

Kurzfassung des Abschlussberichtes

an das



Ministerium für Umwelt
und Naturschutz, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz des
Landes Nordrhein-Westfalen

NRW.

zum Forschungsvorhaben

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination
von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen

Teil 2

Gefördert vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und
Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Projektlaufzeit: 10.10.2003 – 30.10.2005

Universität Dortmund

Fachbereich Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik

in Zusammenarbeit mit

Deutsche Projekt Union GmbH, Köln

Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf

Stadtentwässerungsbetriebe Köln, AöR

Emschergenossenschaft / Lippverband

März 2006

1 Einleitung

1.1 Veranlassung und Zielsetzung

In der Umweltpolitik wurden in den letzten Jahren verschiedene strategische Anstrengungen unternommen, um den Eintrag von Umweltchemikalien in die Gewässer zu vermeiden oder zu verringern. Dieses spiegelt sich auch in der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) wieder. Um Europaweite Qualitätsziele zu erreichen und die Emissionskontrollen zu ermöglichen, wurde mit Anhang VIII ein „nicht erschöpfendes Verzeichnis“ der wichtigsten Schadstoffe aufgestellt, die als relevant für Oberflächengewässer zu betrachten sind. Mit Anhang X wurde eine Liste prioritärer und prioritär gefährlicher Stoffe in die EU-WRRL aufgenommen. Für diese Stoffe soll die schrittweise Verringerung oder sogar Beendigung der Einleitungen, Emissionen und Verluste erfolgen. Die Europäische Kommission prüft diese Liste prioritärer Stoffe alle vier Jahre und legt gegebenenfalls Vorschläge für neue Stoffe vor.

Insgesamt soll für Oberflächengewässer ein „guter chemischer Zustand“ und ein „guter ökologischer Zustand“ erreicht werden.

Neben den in der EU-WRRL konkret genannten Schadstoffen existieren weitere wasserrelevante Substanzen, die wegen ihrer Eintragsmengen in die aquatische Umwelt und dem noch nicht abschließend untersuchten wassergefährdenden Potenzial aktuell in der Diskussion stehen. Durch den gehobenen Lebensstandard hat die Menge und Vielfalt der Substanzen z. B. aus Reinigungs- und Pflegemitteln für Haushalt und Gewerbe, Personal-Care-Produkten, Arzneimitteln, Textilbeschichtungen etc. zugenommen. Dadurch und durch verbesserte Untersuchungsverfahren können heute im Abwasser human- und/oder ökotoxikologisch verdächtige organische Verbindungen nachgewiesen werden. Viele dieser Verbindungen lassen sich aktuell auch nach einer biologischen Abwasserreinigung in den Kläranlagenabläufen und im Gewässer nachweisen. Auch die Mischwasserentlastungen aus den bestehenden Kanalsystemen sind als eine Belastungsquelle für die Gewässer einzustufen.

Das Forschungsvorhaben „Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen“ hat die Zielsetzung, das Auftreten und das Verhalten verschiedener organischer Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen zu ermitteln und Möglichkeiten zur verbesserten Elimination aufzuzeigen und zu entwickeln.

Im ersten Teil des Vorhabens, abgeschlossen im Dezember 2003, wurde dazu ein „Prescreening“ auf den kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim durchgeführt. Dabei wurden im Zulauf und Ablauf die Konzentrationen von über 70 Einzelsubstanzen bestimmt, und somit beispielhaft das Auftreten und die

Elimination dieser Stoffe in kommunalen Kläranlagen ermittelt. Die Ergebnisse des ersten Teils des Vorhabens wurden in einer Broschüre des MUNLV NRW im März 2004 veröffentlicht [MUN04a]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine große Anzahl von organischen Spurenstoffen in Zu- und Abläufen nachweisbar war. Dabei konnte für einige Substanzen eine deutliche Elimination in der Kläranlage festgestellt werden, andere durchlaufen die Kläranlage aber ohne eine nennenswerte Verminderung der Konzentrationen.

Als ein Ziel dieses zweiten Teils des Vorhabens ergab sich daher, das Verhalten der verschiedenen organischen Spurenstoffe innerhalb der betrachteten Kläranlagen genauer zu spezifizieren, also die Eliminationswege zu verstehen. Dazu erfolgte eine Massenbilanzierung über den Wasserweg und den Schlammweg der Kläranlagen unter Berücksichtigung der wichtigsten Verfahrensstufen. Die betrachtete Stoffliste wurde dabei entsprechend den Ergebnissen aus Teil 1 und anderen aktuellen Forschungsergebnissen angepasst.

Da die bisher ermittelten Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen für verschiedene Stoffe bedenklich sind, war eine weitere Zielsetzung des Vorhabens, Möglichkeiten zur verbesserten Elimination der Spurenstoffe in kommunalen Kläranlagen aufzuzeigen. Dazu wurde einerseits der Einfluss bestimmter verfahrenstechnischer Betriebsparameter (wie z.B. das Schlammalter) auf die Leistungsfähigkeit herkömmlicher biologischer Kläranlagen untersucht, aber auch geeignete neue Verfahrenstechniken erprobt. Die Untersuchungen erfolgten sowohl im Labor- und Technikumsmaßstab als auch anhand von ersten Versuchen auf einer halbtechnischen Kläranlage.

1.2 Betrachtetes Stoffspektrum

Im Forschungsvorhaben wurden verschiedenen Gruppen an organischen Spurenstoffen betrachtet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden. Eine Übersicht über die berücksichtigten Stoffgruppen gibt Tabelle 1-1.

Tabelle 1-1: Berücksichtigte Stoffgruppen im Forschungsvorhaben

Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel (Anhang X EU-WRRL)	Synthetische und natürliche Estrogene
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	Industriechemikalien wie Alkylphenole, Weichmacher, Bisphenol A, Chlorbenzole
Biozide wie Organozinnverbindungen und Pentachlorphenol	
Phosphororganische Flammschutzmittel	„Personal Care“ Produkte wie synthetische Moschusduftstoffe und Desinfektionsmittel
Pharmaka und Röntgenkontrastmittel	

Pflanzenbehandlungs- und Schutzmittel (PBSM)

Berücksichtigt wurden die Stoffe Atrazin, Diuron, Isoproturon und Lindan aus dem Anhang X der EU-WRRL. Mit Ausnahme vereinzelter Diuronfunde wurden bereits im Zulauf der Kläranlagen erwartungsgemäß keine Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachgewiesen. Die untersuchten PBSM sind in Deutschland zum Teil nicht mehr zugelassen und der Einsatz erfolgt nur saisonal. Signifikante Konzentrationen der PBSM wären nur zur Hauptanwendungszeit im Frühjahr und eher bei überwiegend ländlich geprägten Einzugsgebieten zu erwarten. In Abstimmung mit dem MUNLV NRW werden die PBSM, auch wegen anderer parallel laufender Untersuchungen, im zweiten Teil des Vorhabens nicht mehr betrachtet.

Polyaromatische Kohlenwasserstoffe

Für die untersuchten PAK wurden Konzentrationen in zu erwartender Höhe in den Kläranlagenzuläufen nachgewiesen. Je nach Einzelstoff wurden verschiedene Eliminationswege über den Wasserweg der bisher untersuchten Kläranlagen festgestellt. Auf Grund der zahlreichen vorhandenen Untersuchungsergebnisse und umfangreicher Literaturdaten wird die Gruppe der PAK für die Bilanzierung nicht weiter betrachtet.

Organozinnverbindungen und Pentachlorphenol

Das nach EU-WRRL Anhang X als prioritär eingestufte Tributylzinn konnte im Zulauf der beiden untersuchten Kläranlagen nicht oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l analysiert werden. Von den weiteren untersuchten Organozinnverbindungen konnten Monobutylzinn und Dibutylzinn nachgewiesen werden. Mono- und Dibutylzinn treten auch als Abbauprodukt des Tributylzinn auf und weisen eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit auf. Wegen der auch für diese Zinnverbindung toxikologischen Relevanz für die aquatische Umwelt wurde eine weitere Betrachtung der Zinnorganika im zweiten Teil des Forschungsvorhabens vorgesehen. Dabei konnte die Bestimmungsgrenze für die Zinnorganika auf 0,001 µg/l gesenkt werden, was auch die Bilanzierung weiterer Zinnorganika ermöglichte.

Die Konzentrationen an Pentachlorphenol lagen bereits im Zulauf bei den meisten Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,05 µg/l. Da der Stoff in Deutschland bereits verboten ist, wurde eine weitere Betrachtung dieses Parameters im Arbeitsschwerpunkt „Bilanzierung“ nicht mehr vorgesehen.

Phosphororganische Flammschutzmittel

Chlorierte Alkyl- und Arylphosphate finden hauptsächlich als Flammschutzmittel in Kunststoffen, Baustoffen, Textilien, Papier, Hydraulikflüssigkeiten sowie als Weichmacher in Polyurethanschäumen und -kunststoffen Anwendung. Im Prescreening konnten alle untersuchten Flammschutzmittel im Zulauf und die

meisten auch im Ablauf oberhalb der Bestimmungsgrenzen detektiert werden. Es zeigte sich insbesondere für die chlorierten Vertreter der Stoffgruppe keine oder nur eine geringe Elimination für die untersuchten Kläranlagen.

Organisch substituierte Triphosphate wirken teilweise schon in geringen Mengen toxisch. TCEP beispielsweise wurde wegen seiner möglichen krebserregenden Wirkung und einer möglichen Beeinflussung der Fortpflanzungsfähigkeit des Menschen vom Berufsgenossenschaftlichen Institut für Arbeitssicherheit als ein Stoff, der zur Besorgnis Anlass gibt, eingestuft.

Aufgrund der ökotoxikologischen Relevanz und der teilweise hohen Persistenz wurden insgesamt sieben Organophosphate im Forschungsvorhaben berücksichtigt.

Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene

Bereits im ersten Teil des Forschungsvorhabens wurde eine Vielzahl von pharmazeutischen Wirkstoffen im Abwasser detektiert. Dass die Kläranlagen für die Gewässerbelastung durch diese Stoffe als entscheidende Quelle auftreten, wurden auch in den Untersuchungen zum Bericht des Bundländerausschusses für Chemikaliensicherheit (BLAC) [BLAC03] und in EU Forschungsvorhaben POSEIDON [POS04] bestätigt. Für einen Teil der Stoffe konnte nur eine sehr geringe Eliminationsleistung in den Kläranlagen ermittelt werden. Für Röntgenkontrastmittel wurden dabei die höchsten Konzentrationen im Ablauf der Kläranlagen detektiert. Estrogene hingegen weisen sehr niedrige Konzentrationen im ng/l Bereich auf, besitzen aber eine deutlich höhere Wirksamkeit.

Für einige Pharmaka, Estrogene und Röntgenkontrastmittel bestehen bereits sogenannte PNEC-Werte (Predicted No Effect Concentration), die über Sicherheitsfaktoren von bestehenden Biotestdaten abgeleitet wurden. Wie vollständig diese Werte die ökotoxikologische Relevanz beschreiben ist nicht eindeutig geklärt, da beispielsweise die Kombinationswirkung mehrere Pharmaka nicht berücksichtigt wird.

Aus diesen Gründen wurden insgesamt 25 Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene im Forschungsvorhaben detailliert berücksichtigt.

Industriechemikalien

Im Bereich der Industriechemikalien existieren zahlreiche Stoffe, denen eine endokrine Wirkung nachgesagt wird. Darunter fallen auch die hier berücksichtigten Alkylphenole, Phthalate (Weichmacher) und Bisphenol A. Nonylphenol, Octylphenol und DEHP werden auch im Anhang X (Prioritäre Stoffe) der EU-WRRL geführt.

Alkylphenole (Nonylphenol und Octylphenol) gelten als Abbauprodukte der entsprechenden Alkylphenoethoxylate, welche als nicht ionische Tenside vielfältig eingesetzt werden. Nonylphenol wird als Alterungsschutzmittel verwendet und erhöht

die wasserabstoßenden Eigenschaften der Epoxidharze. Octylphenoethoxylate werden hauptsächlich als Lösungsvermittler in der Emulsionspolymerisation und in Farben eingesetzt.

Phthalate werden in extrem hoher Tonnage in weiten Bereichen der Haushaltsanwendungen und industriellen Bearbeitung eingesetzt, insbesondere im Bereich der Kunststoff-Weichmacher und in der Textilindustrie als industrielle Lösungs- und Schmiermittel. Allein von DEHP werden weltweit mehr als 2 Mio. Tonnen jedes Jahr hergestellt [FRO99], [RIP00], [LOR02].

Bei Bisphenol A handelt es sich um eine der weltweit am meisten produzierten Chemikalien. Es ist die am häufigsten verwendete Grundharzverbindung aus der etwa 90% der Weltproduktion an Epoxidharzen hergestellt werden [ELI97].

Trotz der vorhandenen Eliminationsleistung der Kläranlagen hinsichtlich der oben genannten Stoffe, konnten im Teil 1 des Vorhabens in den betrachteten Kläranlagen Konzentrationen im Ablauf nachgewiesen werden, die eine detaillierter Betrachtung im zweiten Teil notwendig machte.

Eine weitere Gruppe von Industriechemikalien die im Anhang X geführt werden sind die Chlorbenzole. Im Prescreening wurden daher Hexa- und Pentachlorbenzol sowie Vertreter des Trichlorbenzol im Abwasser untersucht. Für keine der Verbindungen konnten aber Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Eine weiterführende Betrachtung im zweiten Teil des Vorhabens erfolgte daher nicht.

„Personal Care“ Produkte

Sogenannte „Personal Care“ Produkte sind Bestandteil verschiedener Pflege und Kosmetikprodukte. Sie gelangen aus den privaten Haushalten beispielsweise über das Duschwasser in das Abwasser und die Kläranlage.

Typische Vertreter sind die synthetischen Moschusduftstoffe. Sie finden in großem Umfang als Duftzusatzstoffe in zahlreichen Kosmetika, Waschmitteln und Seifen etc. Verwendung. Die Stoffe besitzen eine mäßige biologische und chemische Abbaubarkeit und sind ökotoxikologisch wirksam. Wegen der Transformation von Nitromoschusverbindungen in potenziell krebserzeugende Nitroaminverbindungen hat sich der Einsatz deutlich in Richtung polyzyklischer Moschusverbindungen verschoben. Ihre Umweltrelevanz ergibt sich auch aufgrund ihres Bioakkumulationspotenzials. Im Forschungsvorhaben werden sowohl zwei nitroaromatische (Moschus-Keton, Moschus-Xylol) als auch zwei polyzyklische (AHTN, HHCB) berücksichtigt.

Auch Desinfektionsmittel können im erweiterten Sinn zu den „Personal Care“ Produkten gezählt werden. Als ein typischer Vertreter wird im Vorhaben Triclosan berücksichtigt. Neben dem Einsatz in zahlreichen Desodorantien wird es in letzter

Zeit auch vermehrt in Textilien, Haushaltsreinigern, Haushaltstüchern und als antiseptisches Additiv für Polymere (Putze und Farben in Feuchträumen) eingesetzt. Triclosan wirkt auf aquatische Organismen toxisch, insbesondere auf Fische und Algen. Auch für Triclosan kommt es wegen des hohen $\log P_{ow}$ -Wertes zu Bioakkumulation bei aquatischen Lebewesen.

1.2.1 Berücksichtigte Reinigungsverfahren

Die heutigen kommunalen Kläranlagen in Deutschland sind zum Großteil auf die biologische bzw. chemische Elimination von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphat ausgelegt. Die übliche Verfahrenstechnik ist dabei die Belebungsanlage, in manchen Fällen ergänzt um eine nachgeschaltete Filtrationsstufe.

Die Ergebnisse des ersten Teils dieses Forschungsvorhabens und auch anderer Untersuchungen wie [POS04], [BLAC03], [MET04] zeigten, dass sich zwar die Konzentrationen von einigen organischen Spurenstoffen in den Kläranlagen reduzieren lassen, jedoch im Ablauf noch immer deutlich nachweisbare Konzentrationen auftreten. Einige Substanzen durchlaufen die Kläranlagen aber auch unverändert.

Im Forschungsvorhaben wurden daher anhand der Bilanzierung zweier Großklärwerke die Leistungsfähigkeit insgesamt, aber auch die genauen Eliminationswege innerhalb verschiedener Reinigungsstufen untersucht. In begleitenden Untersuchungen auf der halbtechnischen Kläranlage des Landesumweltamtes, HTK Neuss, wurde der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Eliminationsleistung untersucht. Dabei standen die Auswirkungen verschiedener Schlammalter und Feststoffkonzentrationen, die Verwendung von Fällmittel zur Phosphorelimination und der Einsatz eines Biomembranreaktors im Focus der Untersuchungen.

Neben den herkömmlichen Reinigungsverfahren stehen für eine weitergehende Elimination von Spurenschadstoffen grundsätzlich folgende Verfahren zur Verfügung.

- Membranverfahren (Mikro-, Ultra-, Nanofiltration und Umkehrosmose)
- Adsorptionsverfahren
- Chemische Oxidation einschließlich AOP (Advanced Oxidation Processes)

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über den derzeitigen Entwicklungsstand und den möglichen Einsatzbereich der unterschiedlichen Verfahrensalternativen gegeben.

Membranverfahren

Von den verfügbaren Membranverfahren finden in der kommunalen Abwasserreinigung bisher nur Mikro- und Ultrafiltration Anwendung. Dabei wurde in letzter Zeit besonders der Membranbioreaktor in einigen Kläranlagen etabliert. Ein physikalischer Rückhalt von endokrinen Stoffen oder Antibiotika kann durch diese Membrane auf Grund der Porengröße nicht erfolgen. Für einige organische Spurenstoffe wurde teilweise zwar in diesen Membranbioreaktoren eine leicht verbesserte Elimination gegenüber konventionellen Kläranlagen beobachtet, jedoch ist diese Verbesserung im Wesentlichen auf verstärkte biologische Prozesse im Belebungsbecken durch hohes Schlammalter und Feststoffkonzentration oder auf den weitgehenden Rückhalt partikulärer Substanzen zurückzuführen [MEL04], [BAU04]. Weitere Untersuchungen zur Eliminationsleistung eines Biomembranreaktors erfolgten auch im Rahmen dieses Projektes auf der halbtechnischen Kläranlage Neuss und werden im Ergebniskapitel diskutiert.

Eine weitergehende Elimination der organischen Spurenstoffe ist nur durch den Einsatz von Nanofiltration oder sogar Umkehrosmose zu erreichen. Aus der Literatur sind verschiedene Untersuchungsergebnisse zur Abtrennung von Spurenstoffen aus wässrigen Lösungen mittels Nanofiltrationsmodulen verfügbar. Im Rahmen einer Untersuchung der RWTH Aachen wurde die Eignung verschiedener Nanofiltrationsmodule zur Elimination von Bisphenol A und Nonylphenol aus wässrigen Systemen untersucht. Dabei konnte je nach Nanofiltrationsmodul ein Rückhalt von über 80 % ermittelt werden [SAL04]. In Untersuchungen von [AGE03] und [SATO04] wurde der Rückhalt von zahlreichen organischen Spurenstoffen mit verschiedenen Nanofiltrationsmodulen im Labormaßstab untersucht. Dabei konnte unter anderem sowohl für 10 verschiedene Pharmaka als auch für Bisphenol A, Tributylphosphat (TBP) und TCEP ein Rückhalt von mehr als 90 % aus wässrigen Lösungen erreicht werden.

Adsorptionsverfahren

In vielen Bereichen der Trinkwasser-, Deponiesickerwasser-, und Industrieabwasseraufbereitung wird die Adsorption an Adsorbentien wie Aktivkohlen bzw. –koks oder Adsorberharzen bereits über einen langen Zeitraum eingesetzt, um CSB- oder DOC-verursachende Inhaltsstoffe oder aber in jüngster Zeit auch trinkwasserrelevante Mikroverunreinigungen aus der zu behandelnden Wassermatrix zu entfernen. Eine Reihe von Quellen wie z. B. [POS05] belegen, dass mittels dieser Methode ein Großteil der in Diskussion stehenden Stoffe eliminiert werden können.

Weitere Gründe, die den Einsatz von Adsorptionstechniken in der Abwasseraufbereitung als eine sinnvolle Alternative erscheinen lassen, sind:

- Ein vergleichsweise großer Erfahrungsschatz

- Eine bedenkenlose und verhältnismäßig unkomplizierte Handhabung der Betriebsmittel im Gegensatz zu teilweise aggressiven Chemikalien
- Das unproblematische Upscaling hin zu einem kontinuierlichen Betrieb in großtechnischem Maßstab

Eine noch zu klärende, mit Bezug auf einen eventuellen großtechnischen Einsatz aus Betriebskosten-Gründen sehr wesentlichen Fragestellung ist die Selektivität dieser Verfahrenstechnik im Hinblick auf die massive organische Hintergrundmatrix im Abwasser, die ein konkurrierendes Adsorptionsverhalten zu den Mikroverunreinigungen aufweist und somit die ökonomische Wettbewerbsfähigkeit dieser Methode.

Chemische Methoden

Sämtliche chemische Methoden – mit denen ein weites Spektrum an Mikroverunreinigungen eliminiert werden kann - haben gemeinsam, dass die eingesetzten Betriebsmittel in Form von Chemikalien entweder direkt eine Reaktion mit dem zu oxidierenden Molekül eingehen oder aber eine radikalische Reaktion mittels $\cdot\text{OH}$ -Radikalen verursachen. Als Auslöser der chemischen Reaktion sind z. B. Ozongas, Wasserstoffperoxid, aber auch UV-Licht oder Ultraschall denkbar. Die Ozonolyse im Blasensäulenreaktor vereint in diesem Kontext die folgenden verfahrenstechnischen Vorteile im Gegensatz zu anderen chemischen Prozessen:

- Die Ozonolyse findet in der Trinkwasseraufbereitung als geruchs- und geschmacksneutrales Bakterizid bereits über einen großen Zeitraum eine breite Anwendung und ist somit schon lange Gegenstand intensiver Forschung.
- Die Erfahrung zeigt, dass grundsätzlich Abwasservolumenströme in großtechnischem Maßstab in kontinuierlicher Fahrweise behandelt werden können.
- Durch die Stofftransporthemmung beim Übergang des Ozons von der Gas- in die Flüssigphase kann dieses sich im Reaktor optimal verteilen und reagiert nicht lokal an der Eintragsstelle.

Aus diesen Gründen wird die Oxidation mit Ozon stellvertretend für sämtliche chemische Methoden innerhalb eines begleitenden Forschungsvorhabens im Rahmen von Experimenten im Labor- und halbtechnischen Maßstab weiterverfolgt. Auch hier ist unter Anderem den Fragen nachzugehen, in welchem Maße der Ozonverbrauch durch die organische Hintergrundmatrix negativ beeinflusst wird, welche Spurenstoffe durch die Behandlung eliminiert werden und inwieweit die einzelnen chemischen Reaktionsmechanismen am Spurenstoffabbau beteiligt sind.

2 Ergebnisse

2.1 Bilanzierung

Beim „Prescreening“ im Rahmen des ersten Teils des Forschungsvorhabens wurde deutlich, dass für die untersuchten Stoffe sehr unterschiedliche Eliminationsleitungen in den berücksichtigten Kläranlagen auftraten. Anhand einer Massenbilanzierung des Wasser- und Schlammweges wurden daher im zweiten Teil des Vorhabens die genauen Eliminationswege in den verschiedenen Verfahrensstufen spezifiziert. Dabei wurden die folgenden Eliminationswege als maßgeblich angenommen:

- Biologischer Abbau im Belebungsbecken (inkl. möglicher Strippeffekte)
- Sorption an die anfallenden Klärschlämme
- Elimination in der nachgeschalteten Filterstufe

Interne Prozesswasserströme ergaben keinen signifikanten Einfluss auf die Massenbilanzen. Die entscheidenden Stoffströme für die betrachteten Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim sind in den Abbildung 2-1 und Abbildung 2-2 dargestellt.

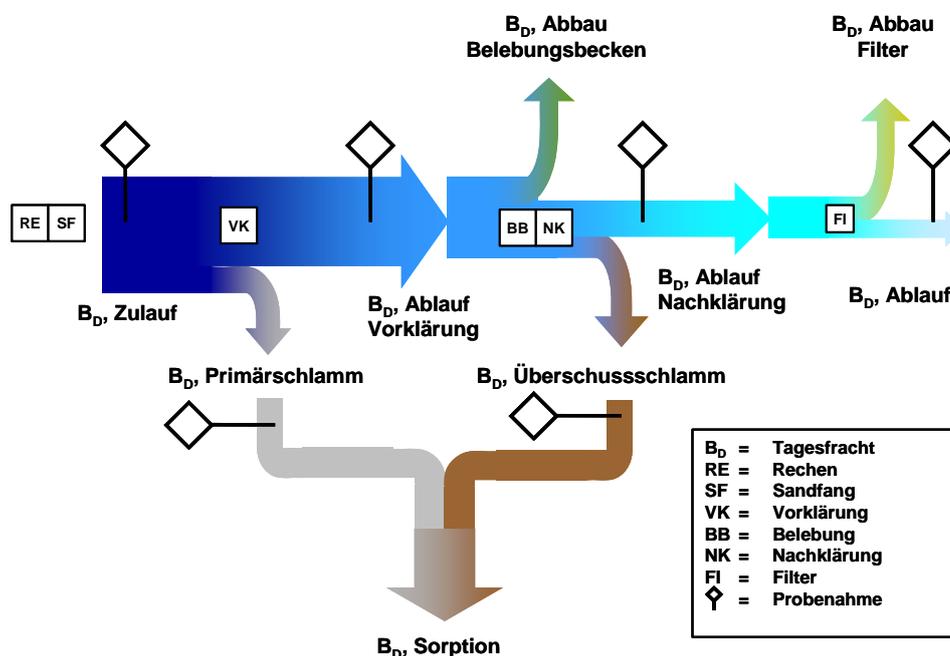


Abbildung 2-1: Stoffströme und Probenahmepunkte des KW Düsseldorf-Süd

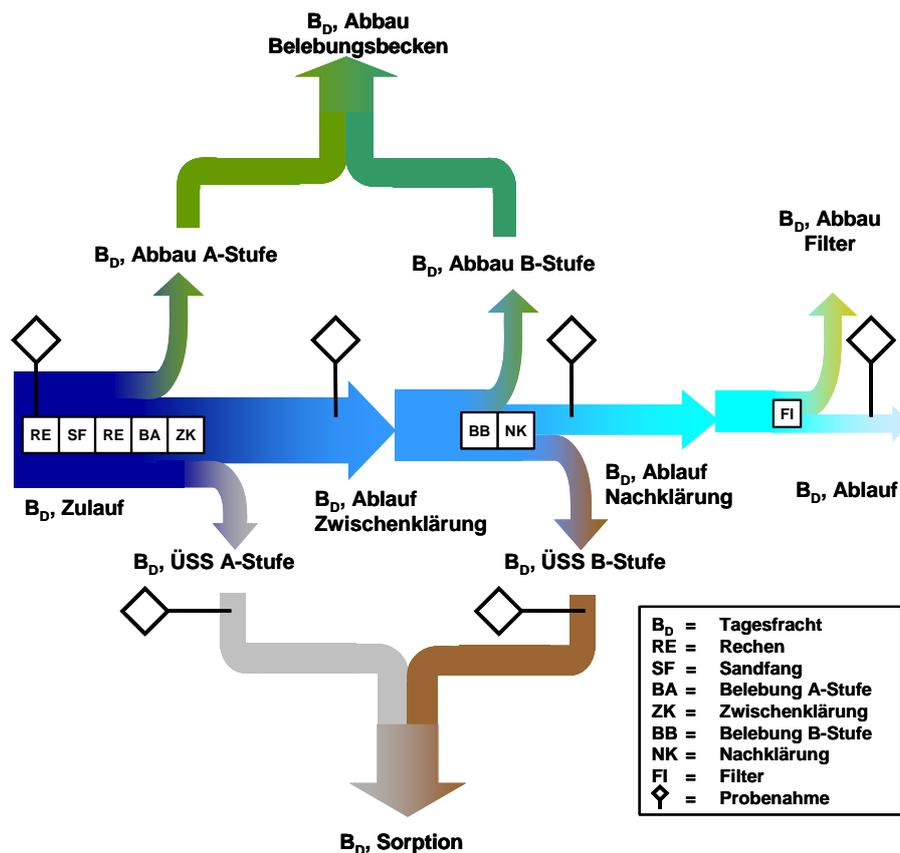


Abbildung 2-2: Stoffströme und Probenahmepunkte des GWK Köln-Stammheim

Aus der Beprobung der oben eingezeichneten Messstellen konnten die Gesamtelimination und die Anteile an Sorption, biologischem Abbau und Elimination im Filter bestimmt bzw. errechnet werden. Damit ergaben sich für die einzelnen Stoffe Massenbilanzen, wie sie beispielhaft in Abbildung 2-3, Abbildung 2-4 und Abbildung 2-5 dargestellt sind. In den Abbildungen werden die gemessenen und errechneten Frachten der jeweiligen Substanz nach den unterschiedlichen Verfahrensstufen dargestellt. Die Aufteilung auf die verschiedenen Stoffströme ist farblich dargestellt.

In Abbildung 2-3 wird deutlich, dass die Konzentrationen des synthetischen Moschusduftstoffes AHTN in der Kläranlage über den Wasserweg deutlich reduziert wird. Eine genauere Betrachtung des Eliminationsweges zeigt jedoch, dass sich ein Großteil der Frachten an den Schlämmen aus Vorklärung (PS) und Belebungsbecken (ÜSS) anlagert ohne dass ein wesentlicher biologischer Abbau stattfindet.

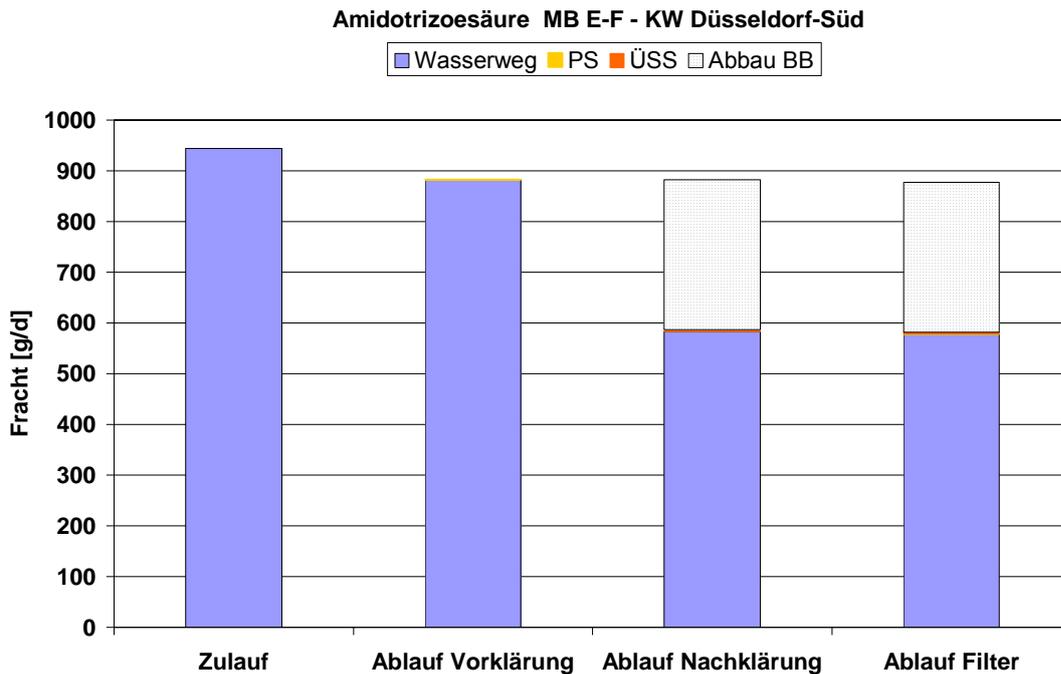


Abbildung 2-5: Bilanzierung Amidotrizoesäure– Messblock E und F, KW Düsseldorf

Ein gegenteiliges Verhalten macht Abbildung 2-4 deutlich. Die dargestellte Massenbilanz zeigt, das Bisphenol A überwiegend biologisch abgebaut wird. Die ermittelten Frachten in den beprobten Klärschlämmen sind nur gering. Der biologische Abbau erfolgt auf dem GWK Köln-Stammheim dabei zweistufig, teilweise in der Hochlastbelebung (A-Stufe) und abschließend in der nachgeschalteten Schwachlastbelebung (B-Stufe).

Die dargestellte Massenbilanz für das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure (Abbildung 2-5) ist ein Beispiel für eine sehr eingeschränkte Eliminationsleistung der Kläranlage. Weniger als 40 % der Zulauffracht werden eliminiert. Die eintretende Elimination erfolgt dabei fast ausschließlich über biologischen Abbau.

Insgesamt wurden Massenbilanzen für fast 50 verschiedene Stoffe erstellt. Die Gesamtelimination und Eliminationswege sind in Tabelle 2-1: Übersicht über die Eliminationswege der betrachteten Stoffe

K = Köln; D = Düsseldorf, Elimination > 80 %; 50 % < Elimination < 80 %, Elimination < 50 %

Stoffe	Gesamt-elimination		Sorption		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
Industriechemiekalien								

Stoffe	Gesamt-elimination		Sorption		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
Nonylphenol	95	> 95	80	80	20-40	10	< 5	5
Octylphenol	85	90 - >95	>100	35 - 55	< 5	40	< 5	> 5 - > 10
Bisphenol A	> 95	> 90	< 5	< 5	95	> 90	< 5	+ > 5
Weichmacher								
DEHP	> 95	85	40-60	40	< 20	45	< 20	< 5
DBP	90 - >95	> 95	55-65	25	25-40	70	<5	<5
BBzP	> 95	> 95	55	20	40	75	<5	<5
DOP	70	70- 95	Nicht eindeutig					
PCP								
HHCB (Galaxolid)	75	85	40	55	30	30	5	< 5
AHTN (Tonalid)	85	90	50	70	30	20	< 5	< 5
Moschus-Keton	65	60	45	30	15	25	10	5
Triclosan	> 95	95	90	85	5-10	5	5	5
Organophosphate								
TnBP	80	90	10	5	60	80	10	5
TiBP	70	90	5	< 5	45	70	20	5
TBEP	> 95	> 95	< 5	< 5	> 95	> 85	< 5	< 5
TPP	90	95	55	> 95	> 25	60	10	20
TCPP	35	25-60	15	30-35	25	25-35	10	<5
TCEP	40	35	10	5-25	25	5-25	5	5
TDCP	40	45	10	20	25	>20	5	< 5
Röntgenkontrastmittel								
Iopamidol	40	30	< 5	< 5	35	25	5	5
Iopromid	> 90	> 85	< 5	< 5	85	60	5	25
Iomeprol	85	75	< 5	< 5	80	15	5	45
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	45 / Anstieg	35	< 5	< 5	40 / Anstieg	30	5 / unklar	< 5
Estrogene								
17β-Estradiol	> 95	90	< 5	< 5	> 95	90	< 5	< 5
Estron	> 95	> 95	< 5	< 5	> 95	95	< 5	< 5
Pharmaka								
Beta Blocker								
Atenolol	75	80	< 5	< 5	65	60	10	20
Bisoprolol	60	55	< 5	5	55	55	5	10
Sotalol	40	45	< 5	< 5	35	45	5	10
Metoprolol	35	50	< 5	< 5	35	40	< 5	10
Propranolol	>35	>35	5	15	25	25	5	< 5
Antibiotika								

Stoffe	Gesamt-elimination		Sorption		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
Trimethoprim	75	> 90	< 5	< 5	60	30	10	60
Clarithromycin	70	> 85	< 5	< 5	65	70	< 5	15
Erythromycin	Anstieg	< BG	< 5	< BG	Anstieg	< BG	Anstieg	< BG
Roxithromycin	60	70	< 5	< 5	55	50	< 5	20
Sulfamethoxazol	25	35	< 5	< 5	50	50	< 5	< 5
Analgetika und Antirheumatika								
Carbamazepin	25	10	< 5	< 5	10	< 5	15	10
Bezafibrat	90	95	< 5	< 5	85	100	5	5
Clofibrinsäure	30	40	< 5	< 5	40	10	< 5	< 5
Naproxen	65	95	< 5	< 5	25	90	40	5
Diclofenac	60	60	< 5	< 5	50	35	10	40
Ibuprofen	> 95	> 95	<5	< 5	> 95	> 95	< 5	< 5
Phenanzon	Anstieg	30	<5	<15	Anstieg	50	35	5
Zinnorganika (OK)								
Summe der Butylzinnverbindungen	90	80	80	60	25	20	5	5
Monooctylzinn	90	95	75	90	15	25	<5	<5
Diocetylzinn	95	90	35	40	75	50	<5	<5

zusammengestellt. Dabei ist der bedeutendste Eliminationspfad jeweils mit fetter Schrift hervorgehoben. Zusätzlich wurde bezüglich der erreichten Elimination für die verschiedenen Stoffe eine Gruppierung vorgenommen, die farblich gekennzeichnet wurde.

Tabelle 2-1: Übersicht über die Eliminationswege der betrachteten Stoffe

K = Köln; D = Düsseldorf, Elimination > 80 %; 50 % < Elimination < 80 %, Elimination < 50 %

Stoffe	Gesamt-elimination		Sorpton		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
Industriechemiekalien								
Nonylphenol	95	> 95	80	80	20-40	10	< 5	5
Octylphenol	85	90 - >95	>100	35 - 55	< 5	40	< 5	> 5 - > 10
Bisphenol A	> 95	> 90	< 5	< 5	95	> 90	< 5	+ > 5
Weichmacher								
DEHP	> 95	85	40-60	40	< 20	45	< 20	< 5
DBP	90 - >95	> 95	55-65	25	25-40	70	<5	<5
BBzP	> 95	> 95	55	20	40	75	<5	<5
DOP	70	70- 95	Nicht eindeutig					
PCP								
HHCB (Galaxolid)	75	85	40	55	30	30	5	< 5
AHTN (Tonalid)	85	90	50	70	30	20	< 5	< 5
Moschus-Keton	65	60	45	30	15	25	10	5
Triclosan	> 95	95	90	85	5-10	5	5	5
Organophosphate								
TnBP	80	90	10	5	60	80	10	5
TiBP	70	90	5	< 5	45	70	20	5
TBEP	> 95	> 95	< 5	< 5	> 95	> 85	< 5	< 5
TPP	90	95	55	> 95	> 25	60	10	20
T CPP	35	25-60	15	30-35	25	25-35	10	<5
T CEP	40	35	10	5-25	25	5-25	5	5
T DCP	40	45	10	20	25	>20	5	< 5
Röntgenkontrastmittel								
Iopamidol	40	30	< 5	< 5	35	25	5	5
Iopromid	> 90	> 85	< 5	< 5	85	60	5	25
Iomeprol	85	75	< 5	< 5	80	15	5	45
Amidotrizoesäure (Diatrizoate)	45 / Anstieg	35	< 5	< 5	40 / Anstieg	30	5 / unklar	< 5
Estrogene								
17β-Estradiol	> 95	90	< 5	< 5	> 95	90	< 5	< 5
Estron	> 95	> 95	< 5	< 5	> 95	95	< 5	< 5
Pharmaka								
Beta Blocker								
Atenolol	75	80	< 5	< 5	65	60	10	20

Stoffe	Gesamt-elimination		Sorption		Biologischer Abbau		Elimination Filter	
	K	D	K	D	K	D	K	D
Bisoprolol	60	55	< 5	5	55	55	5	10
Sotalol	40	45	< 5	< 5	35	45	5	10
Metoprolol	35	50	< 5	< 5	35	40	< 5	10
Propranolol	>35	>35	5	15	25	25	5	< 5
Antibiotika								
Trimethoprim	75	> 90	< 5	< 5	60	30	10	60
Clarithromycin	70	> 85	< 5	< 5	65	70	< 5	15
Erythromycin	Anstieg	< BG	< 5	< BG	Anstieg	< BG	Anstieg	< BG
Roxithromycin	60	70	< 5	< 5	55	50	< 5	20
Sulfamethoxazol	25	35	< 5	< 5	50	50	< 5	< 5
Analgetika und Antirheumatika								
Carbamazepin	25	10	< 5	< 5	10	< 5	15	10
Bezafibrat	90	95	< 5	< 5	85	100	5	5
Clofibrinsäure	30	40	< 5	< 5	40	10	< 5	< 5
Naproxen	65	95	< 5	< 5	25	90	40	5
Diclofenac	60	60	< 5	< 5	50	35	10	40
Ibuprofen	> 95	> 95	<5	< 5	> 95	> 95	< 5	< 5
Phenazon	Anstieg	30	<5	<15	Anstieg	50	35	5
Zinnorganika (OK)								
Summe der Butylzinnverbindungen	90	80	80	60	25	20	5	5
Monooctylzinn	90	95	75	90	15	25	<5	<5
Diocetylzinn	95	90	35	40	75	50	<5	<5

Trotz der hohen Anforderungen an die Analytik der Spurenstoffe in der komplexen Abwasser- und Klärschlammatrix bilden die erstellten Bilanzen mit hoher Wahrscheinlichkeit das Verhalten der verschiedenen Stoffe in den Kläranlagen ab. Das individuelle Verhalten der verschiedenen Substanzen unterscheidet sich dabei auch innerhalb einer Stoffgruppe erheblich.

Grundsätzlich fällt auf, dass die Elimination sämtlicher Pharmaka, Röntgenkontrastmittel und Estrogene fast ausschließlich über biologischen Abbau erfolgt. Eine Elimination über Sorptionsprozesse an die entstehenden Schlämme tragen nicht signifikant zur Elimination bei. Für die Pharmaka und Röntgenkontrastmittel wird dieses Verhalten auch durch die vergleichsweise sehr niedrigen Adsorptionskoeffizienten (K_{OC} -Werte) zwischen 1 und 100 bestätigt. Weitere Stoffe für die die Sorption keinen entscheidenden Beitrag zur Elimination beisteuert, sind Bisphenol A und TBEP.

Zu den Stoffen, mit den höchsten Sorptionsraten zählen u.a. Triclosan ($K_{OC} = 30.000$) die polycyclischen Moschusduftstoffe AHTN und HHCb ($K_{OC} = 49.000$ bzw 69.400) und Nonylphenol ($K_{OC} = 55.600$) sowie die Zinnorganika.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass stoffspezifische Parameter wie der K_{OC} -Wert nur ungenaue Voraussagen über das Verhalten der Stoffe ermöglichen, was auch das EU-Forschungsvorhaben Poseidon für viele Stoffe bestätigt [POS04]. Aber die oben angeführten Beispiele zeigen, dass Stoffe mit hohem Sorptionsverhalten auch deutlich größere K_{OC} -Werte aufweisen, als beispielsweise die nicht sorptiven Pharmaka.

Die Elimination in den Filterstufen der betrachteten Kläranlagen betrug für einen Grossteil der Stoffe weniger als 5 % bezogen auf die Zulaufkonzentration der Kläranlage. Beim detaillierten Vergleich der Konzentrationen zwischen Ablauf Nachklärung und Ablauf Filterstufe war jedoch für mehrere Stoffe eine signifikante Verminderung der Konzentrationen festzustellen, auch wenn es sich bezogen auf die Zulaufkonzentration nur um einen geringen Anteil an der Gesamtelimination handelt.

Bei der Betrachtung der erreichten Gesamtelimination in den beiden Kläranlagen lässt sich festhalten, dass für eine Vielzahl der betrachteten Stoffe in den kommunalen Kläranlagen bereits eine Elimination von 85 % und mehr eintritt. Jedoch existieren besonders im Bereich der Pharmaka und Röntgenkontrastmitteln sowie den chlorierten Organophosphaten auch Substanzen, die deutlich weniger als 50 % eliminiert werden.

Bei der Bewertung der Eliminationsleistung der heutigen Kläranlagen muss nun insbesondere die Relevanz der Ablaufkonzentrationen betrachtet werden. Dabei müssen auch die Stoffe berücksichtigt werden, für die die Eliminationsleistung in den Kläranlagen sehr hoch erscheint, da auch für die Restkonzentrationen ökotoxikologische Relevanz vorhanden sein kann (siehe Kapitel 3).

2.2 Halbtechnische Versuche auf der HTK Neuss

Nachdem anhand der Bilanzierungen das Eliminationsverhalten der verschiedenen Stoffe in den untersuchten Kläranlagen spezifiziert wurde, sollten bei den Untersuchungen auf der HTK in Neuss nun der Einfluss verschiedener Betriebsparameter einer biologischen Kläranlage auf die Elimination von organischen Spurenstoffen erarbeitet werden.

Untersuchungsaspekte waren dabei:

- Der Einfluss von Fällmittel
- Der Einfluss des Schlammalters
- Die Leistungsfähigkeit eines Biomembranreaktors

Die HTK wurde während der gesamten Versuchsdauer zweistraßig betrieben, wobei die Anlagenkonfiguration und Betriebsweise der beiden Straßen unterschiedlich war, die Zulauffrachten und Konzentrationen jedoch identisch. Durch diese Betriebsweise konnten der Vergleich zwischen den beiden Anlagenteilen und somit verschiedenen Betriebsweisen zeitgleich erfolgen, und der Einfluss von Zulauffracht und Abwassertemperatur ausgeschlossen werden.

In Versuchsreihe A wurde der Einfluss eines üblichen Fällmittels zur chemischen Phosphorelimination auf die Elimination der organischen Spurenstoffe untersucht. Als Fällmittel wurde dabei Eisen-III-Chloridsulfat eingesetzt, welches beispielsweise auch auf dem KW Düsseldorf-Süd Anwendung findet. Der Vergleich zur Versuchsstraße, die ohne Fällmittel betrieben wurde, zeigte keine signifikanten Änderungen bezüglich der Elimination von Spurenstoffen.

In Versuchsreihe B wurde der Einfluss unterschiedlicher Schlammalter auf die Elimination der Spurenstoffe untersucht. Ein Anlagenteil wurde deshalb als simultane aerobe Schlammstabilisierung mit einem Schlammalter von 25 d betrieben. In der Vergleichsanlage wurde weiterhin ein Schlammalter von 14 d eingestellt. Die Analyseergebnisse zeigten, dass bei höherem Schlammalter für die meisten Substanzen eine deutliche Verbesserung der Elimination eintritt. Ausnahme bilden lediglich die Phthalate, Estrogene und Zinnorganika, die bereits bei 14 d Schlammalter häufig über 90 % eliminiert werden, sowie Trimethoprim, Diclofenac und Amidotrizoesäure, die bei beiden Anlagenkonfigurationen schlecht oder gar nicht abbaubar wurden. Anhand der parallel untersuchten Belebtschlammproben konnte festgestellt werden, dass die verbesserte Elimination der Stoffe nicht auf erhöhte Sorption an den Belebtschlamm zurückzuführen ist, sondern auf verstärkten biologischen Abbau beruht.

Beispielhaft sind in Abbildung 2-6 die Eliminationsleistungen für verschiedene Pharmaka für beide Schlammalter dargestellt. Es wird deutlich, dass für alle Pharmaka, ausgenommen Diclofenac, Trimethoprim und Ibuprofen eine signifikante Verbesserung der Elimination mit höherem Schlammalter eintrat.

Die Verbesserung der Eliminationsleistung lag dabei zwischen 9 % (Carbamazepin) und 35 % (Bezafibrat).

Für Roxithromycin und Clarithromycin konnte überhaupt erst bei höherem Schlammalter eine Elimination (18 % für Roxithromycin bzw. 25 % für Clarithromycin) ermittelt werden.

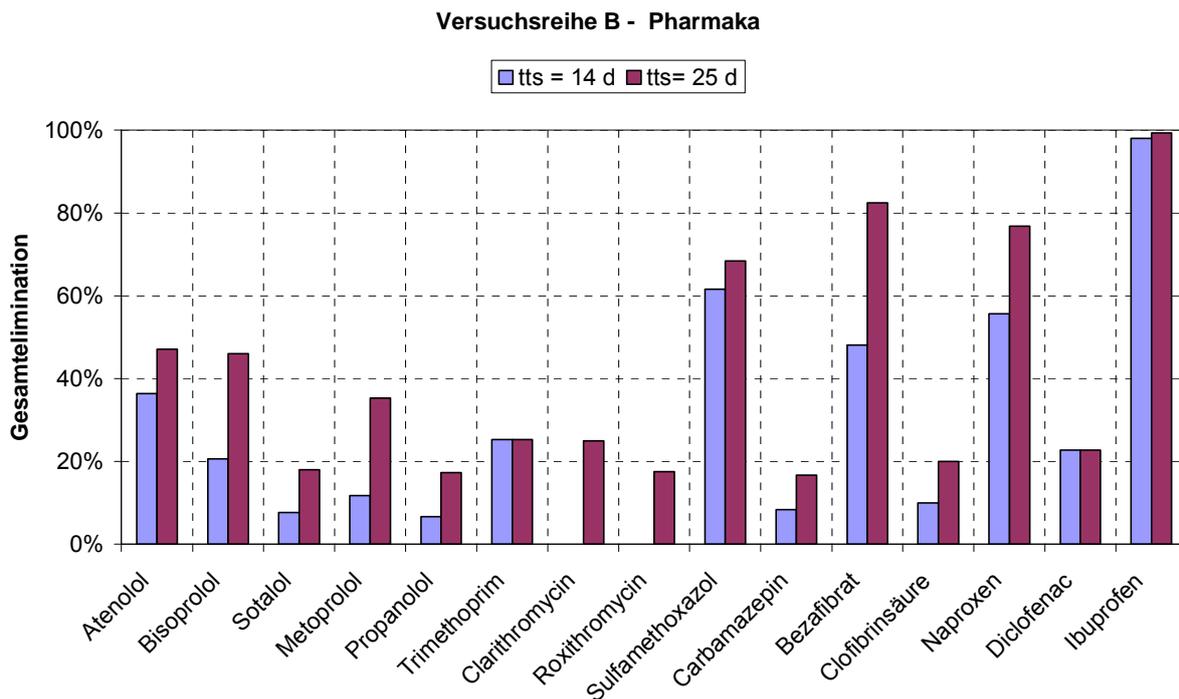


Abbildung 2-6: Elimination der Pharmaka bei verschiedenen Schlammaltern

In Versuchsreihe C wurde untersucht, wie sich der Einsatz eines Membranbioreaktors (MBR) auf die Elimination der Spurenstoffe auswirkt. Der MBR wurde dabei wie die parallele konventionelle Anlage mit einem Schlammalter von 25 d betrieben. Dazu wurde der Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken deutlich erhöht (ca. 12 g/l), und das Beckenvolumen entsprechend verringert. Die parallele Anlage in Straße 2 wurde wie in der vorherigen Versuchsreihe als aerobe Stabilisierung betrieben.

Der Betrieb der Anlage als Membranbioreaktor bringt für einige Pharmaka, insbesondere Betablocker, Naproxen und Clofibrinsäure eine weitere Verbesserung des Abbaus gegenüber der konventionellen Anlage mit gleichem Schlammalter. Für einen Teil der untersuchten Stoffe, wie die Moschusduftstoffe oder einige Organophosphate, deuten sich jedoch eine Verschlechterung der Eliminationsleistung im Membranbioreaktor an, was ggf. auf die kürzere hydraulische Aufenthaltszeit in der Anlage zurückzuführen ist. Für die Phthalate zeigte sich wie beim Vergleich der Schlammalter keine weitere Steigerung der Abbauleistung. Eine Steigerung der Elimination durch Sorption am Belebtschlamm konnte für keine der Stoffe festgestellt werden.

In Abbildung 2-7 sind wieder beispielhaft die Ergebnisse der Pharmaka dargestellt wie sie sich in den beiden parallel untersuchten Straßen ergeben. Straße 1 wurde dabei als Membranbioreaktor betrieben.

Zusätzlich wird im Vergleich zwischen Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7 deutlich das in Versuchsreihe C für alle Pharmaka eine höhere Elimination erfolgte. Dies scheint direkt mit den unterschiedlichen Abwassertemperaturen zu korrelieren, die für Versuchsreihe B mit (11 °C) deutlich unter denen in Versuchsreihe C (21°C) lagen.

Zusammenfassend lässt sich als Ergebnis der halbtechnischen Untersuchungen festhalten, dass der Einsatz von Fällmitteln keinen signifikanten Beitrag zur Elimination von Spurenstoffen beiträgt. Ein erhöhtes Schlammalter verbessert die Elimination für fast alle Stoffe deutlich, durch den Einsatz eines Biomembranreaktors lässt sich die Eliminationsleistung nur für eine eingeschränkte Stoffanzahl weiter steigern. Es zeigt sich also, dass für biologische Anlagen zwar ein gewisses Optimierungspotential besteht, jedoch die Ablaufkonzentrationen in ähnlichen Größenordnungen verbleiben.

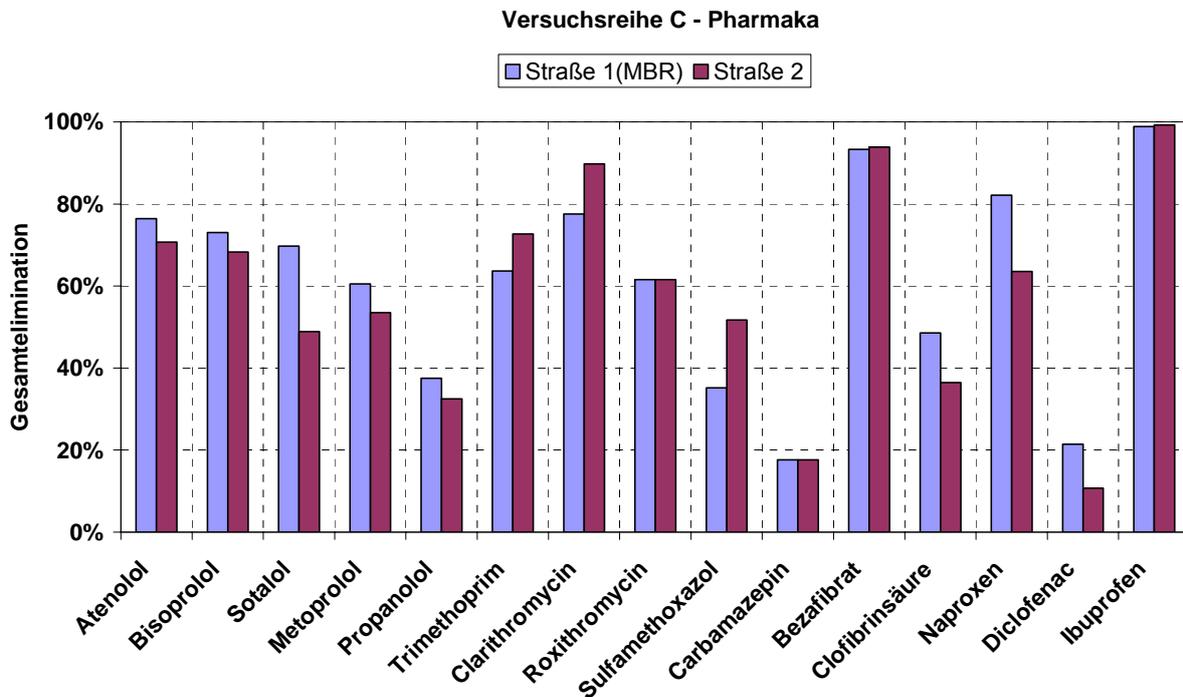


Abbildung 2-7: Elimination der Pharmaka im Biomembranreaktor und konventioneller Anlage

3 Relevanzbetrachtung

Im Rahmen des gesamten Forschungsvorhabens wurden die Konzentrationen der Spurenstoffe im Ablauf verschiedener Kläranlagen ermittelt. Dabei handelte es sich sowohl um die großtechnischen Anlagen KW Düsseldorf-Süd, GWK Köln-Stammheim, KW Bottrop, als auch die halbtechnische Kläranlage des LUA NRW, deren Anlagenkonfiguration variiert wurde (verschiedene Schlammalter, Membranbioreaktor).

Um die Ablaufkonzentrationen zu vereinheitlichen und die unterschiedlichen Wirkkonzentrationen zu berücksichtigen, wurde das Verhältnis aus den ermittelten Konzentrationen und den möglichen Zielwerten für Gewässer gebildet. Als Zielwerte wurden existierende Zielvorgaben bzw. Qualitätsziele und mögliche PNEC-Werte, die aus vorliegenden ökotoxikologischen Daten ermittelt wurden, verwendet. Als Ablaufkonzentrationen wurde der 90-Perzentilwert aller ermittelten Daten aus dem Forschungsvorhaben zu Grunde gelegt. Berücksichtigt wurden nur die Stoffe, für die bereits Zielwerte verfügbar waren und die oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachweisbar waren.

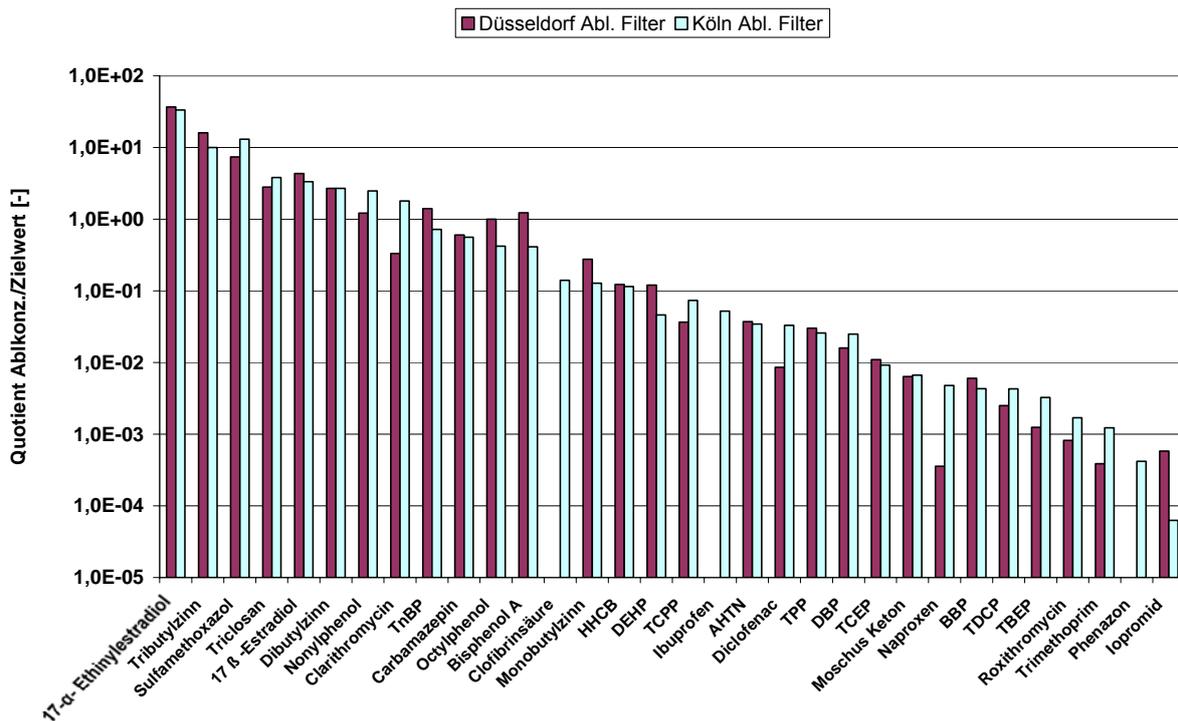


Abbildung 3-1: Übersicht Relevanzbetrachtung

Die Abbildung 3-1 macht anhand der Abläufe des GWK Köln-Stammheim und des KW Düsseldorf-Süd deutlich, dass sich trotz einiger Schwankungen für einzelne Parameter, ein tendenziell einheitliches Bild die Kläranlagenabläufe ergibt. Dabei

liegt die Ablaufkonzentration der Kläranlagen für die Stoffe mit einem Quotient > 1 (entspricht $1,0E+00$) über einem möglichen Zielwert für das Gewässer.

Die höchste Relevanz ergibt sich demnach für 17α -Ethinylestradiol, welches allerdings lediglich im Ablauf des KW Düsseldorf-Süd mit $1,1 \text{ ng/l}$ nachweisbar war. Einzelne Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l lassen aber auch für die anderen Anlagen auf Konzentrationen in ähnlicher Größenordnung schließen. Die hohe Relevanz von 17α -Ethinylestradiol trotz niedriger Ablaufkonzentrationen ergibt sich aus der extrem niedrigen Wirkkonzentration (PNEC-Wert $0,03 \text{ ng/l}$ nach [WEN99]).

Auch Tributylzinn konnte lediglich in Düsseldorf und der HTK mit Konzentrationen von bis zu $1,6 \text{ ng/l}$ im Ablauf der Anlagen nachgewiesen werden, aber auch hier besteht nach LAWA eine sehr niedrige Zielvorgabe für Gewässer von $0,1 \text{ ng/l}$.

Sulfamethoxazol ist das Arzneimittel mit dem höchsten Quotienten aus Zielwert und Ablaufkonzentration. Ein diskutierter PNEC-Wert liegt derzeit bei $0,1 \text{ }\mu\text{g/l}$ [BRA04].

Am Ende der Reihe steht mit Iopromid ein Röntgenkontrastmittel, das zwar mit $5,8 \text{ }\mu\text{g/l}$ im 90 Perzentil zu den Stoffen mit den höchsten Ablaufkonzentrationen zählt, jedoch auf Grund der bisher vorliegenden Toxizitätsdaten einen PNEC Wert von $> 10.000 \text{ }\mu\text{g/l}$ besitzt. [BLAC03].

Bei der Bewertung der Stoffe anhand der gebildeten Quotienten sind jedoch Einschränkungen vorzunehmen, da die folgenden Punkte nicht berücksichtigt oder eindeutig geklärt sind:

- Ökotoxikologischen Daten sind abhängig vom verwendeten Testorganismus und der Testart
- Die Kombinationswirkungen von mehreren Substanzen ist sehr unklar
- Folgen einer Anreicherung von persistenten Substanzen in der Umwelt sind nicht sicher einzuschätzen
- Die Überführung von ökotoxikologischen Daten in Zielwerte für Gewässer ist nicht eindeutig
- Die Überführung von Gewässerzielwerten auf Kläranlagenabläufe ist nicht eindeutig

Die Basis der PNEC-Werte sind die verfügbaren ökotoxikologischen Daten. Aber bereits diese Daten sind extrem abhängig vom verwendeten Testorganismus. Diese Unsicherheiten sollen zwar mittels der Sicherheitsfaktoren berücksichtigt werden, trotzdem bleiben viele PNEC-Werte stark diskutiert. So wurde beispielsweise im EU-Risk-Assessment für Bisphenol A [EUC03b] ein PNEC-Wert für Gewässer von $1,6$

µg/L festgehalten, welcher aber als Folge neuester ökotoxikologischer Daten möglicherweise auf 0,8 ng/L gesenkt werden müsste [SOE01], [OEH05]. Was die Relevanz von Bisphenol A um den Faktor 2000 erhöhen würde.

Bei einer Risikobewertung ist weiterhin zu berücksichtigen, dass bei der Ermittlung ökotoxikologische Daten in der Regel nur die Auswirkungen eines Wirkstoffes auf ein oder mehrere Testorganismen geprüft werden. So wird beispielsweise die Wirkung eines „Pharmaka Cocktails“ weitgehend außer Betracht gelassen, von dem, trotz der geringen Konzentrationen der einzelnen Verbindungen, eine erhöhte Gesamtwirkung auf aquatische Lebewesen ausgehen kann.

Nicht zu vernachlässigen sind außerdem die Substanzen, die zwar infolge ihres PNEC-Wertes vorerst nicht relevant erscheinen, für die in den kommunalen Kläranlagen aber keine oder nur eine sehr geringe Elimination ermittelt werden konnte. Zu diesen äußerst persistenten Substanzen zählen neben den chlorierten Phosphororganischen Flammschutzmitteln auch eine Vielzahl von Pharmaka und einige Röntgenkontrastmittel. Insbesondere für diese Stoffe ist eine Akkumulation in der aquatischen Umwelt zu erwarten. Die dadurch eintretenden Auswirkungen sind nur schwer abzuschätzen.

Auch die Überführung der existierenden PNEC-Werte in Zielwerte für das Gewässer ist nicht eindeutig. So besteht für TCPH ein PNEC-Wert von 120 µg/l [IPCS98], in einem Forschungsbericht des UBA zum Thema Flammschutzmitteln wird jedoch die duldbare Konzentration in Gewässern mit 0,1 µg/l angegeben. Dieses Qualitätsziel von 0,1 µg/l wird vom UBA auch für alle Stoffe vorgeschlagen, für die nur eine unzureichende Datenlage vorliegt.

Beim Versuch einer Bewertung der Kläranlagen-Ablaufkonzentrationen auf Basis der bestehenden PNEC-Werte und Zielwerte für das Gewässer ist weiterhin die eintretende Verdünnung des Kläranlagenablaufs durch den Vorfluter zu berücksichtigen. Besonders hier hat eine individuelle Betrachtung der Situation Kläranlageneinleitung und Vorfluter zu erfolgen. Hier spielt somit sowohl die Größenklasse der Kläranlage als auch eine immissionsbezogene Betrachtung des Gewässers eine Rolle.

Berücksichtigt man die oben angesprochenen Einschränkungen, sind dennoch für bestimmte Stoffe die Ablaufkonzentrationen der Kläranlagen beunruhigend, da die Zielwerte für das Gewässer überschritten sind. Zusätzlich liegt für einen Teil der Stoffe noch keine gesicherte Risikoeinschätzung vor oder es ist unklar, ob die vorliegenden ökotoxikologischen Daten die Umweltrelevanz ausreichend beschreiben.

Das Ziel eines nachhaltigen Gewässerschutzes mag für einige spezielle Industriechemikalien wie Nonylphenol oder Tributylzinn durch Vermeidungsstrategien und Einsatzverbote erreichbar sein. Zusätzlich sind Verminderung und Vermeidung der Emission von „gefährlichen“ Stoffen auch andere Handlungsansätze wie die

Entwicklung umweltfreundlicher Industriechemikalien und Arzneimittel etc. zu verfolgen.

Für viele der erwähnten Stoffe, insbesondere Pharmaka und „Personal Care“ Produkte, sind aber gerade die kommunalen Haushalte die wichtigsten Eintragspfade. Für diese Stoffe bleibt die kommunale Kläranlage sicherlich auch in Zukunft das wichtigste Mittel zur Reduzierung der Gewässerbelastung.

Somit bleibt die Frage nach den Möglichkeiten, die Elimination der Spurenschadstoffe auf kommunalen Kläranlagen zu verbessern.

Die hier durchgeführten Untersuchungen auf der halbtechnischen Kläranlage Neuss machten deutlich, dass durch hohe Schlammalter und auch den Einsatz von Membranbioreaktoren die Elimination einiger Stoffe auf Kläranlagen optimiert werden können. Jedoch, und das zeigen auch die Ergebnisse aus anderen Forschungsvorhaben, wie beispielsweise das EU-Projekt Poseidon [POS04], werden Belebungsanlagen allein nicht ausreichen, die Stoffe vollständig zu eliminieren. Anhand der untersuchten Pharmaka, Estrogene und Röntgenkontrastmittel erfolgt in Abbildung 3-2 der Vergleich der Relevanz der Ablaufkonzentrationen nach der biologischen Reinigung mit verschiedenen Schlammaltern. Man erkennt zwar für fast alle Stoffe eine Verringerung des Quotienten „Ablaufwert/Zielwert“ mit höherem Schlammalter, was auf eine verbesserte Elimination zurückzuführen ist, die Spurenstoffe behalten aber im Vergleich zu möglichen Zielwerten fast die gleiche Relevanz.

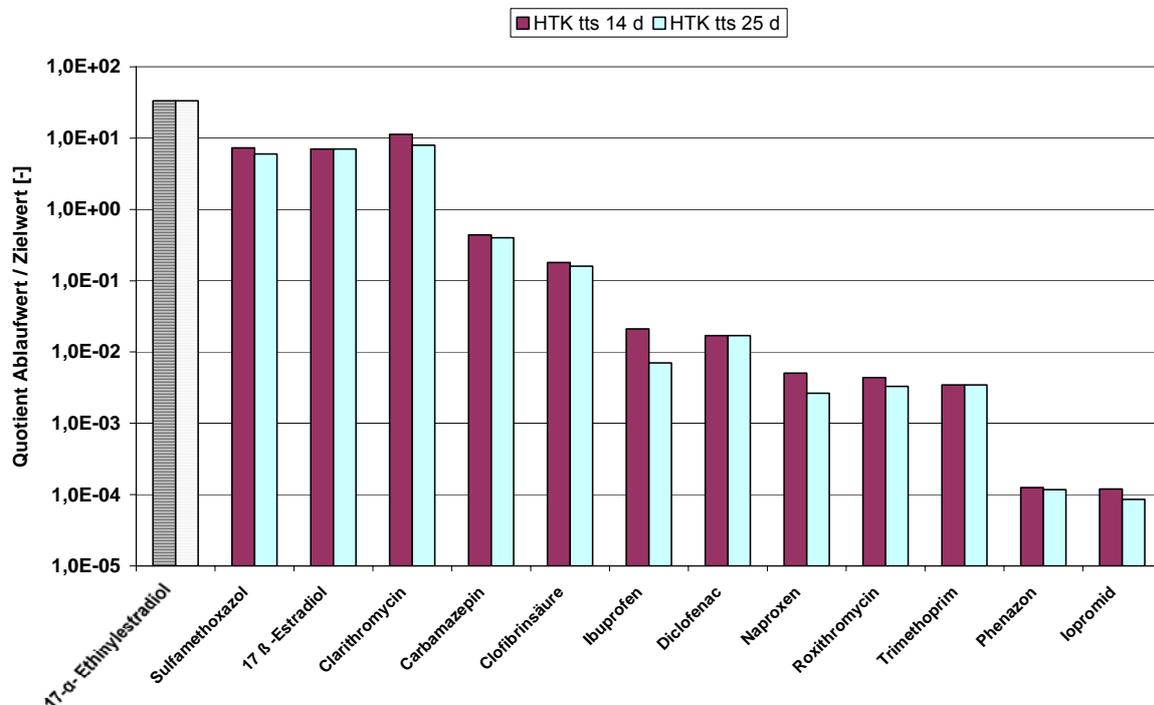


Abbildung 3-2: Relevanzbetrachtung nach biol. Behandlung mit verschiedenen Schlammaltern (Stoffe unter der BG werden schraffiert dargestellt)

Will man aus umweltpolitischen Gründen die Belastung der Gewässer mit organischen Spurenstoffen, deren Langzeitwirkungen noch nicht endgültig erforscht sind, minimieren, wird eine Behandlungstechnologie benötigt, die die bestehenden Belebungsanlagen ergänzen kann.

4 Weitergehende Behandlungsverfahren

Aus der in der Einleitung erwähnten Vielzahl von theoretisch möglichen Verfahrenstechniken zur weitestgehenden Elimination von organischen Spurenstoffen wurden aus den genannten Gründen die Ozonolyse - stellvertretend für ein chemisches Behandlungsverfahren – und die Adsorption mittels Aktivkohle – stellvertretend für physikalische Technologien – in Laborbatchversuchen untersucht.

Dazu wurden mehrerer Stichproben aus dem Ablauf des Nachklärbeckens des GWK Köln-Stammheim entnommen und mit Ozon bzw. Aktivkohle behandelt. Es zeigte sich, dass eine Ozon- bzw. Aktivkohlebehandlung als End-of-pipe-Technologie das spurenstoffbelastete Abwasser für viele Verbindungen sogar bis zur derzeitigen analytischen Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l bzw. 0,05 µg/l, reinigt. Die durch die adsorptive Abwasserbehandlung erreichten Spurenstoffkonzentrationen wurden – sofern nicht anders angegeben - durch Aktivkohlezusätze in Konzentrationsbereichen bis 10 mg/l nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts erzielt. Die durch die oxidative Abwasserbehandlung erlangten Störstoffkonzentrationen wurden durch eine maximal 20 minütige Begasung eines 9,75 l fassenden Batchblasensäulenreaktor mit einem Gasvolumenstrom von 35 l/h und einer Ozonkonzentration im Gas von 25 g/Nm³ erreicht.

In Tabelle 4-1 werden ausgewählte Ergebnisse aus den Versuchen zusammengefasst. In der ersten Spalte sind auch die in der Bilanzierung ermittelten Mindesteliminationen in den untersuchten Kläranlagen angegeben. Die erreichbaren Abaufkonzentrationen entsprechen dabei ungefähr den angegebenen Startkonzentrationen der Stichproben für die Adsorptions- und Oxidationsversuche.

Tabelle 4-1: Elimination der betrachteten Stoffe bei verschiedenen Behandlungsverfahren

Verbindung	Behandlungsverfahren						
	Belebungs-anlage	Adsorption			Oxidation		
	Elimination bezogen auf Zulauf KA	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}	Elimination bezogen auf C _{Start}	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}	Elimination bezogen auf C _{Start}
	[%]	[µg/l]	[µg/l]	[%]	[µg/l]	[µg/l]	[%]
Industriechemik.							
Nonylphenol	95	0,51	0,038	93	0,42	0,060	86
Octylphenol	85	0,080	0,018	78	0,12	<0,01	BG
Bisphenol A	>95	0,28	0,027	90	1,2	0,039	97
PC products							
Triclosan	>95	0,41	0,015	96	0,28	<0,01	BG
HHCB (Galaxolid)	75	1,4	0,042	97	1,0	<0,01	BG
AHTN (Tonalid)	85	0,16	0,014	92	0,13	<0,01	BG
Organophosphate							
T CPP	35	1,8	0,126	93	2,4	1,5	38
T CEP	40	0,51	0,122	76	0,36	0,27	9
T DCP	40	0,45	0,014	97	0,20	0,17	15
T iBP	70	-	-	-	0,27	0,024	91
T nBP	80	0,13	0,035	72	0,11	<0,01	BG
Röntgenkontrm.							
Iopamidol ^{*)}	40	9,8	0,1	99	11	1,4	87
Amidotrizoesäure ^{*)}	0	8,5	1,5	82	8,8	6,1	31
Iomeprol ^{*)}	85	8,2	0,1	99	12	1,2	90
Iopromid ^{*)} ¹	>90	3,8	0,1	97	4,2	0,50	88
Estrogene							
Ethinylestradiol [ng/l]	BG	<0,001	<0,001	-	<0,001	<0,001	-
17β-Estradiol [ng/l]	>95	<0,001	<0,001	-	<0,001	<0,001	-
Estron [ng/l]	>95	13	0,1	99	<0,001	< 0,001-	-
Pharmaka							
Betablocker							
Atenolol	75	0,39	0,05	BG	1,1	<0,05	BG
Bisoprolol	60	0,31	<0,05	BG	0,32	<0,05	BG
Sotalol	40	0,44	0,093	79	1,6	<0,05	BG
Metoprolol	35	1,6	0,081	95	1,8	<0,05	BG
Propranolol	>35	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	-
Antibiotika							
Trimethoprim	75	0,29	<0,05	BG	0,24	<0,05	BG

Verbindung	Behandlungsverfahren						
	Belebungs- anlage	Adsorption			Oxidation		
		Elimination bezogen auf Zulauf KA	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}	Elimination bezogen auf C _{Start}	C _{Start} entspricht Ablauf KA	C _{Ende}
Clarithromycin	70	0,22	<0,05	BG	0,23	<0,05	BG
Erythromycin	0	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	-
Roxithromycin	60	0,12	<0,05	BG	0,13	<0,05	BG
Sulfamethoxazol	25	<0,05	<0,05	-	0,26	<0,05	BG
Analgetika und Antirheumatika							
Carbamazepin	25	0,41	0,054	87	1,4	<0,05	BG
Bezafibrat	90	0,29	0,089	69	0,76	<0,05	BG
Clofibrinsäure *)	30	0,11	<0,05	BG	0,11	<0,05	BG
Naproxen	65	0,59	0,29	51	0,68	<0,05	BG
Diclofenac	60	1,5	0,54	64	1,9	<0,05	BG
Ibuprofen	> 95	0,26	0,2	23	0,35	<0,05	BG
Phenazon	0	0,52	0,24	54	0,50	<0,05	BG

Legende: *) = eingesetzte Aktivkohlekonzentration 100 mg/l
 BG = Abbau bis unter die Bestimmungsgrenze
 - = Elimination konnte nicht ermittelt werden

Das Ergebnis der Messkampagne zur Ozonbehandlung von Abwasser zeigt, dass mit Ausnahme der chlorierten Organophosphate (Flammschutzmittel) und der Amidotrizesäure (Röntgenkontrastmittel) eine Reduzierung der Kläranlagenablaufkonzentrationen bis unter die Bestimmungsgrenze oder zu mehr als 86 % erfolgt.

Durch die Abwasserbehandlung mittels Aktivkohle werden die Restkonzentrationen ebenfalls deutlich reduziert. Eine Ausnahme stellen hier die untersuchten Röntgenkontrastmittel sowie Clofibrinsäure dar, die Aktivkohlekonzentrationen von 100 mg/l benötigen, um weitestgehend aus dem Abwasser entfernt werden zu können.

Ein Vergleich der Relevanz der verbleibenden Ablaufkonzentrationen nach Behandlung mit Oxidation oder Aktivkohle gegenüber der konventionellen Klärtechnik macht Abbildung 4-1 deutlich. Durch nachgeschaltete Verfahren wie eine Aktivkohleadsorption oder eine Ozonung lässt sich die Relevanz der Ablaufkonzentrationen vieler Stoffe um mehr als eine 10er-Potenz reduzieren bzw, die Konzentration bis unter die Bestimmungsgrenze senken.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass es sich lediglich um Batchversuche im Labormaßstab handelte. Sowohl die Adsorptions- als auch die Oxidationsversuche heben den signifikanten Einfluss der massiv

vorhandenen organischen Hintergrundmatrix des kommunalen Abwassers auf das Adsorptionsverhalten einerseits und das reaktive Abbauverhalten andererseits hervor, was einen deutlichen Einfluss auf die aufzubringenden Betriebsmittel ausübt. Dies und auch weitere betriebliche Fragen müssen bei der Überführung der Technologien vom Labor in einen kontinuierlichen Betrieb berücksichtigt werden.

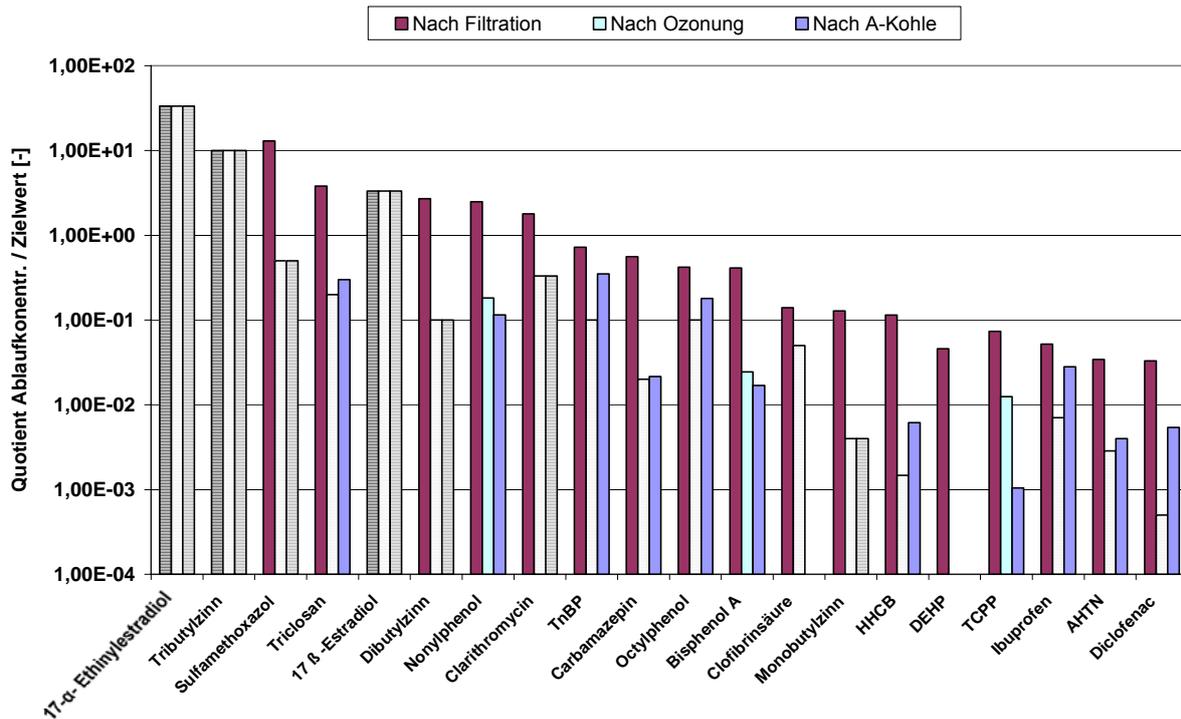


Abbildung 4-1: Relevanzbetrachtung für verschiedene Behandlungsstufen
(Stoffe unter der BG werden schraffiert dargestellt)

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Bilanzierung der Kläranlagen zeigte ein sehr unterschiedliches Verhalten bei der Elimination von organischen Spurenstoffen. Je nach Substanz spielen Sorptionsprozesse und biologischer Abbau eine mehr oder weniger bedeutende Rolle. Die untersuchten Belebungsanlagen können zwar für eine Vielzahl Eliminationen von über 80 % erreichen, die verbleibenden Restkonzentrationen sind jedoch trotzdem häufig besorgniserregend. Betriebliche Optimierungen wie ein hohes Schlammalter oder sogar der Einsatz von Membranbioreaktoren können die Eliminationsleistung zwar verbessern, eine Elimination der organischen Spurenstoffe in die Nähe oder bis unter die derzeitigen Bestimmungsgrenzen scheint aber nur durch eine zusätzliche Reinigungsstufe erreichbar zu sein. Erste Labortechnische Untersuchungen zeigen, dass sowohl eine oxidative Behandlung mit Ozon als auch eine Aktivkohleadsorption vielversprechende Verfahren sein können.

Fragen der Wirtschaftlichkeit und Anforderungen an einen sicheren Betrieb solcher Behandlungsstufen machen jedoch weiteren Untersuchungen notwendig. Zielführend könnte hier insbesondere der kontinuierliche Betrieb im halbtechnischen Maßstab sein. Im dritten Teil des Forschungsvorhabens sollen deshalb die bisher vielversprechenden Technologien auf der HTK Neuss halbtechnisch umgesetzt werden. Dabei sollen auch sinnvolle mögliche Verschaltungen zwischen einer Belebungsanlage bzw. einem Membranreaktor und den neuen Verfahrenstechniken erprobt werden, um eine leistungsfähige und zukunftsweisende Technologie zu entwickeln.

6 Literatur

[AGE03] Agenson, K.O., Oh, J.I., Urase, T.: Influence of molecular structure on therejection characteristics of Volatile and Semi-volatile Organic Compounds by Nanofiltration, International Membrane Science & Technologie, Conference, University of New South Wales, 10-14 Nov, 2003

[BAU04] Baumgarten, S. et. al.: Behandlung von Abwasser aus Chemie- und Textilindustriebetrieben in Membranbioreaktoren, Tagungsband zur 37. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 24.3. - 26.3.2004 in Essen, GWA Band 193, 2004.

[BLAC03] Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse, Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK) am 19./20. November 2003 in Hamburg, 2003.

[BRA04] Brain, RA; Johnson, DJ; Richards, SM; Sanderson, H.; Sibley, PK & Solomon, KR: Effects of 25 pharmaceutical compounds to Lemna gibba using a seven-day static-renewal test. Environ. Toxicol. Chem. 23: 371-382, 2004.

- [ELI97] Elias, H.-G.:** An introduction to polymer science, VCH, Weinheim, 1997.
- [FRO99] Fromme, H.:** Organische Stoffe – Phtalate, Praktische Umweltmedizin: Chemische Faktoren, Teil 4, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- [LOR02] Lorz, P.M.; Towae, F.K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargva, N.:** Phtalic acid and derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Viley-VCH, Weinheim, 2002.
- [MEL04] Melin, T.:** Möglichkeiten der Membrantechnik bei der Elimination endokrin wirksamer Substanzen, Vortrag auf dem WWI Kooperationsforum Innovation „Arzneimittelrückstände und endokrin wirksame Stoffe in Trink- und Abwasser“, Mühlheim, 2004.
- [POS04] POSEIDON – Final Report:** Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse, Poseidon Contract No. EVK1-CT-2000-00047, Ternes et. al, 2004.
- [RIP00] Rippen, G.:** Di(2-ethylhexyl)phtalat, Handbuch Umweltchemikalien, 51. Ergänzungslieferung, Ecomed, Landsberg, 2000.
- [SAL04] Salehi, F.; Gallenkemper, M.; Melin, T.:** Entfernung von Spurenschadstoffen aus Abwasser mittels Nanofiltration am Beispiel endokrin wirksamer Substanzen, Vortrag auf dem 9. Bremer Colloquium für Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik „Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern“ vom 13.-14.09.2004 in Bremen, 2004.
- [SATO04] Sato, K.:** Rejection of hydrophilic pharmaceutical substances by NF/RO membrane considering ground water recharge with treated water, Abstract of Recent Master Thesis, www.cv.titech.ac.jp, 2004