

## **Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen**

April 2015



## **Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen**

April 2015



Herausgabe und Vertrieb:  
Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.  
Theodor-Heuss-Allee 17 · 53773 Hennef · Deutschland  
Tel.: +49 2242 872-333 · Fax: +49 2242 872-100  
E-Mail: [info@dwa.de](mailto:info@dwa.de) · Internet: [www.dwa.de](http://www.dwa.de)

Die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) setzt sich intensiv für die Entwicklung einer sicheren und nachhaltigen Wasser- und Abfallwirtschaft ein. Als politisch und wirtschaftlich unabhängige Organisation arbeitet sie fachlich auf den Gebieten Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall und Bodenschutz.

In Europa ist die DWA die mitgliederstärkste Vereinigung auf diesem Gebiet und nimmt durch ihre fachliche Kompetenz bezüglich Regelsetzung, Bildung und Information sowohl der Fachleute als auch der Öffentlichkeit eine besondere Stellung ein. Die rund 14 000 Mitglieder repräsentieren die Fachleute und Führungskräfte aus Kommunen, Hochschulen, Ingenieurbüros, Behörden und Unternehmen.

## Impressum

### Herausgeber und Vertrieb:

DWA Deutsche Vereinigung für  
Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.  
Theodor-Heuss-Allee 17  
53773 Hennef, Deutschland  
Tel.: +49 2242 872-333  
Fax: +49 2242 872-100  
E-Mail: [info@dwa.de](mailto:info@dwa.de)  
Internet: [www.dwa.de](http://www.dwa.de)

### Korrigierte Auflage:

Mai 2015

### Satz:

stm media GmbH/DWA

### Druck:

druckhaus köthen GmbH & Co KG

### ISBN:

978-3-88721-210-0

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier

© DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef 2014

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Publikation darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Digitalisierung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen werden.

## Vorwort

Der DWA-Fachausschuss KA-8 „Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung nach biologischer Behandlung“ möchte mit dem vorliegenden Themenband die Problematik der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen erörtern und fasst die relevanten Aspekte sowie derzeitigen Erkenntnisse zur Spurenstoffelimination auf Kläranlagen für die wichtigen wasserwirtschaftlichen Akteure (Planer, Betreiber, Aufsichtsbehörden und Hochschulen) zusammen.

Unter anthropogenen Spurenstoffen werden in der aktuellen wasserwirtschaftlichen Diskussion Mikroverunreinigungen verstanden, die im Konzentrationsbereich von wenigen  $\mu\text{g/l}$  oder darunter im Wasserkreislauf beobachtet werden und aus punktförmigen sowie diffusen Quellen stammen. Dabei handelt es sich um synthetisch erzeugte und von Menschen in Umlauf gebrachte Substanzen verschiedenster Stoffgruppen. Eine Quantifizierung bzw. Bilanzierung der verschiedenen Einträge ist wegen der enormen Vielfalt der Spurenstoffe und ihrer Eintragspfade extrem schwierig. Daher können derzeit noch keine klaren Aussagen darüber erfolgen, welchen Beitrag die weitergehende Spurenstoffelimination auf Kläranlagen zur Minderung der Belastungssituation im Wasserkreislauf zu leisten vermag.

Für eine Vielzahl der anthropogenen Spurenstoffe stellt der Eintrag von konventionell gereinigtem Abwasser eine relevante Punktquelle dar. Der Fachausschuss hat sich daher in seinem Themenband mit den verschiedenen Verfahrenstechniken für eine gezielte Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen auseinandergesetzt. Neben allgemeinen Ausführungen zu den anthropogenen Spurenstoffen im Wasserkreislauf werden die rechtlichen Randbedingungen und die Problematik von Probennahme, Analytik und toxikologischer Bewertung erläutert. Im Weiteren werden die Prozesse der Spurenstoffelimination und ihre Grenzen auf konventionellen kommunalen Kläranlagen erörtert, bevor die speziellen Verfahren zur Spurenstoffeliminierung (Oxidations- und Adsorptionsverfahren sowie Membranfiltrationen) diskutiert werden. Neben Hinweisen zur Bemessung und den Betriebsweisen dieser Techniken sind im Themenband auch Angaben zu den zusätzlichen Kosten beim Einsatz dieser Verfahren zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen zu finden. Der Themenband schließt mit einem qualitativen Leistungsvergleich und einer kritischen Systembetrachtung zu den verschiedenen Spurenstoffeliminierungsverfahren.

## Verfasser

Der Themenband wurde vom DWA-Fachausschuss KA-8 „Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung nach biologische Behandlung“ erstellt, dem folgende Mitglieder angehören:

BARJENBRUCH, Matthias	Prof. Dr.-Ing., Berlin
BIEBERSDORF, Norbert	Dipl.-Ing., Bochum
BURKHARDT, Detlef	Dipl.-Ing., München
FIRK, Wolfgang	Prof. Dr.-Ing., Düren (Obmann)
GNIRSS, Regina	Dipl.-Ing., Berlin
JOSS, Adriano	Dr. sc. nat., Dübendorf (CH)
KOCH, Markus	Dr. sc. nat. Neftenbach (CH)
KREUZINGER, Norbert	Prof. Dr. rer. nat., Wien (A)
KUCH, Bertram	Dr. rer. nat., Stuttgart
LANGER, Steffan	Dr.-Ing., Neu-Isenburg
METZGER, Steffen	Dr.-Ing., Biberach
MONTAG, David	Dr.-Ing., Aachen
MÜLLER, Kurt	Dr. rer. nat., Augsburg
NAFO, Issa	Dr.-Ing., Essen
PETER-FRÖHLICH, Anton	Dr.-Ing., Berlin
POPPE, Andrea	Dr. rer. nat., Köln
ROLFS, Thomas	Dipl.-Ing., Düren
STEINMETZ, Heidrun	Prof. Dr.-Ing., Stuttgart
TERNES, Thomas	Prof. Dr. rer. nat., Koblenz

Projektbetreuerin in der DWA-Bundesgeschäftsstelle:

BUDEWIG, Stefanie	Dr.-agr., Hennef Abteilung Wasser- und Abfallwirtschaft
-------------------	--

## Inhalt

<b>Vorwort</b>	.....	<b>3</b>
<b>Verfasser</b>	.....	<b>4</b>
<b>Bilderverzeichnis</b>	.....	<b>6</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	.....	<b>6</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeines zu Spurenstoffen</b> .....	<b>9</b>
2.1	Definition und Stoffübersicht .....	9
2.2	Eigenschaften und Vorkommen von Spurenstoffen im Wasserkreislauf.....	
2.3	Rechtliche Betrachtung .....	11
2.3.1	Wasserrechtlicher Rahmen.....	11
2.3.2	Rechtliche Regelungen für chemische Stoffe und Produkte.....	12
2.3.2.1	Chemikalienrechtlicher Rahmen .....	12
2.3.2.2	Regelungen für Biozide.....	13
2.3.2.3	Regelungen für Pflanzenschutzmittel.....	13
2.3.3.4	Arzneimittelrechtlicher Rahmen.....	13
2.4	Probenahme und Analytik.....	14
2.5	Tests zur toxikologischen Bewertung .....	16
<b>3</b>	<b>Verhalten von Spurenstoffen in konventionellen Kläranlagen</b> .....	<b>17</b>
3.1	Spurenstoffe im Zu- und Ablauf konventioneller Kläranlagen .....	17
3.2	Entfernungspfade.....	18
3.3	Mechanische Stufe .....	19
3.4	Biologische Stufe.....	19
3.5	Weitergehende Feststoffabtrennung.....	21
3.6	Membranbelebungsverfahren.....	21
<b>4</b>	<b>Abwasserreinigung zur gezielten Spurenstoffentfernung</b> .....	<b>21</b>
4.1.	Allgemeines .....	21
4.2	Oxidationsverfahren.....	22
4.2.1	Ozonung .....	22
4.2.2	Advanced Oxidation Processes (AOP) .....	24
4.3	Adsorptionsverfahren.....	25
4.4	Nanofiltration und Umkehrosmose .....	33
4.5	Kombinierte Verfahren.....	33
<b>5</b>	<b>Kosten und Wirtschaftlichkeit der gezielten Spurenstoffentfernung</b> .....	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>Bewertung der Verfahren</b> .....	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>Kritische Betrachtungen zu den Oxidations- und Adsorptionsverfahren</b> .....	<b>39</b>
<b>Literatur</b>	.....	<b>40</b>
<b>Anhang 1</b>	.....	<b>45</b>
<b>Anhang 2</b>	.....	<b>46</b>
<b>Anhang 3</b>	.....	<b>52</b>

Anhang 4 .....	53
Anhang 5 .....	61
Anhang 6 .....	62

## Bilderverzeichnis

Bild 1: Primäre Eintragspfade in Oberflächengewässer .....	9
Bild 2: Qualitative Darstellung von Polarität und Flüchtigkeit diverser Stoffgruppen z. B. Pharmaka, Biozide, Flammenschutzmittel.....	10
Bild 3: Bereiche der Messwerte ausgewählter Spurenstoffe in Wasserkompartimenten .....	10
Bild 4: Arzneistoffe im Kläranlagenzulauf [ $\mu\text{g/l}$ ] (n = 5 Kläranlagen) .....	18
Bild 5: Arzneistoffe im Kläranlagenablauf [ $\mu\text{g/l}$ ] (n = 43 Kläranlagen) .....	18
Bild 6: Der biologische Abbau bzw. die Transformation einer Verbindung in Abhängigkeit vom Schlammalter $t_{\text{RS}}$ des belebten Schlammes; mit $t_{\text{RS,min}}$ : Bereich des Mindestschlammalters zum Abbau/Transformation obiger Verbindungen.....	20
Bild 7: Beispiele für die Abhängigkeit der Entfernungsraten (Zu – Ab) auf derselben Kläranlage in Abhängigkeit vom Schlammalter.....	20
Bild 8: Prinzipskizze für das Verfahren der Ozonung.....	23
Bild 9: Verfahrensschema der Aktivkohlebehandlung mittels nachgeschalteter PAK-Dosierung, Sedimentation und Filtration .....	26
Bild 10: Verfahrensschema der Spurenstoffentfernung mittels PAK-Dosierung direkt vor eine nachgeschaltete Filtration.....	28
Bild 11: Verfahrensschema der Spurenstoffentfernung mittels PAK-Dosierung direkt in das Belebungsbecken mit optionaler Filtration.....	29
Bild 12: Verfahrensschema Rezirkulationsbetrieb mit Ozonung bzw. wahlweise mit PAK-Dosierung oder auch in Kombination .....	30
Bild 13: Theoretisch erreichbare Gesamt-Wirkungsgrade der Spurenstoffelimination in Abhängigkeit des Rezirkulationsverhältnisses und des Wirkungsgrades im Reaktor .....	30
Bild 14: Verfahrensschema eines nachgeschalteten Reaktors mit granulierter Aktivkohle .....	31
Bild 15: Mögliches Verfahrensschema einer Nanofiltrationsanlage.....	33
Bild 16: Spezifische Jahreskosten der PAK-Dosierung in Abhängigkeit der Ausbaugröße .....	36
Bild 17: Spezifische Jahreskosten der Abwasser ozonung in Abhängigkeit der Ausbaugröße .....	36
Bild 18: Jahreskosten für die Ozonung und die Aktivkohleadsorption mit und ohne Neubau Sandfilter .....	37
Bild 19: Beispielhafte Darstellung eines Spurenstoffentfernungsverfahrens .....	38
Bild A 1: Klärwerksschemata (A bis D) mit Probenahme-Orten für Spurenstoffuntersuchungen.....	46
Bild A 2: Klärwerksschemata (E bis H) mit Probenahme-Orten für Spurenstoffuntersuchungen.....	47
Bild A 3: Klärwerksschemata (I bis L) mit Probenahme-Orten für Spurenstoffuntersuchungen .....	48
Bild A 4: Klärwerksschemata (M bis P) mit Probenahme-Orten für Spurenstoffuntersuchungen .....	49
Bild A 5: Klärwerksschemata (Q bis T) mit Probenahme-Orten für Spurenstoffuntersuchungen.....	50
Bild A 6: Klärwerksschemata (U bis X) mit Probenahme-Orten für Spurenstoffuntersuchungen.....	51

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenndaten Ozonungsanlagen zur Spurenstoffentfernung (halb- und großtechnischer Maßstab) .....	24
Tabelle 2: Ausbaugröße von aktuell in Baden-Württemberg realisierten oder in Bau befindlichen Pulveraktivkohleanlagen mit Kontaktreaktor zur gezielten Spurenstoffentfernung .....	27
Tabelle 3: Verfahren der Aktivkohlebehandlung mittels PAK-Dosierung direkt vor eine nachgeschaltete Filtration (Auswahl) .....	28
Tabelle 4: Weitere Verfahren zur Abtrennung von PAK.....	31
Tabelle 5: Großtechnische Versuchsanlagen (Teilstrom) zur Spurenstoffelimination mittels granulierter Aktivkohle .....	33
Tabelle 6: Auszug der Matrix, aus der die Entfernungswirkungen der div. Verfahren hinsichtlich Spurenstoffe entnommen werden kann.....	38



## 1 Einleitung

Die Zahl der chemischen Verbindungen, die in Europa zugelassen sind, beläuft sich auf ca. 100.000. Etwa ein Drittel dieser Chemikalien werden in Mengen von mehr als 1 t/a in Umlauf gebracht. Sind diese in alltäglichen Produkten und Produktionsmitteln enthalten, können durch ihren Gebrauch und Verbrauch Rückstände in den Wasserkreislauf eingetragen werden. Mit den in den letzten Jahren deutlich verbesserten Analyseverfahren können erheblich mehr Substanzen bis in den Mikro- und Nanogrammbereich (Spurenstoffe) in der aquatischen Umwelt nachgewiesen werden, als dies vor einem Jahrzehnt möglich war. Auch wenn die im Wasser nachgewiesenen Konzentrationen meist als unbedenklich für den Menschen erachtet werden, können nach derzeitigen Kenntnissen nachteilige Effekte für die Umwelt durch diese Substanzen im Wasserkreislauf nicht abschließend ausgeschlossen werden. Dem Vorsorgeprinzip folgend sollten Lösungen zur Verminderung der Einträge dieser Stoffe entwickelt werden. Der Umgang mit diesen Spurenstoffen ist daher aktuell eines der dominierenden wasserwirtschaftlichen Themen in der Fachwelt und in der Öffentlichkeit.

Je nach Substanz und Anwendung erfolgt der Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer über Abwasser aus Haushalten und industriell gewerblichen Betrieben oder über Oberflächenabfluss, Versickerung und Grundwasserabfluss aus landwirtschaftlichen Flächen. Kommunale Kläranlagen werden neben Mischwasserentlastungen und undichten Kanälen als bedeutende Eintragspfade von abwasserbürtigen Spurenstoffen angesehen. Konventionelle kommunale Kläranlagen können viele dieser Stoffe weitgehend zurückhalten. Andere werden nur bedingt oder gar nicht aus dem Abwasser entfernt.

Für viele Industriechemikalien bestehen bereits wasserrechtliche Vorgaben. Jedoch gibt es für Spurenstoffe bislang keine Überwachungswerte für Kläranlagen und zum großen Teil auch keine Umweltqualitätsnormen für die Gewässer.

Für die Reduzierung der Einträge von Spurenstoffen aus Haushalt und Gewerbe in die aquatische Umwelt wird neben der Vermeidung an der Quelle sowie eine eventuelle vor- bzw. separate Behandlung eine weitergehende Abwasserreinigung auf kommunalen Kläranlagen als mögliche Maßnahme diskutiert.

Da das humantoxikologische Potenzial der Spurenstoffe, die über das Abwasser in den Wasserkreislauf eingetragen werden, derzeit als niedrig eingestuft wird und die ökotoxikologischen Auswirkungen der Spurenstoffeinträge, die auch aus diffusen Quellen stammen und darüber hinaus saisonal sehr schwanken können, sind die Risiken der Einträge aus kommunalen Kläranlagen noch nicht abschließend geklärt. Daher sind weitere Untersuchungen zur Abschätzung der Notwendigkeit einer Ergänzung der Kläranlagen mit Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination erforderlich.

Da die Leistungsfähigkeit der konventionellen Kläranlagen hinsichtlich der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen auf vielen Anlagen bereits untersucht wurde und auch die Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung von anthropogenen Spurenstoffen schon in verschiedenen Studien nicht nur im pilot- bzw. halbtechnischen Maßstab, sondern auch auf großtechnischen Anlagen getestet werden, möchte der vorliegende Bericht über das bisher in der Fachwelt erarbeitete Wissen zusammenfassend die Möglichkeiten der Eliminierung von anthropogenen Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen beschreiben und auf die Bemessungsparameter, die Kosten und die Leistungsfähigkeiten hinweisen.

Inwieweit bei Realisierung der beschriebenen Verfahrenstechniken auf kommunalen Kläranlagen die dann vorgenommene Verminderung des Eintrages von anthropogenen Spurenstoffen die ökologischen Parameter im Gewässer verbessert werden, ist jedoch noch nicht nachgewiesen.

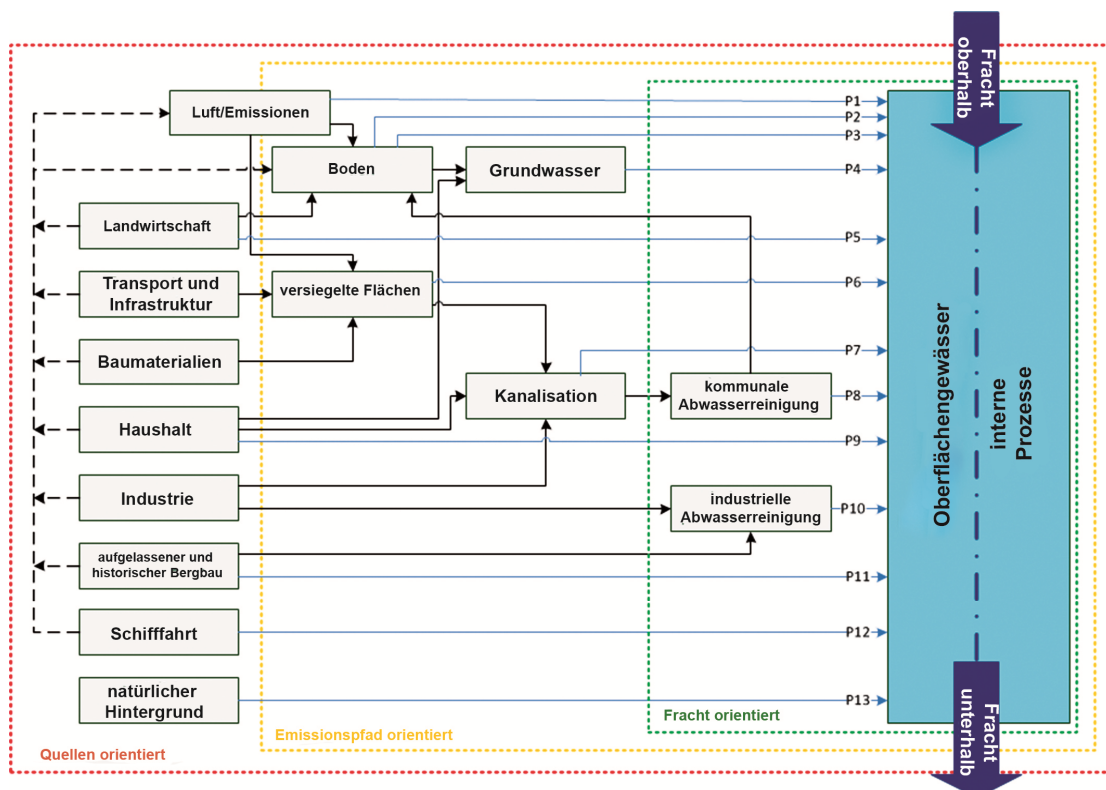
## 2 Allgemeines zu Spurenstoffen

### 2.1 Definition und Stoffübersicht

Der Begriff Spurenstoffe – Mikroverunreinigungen – umfasst anorganische und organische Stoffe, die im Konzentrationsbereich von wenigen  $\mu\text{g/l}$  oder darunter in Wässern aller Art beobachtet werden. In diesem Bericht werden vor allem synthetisch erzeugte und vom Menschen in Umlauf gebrachte organische Spurenstoffe, d. h. anthropogene Stoffe, betrachtet. Diese Spurenstoffe stellen einen sehr geringen Anteil der organischen Reststoffe im Ablauf von Kläranlagen dar. Viele dieser Stoffe sind gekennzeichnet durch eine überwiegend mäßige Abbaubarkeit und eine geringe Sorptionsfähigkeit im konventionellen Klärprozess, wodurch sie auch in die aquatische Umwelt gelangen. Sie stehen sowohl durch ihre Bioverfügbarkeit als auch durch ihre mögliche Akkumulation und Relevanz unter Toxizitätsgesichtspunkten für den Wasserkreislauf im Blickfeld. Diese anthropogenen Spurenstoffe umfassen nach (DWA, 2008) insbesondere:

- Human- und Veterinärpharmaka,
- künstliche und natürliche Hormone,
- Industriechemikalien,
- Körperreinigungs- und -pflegemittel,
- Waschmittelinhaltsstoffe,
- Nahrungsmittelzusatzstoffe sowie Futterzusatzstoffe und
- Pflanzenschutz-(Pestizide) und Schädlingsbekämpfungsmittel (Biozide).

Diese Stoffe können über verschiedene Eintragspfade in den Wasserkreislauf gelangen (siehe Bild 1). Daran erkennt man, dass die kommunale Abwasserreinigung nur einen Teilbeitrag liefert.



P1: direkte atmosphärische Deposition ins Oberflächengewässer; P2: Erosion; P3: Oberflächenabfluss von unversiegelten Flächen; P4: Einträge über Grundwasserzutritte (inkl. Drainagen und Auswaschungen aus kontaminierten Böden); P5: direkte Einträge und Abdrift; P6: Oberflächenabfluss von versiegelten Flächen; P7: Regenwasser-, Mischwasserüberläufe; P8: behandeltes kommunales Abwasser; P9: individuelle, behandelte und unbehandelte Haushaltsabwässer; P10: behandeltes industrielles Abwasser; P11: direkte Einleitungen aus aufgelassenen Bergwerken; P12: Binnenschifffahrt; P13: Einträge aus natürlichem Hintergrund

**Bild 1: Primäre Eintragspfade in Oberflächengewässer (modifiziert nach: EUROPEAN COMMUNITIES 2012)**