter allen untersuchten Messstellen hatte dieser Bach das ungünstigste Verhältnis zwischen Abwasser und Flusswasser. Das bedeutet, dass Pharmakonzentrationen sich in stark mit Abwässern belasteten Gewässern in hohen Konzentrationen vertreten sind und sich negativ auf Tiere und Pflanzen auswirken können.

Literatur

Rahmenkonzeption Monitoring Teil B Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen
Arbeitspapier VII „Strategie zur Vorgehensweise bei der Auswahl von flussgebietsspezifischen Schadstoffen (gemäß Anhang VIII Richtlinie 2000/60/EG-WRRL) zur Ableitung und Festlegung von Umweltqualitätsnormen zur Beurteilung des ökologischen Zustands/ Potentials“ – LAWA AO, 2015

Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer vom 20.06.2016