



**Erweiterung des Klärwerks Mannheim
um eine Adsorptionsstufe
zur Verbesserung der Abwasserreinigung**

Spurenstoffbericht

Dr.-Ing. S. Metzger
Dipl.-Ing. (FH) A. Rößler
Prof. Dr.-Ing. H. Kapp

Hochschule Biberach

Fakultät Bauingenieurwesen und Projektmanagement
Institut für GEO und UMWELT

Lehrgebiet Siedlungswasserwirtschaft: Prof. Dr.-Ing. Helmut Kapp

Dezember 2012

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	5
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	6
Zielsetzungen der Untersuchungen	7
1 Pulveraktivkohleanwendung im Klärwerk Mannheim	9
1.1 Verfahrensprinzip	9
1.2 Ausbaugröße	10
1.3 Einrichtung einer Adsorptionsstufe im Klärwerk Mannheim	10
1.3.1 Klärwerk Mannheim	10
1.3.2 Ausgangslage zur Einrichtung einer Adsorptionsstufe	11
1.3.3 Aktuelle Umsetzung	11
2 Angaben zur Betriebsweise und Probenahme	14
2.1 Verwendete Dosiermittel	14
2.2 Probenahmetage	14
3 Analytik und Beurteilungsmaßstab	16
3.1 Analytik	16
3.1.1 Analyseninstitut	16
3.1.2 Parameterliste / Messumfang	16
3.1.3 Leitparameter anderer Länder	20
3.2 Probenahmestellen und Bilanzierung der Reinigungsleistung	22
3.3 Beurteilungsmaßstab	24
3.3.1 Probenvorbereitung	24
3.3.2 Partikulär gebundene Fraktion der Spurenstoffe	24
3.4 Darstellung und Bewertung der Reinigungsleistung	27
4 Spurenstoffe im Ablauf der biologischen Reinigung	28
4.1 Vorkommen	28
4.2 Spurenstoffkonzentrationen	29
4.3 Summenkonzentrationen	32
5 Reinigungsleistung	35
5.1 Reinigungsleistung des adsorptiven Verfahrenskonzepts	35
5.1.1 Reinigungsleistung im System Adsorptionsstufe + Filtration	35
5.1.2 Zusätzliche Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe	36
5.1.3 Gesamtentnahme gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser	38
5.2 Spezifische Verbesserung für das Klärwerk Mannheim	41
5.2.1 Reinigungsleistung der Filtration_b	41
5.2.2 Spezifische Verbesserung der Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim	42

6 Einsatz eines weiteren Pulveraktivkohleprodukts zur Spurenstoffentnahme	45
6.1 Vergleich der Gesamtentnahmen gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser	45
6.2 Differenzierte Betrachtungsweise der Elimination durch das adsorptive Verfahrenskonzept.....	46
6.3 Bewertung der Eliminationsleistung verschiedener Pulveraktivkohleprodukte.....	48
7 Beurteilung von Substanzen bezüglich ihrer adsorptiven Entfernbarkeit	49
7.1 Substanzklassenspezifische Bewertung	49
7.2 Leitsubstanzen zur Bewertung der adsorptiven Reinigungsleistung.....	50
8 Zusammenfassung und Fazit	54
Literaturverzeichnis	60
Anhang.....	62

Abbildungsverzeichnis

Kapitel 1

Abbildung 1-1:	Einbindung der Adsorptionsstufe in den Reinigungsprozess	9
Abbildung 1-2:	Lageplan Klärwerk Mannheim	10
Abbildung 1-3:	Behandelbarer Anteil am jährlichen Gesamtabfluss in Abhängigkeit der Ausbaugröße einer zusätzlichen Reinigungsstufe im Klärwerk Mannheim	11
Abbildung 1-4:	Einrichtung der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim	12

Kapitel 3

Abbildung 3-1:	Probenahmestellen für die Spurenstoffanalytik	22
Abbildung 3-2:	Bilanzierung der Reinigungsleistung	23
Abbildung 3-3:	Differenzierte Betrachtungsweise der zusätzlichen Reinigungsleistung	23
Abbildung 3-4:	Partikulär gebundener Anteil von Spurenstoffen im Ablauf der Nachklärung_b	25
Abbildung 3-5:	Unterschreitungshäufigkeit partikulärer Anteil der untersuchten Substanzen	25

Kapitel 4

Abbildung 4-1:	Anzahl der gemessenen und detektierten Substanzen	28
Abbildung 4-2:	Anzahl an vorkommenden Spurenstoffen im Ablauf der Nachklärung_b je Konzentrationsbereich und Substanzklasse	29
Abbildung 4-3:	Mediankonzentrationen von Einzelsubstanzen ($c < 1 \mu\text{g/L}$) im Ablauf der Nachklärung_b unter Angabe der minimal und maximal gemessenen Konzentration	30
Abbildung 4-4:	Mediankonzentrationen von Einzelsubstanzen ($c \geq 1 \mu\text{g/L}$) im Ablauf der Nachklärung_b unter Angabe der minimal und maximal gemessenen Konzentration	31
Abbildung 4-5:	Mittlere Summenkonzentration und Anzahl an Substanzen je Konzentrationsspektrum im Ablauf der Nachklärung_b	32
Abbildung 4-6:	Mittlere Zusammensetzung der Summenkonzentration „Arzneimittelrückstände“ im Ablauf der Nachklärung_b	33
Abbildung 4-7:	Mittlere Summenkonzentrationen der einzelnen Gruppen an Industriechemikalien im Ablauf der Nachklärung_b	34

Kapitel 5

Abbildung 5-1:	Entnahme von Spurenstoffen im System „Adsorptionsstufe + Filtration_a“ bei unterschiedlichen PAC-Dosiermengen	36
Abbildung 5-2:	Zusätzliche Entnahme von Einzelsubstanzen in der Biologie in Abhängigkeit ihrer Adsorbierbarkeit	37
Abbildung 5-3:	Auswirkung unterschiedlicher PAC-Dosiermengen auf die zusätzliche Entnahme in der Biologie	37
Abbildung 5-4:	Gesamtentnahme durch die adsorptive Verfahrenstechnik	38
Abbildung 5-5:	Aufschlüsselung der Entnahmebereiche	39
Abbildung 5-6:	Entnahmesituation von Stoffen unterschiedlicher Konzentrationsbereiche	40

Abbildung 5-7:	Prozentuale Entnahme einzelner Substanzen durch die Filtration nach der biologischen Reinigungsstufe mit Angabe der min-/max-Werte	41
Abbildung 5-8:	Ablaufkonzentrationen einzelner Substanzen nach der Filtration im Anschluss an die biologische Reinigungsstufe mit Angabe der min-/max-Werte	42
Abbildung 5-9:	Verbesserung der Ablaufqualität im Klärwerk Mannheim	43
Abbildung 5-10:	Summenkonzentration der Spurenstoffe an den jeweiligen Probenahmestellen	44

Kapitel 6

Abbildung 6-1:	Gesamtentnahme ausgewählter Spurenstoffe beim Einsatz verschiedener Pulveraktivkohleprodukte (Dosiermenge jeweils 10 mg/L PAC) gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser	45
Abbildung 6-2:	Vergleich der Konzentrationen von Spurenstoffen nach biologischer Reinigung beim Einsatz verschiedener Pulveraktivkohleprodukte.....	46
Abbildung 6-3:	Vergleich der Entnahmeleistung zweier Pulveraktivkohleprodukte (Dosiermenge jeweils 10 mg/L PAC) im System „Adsorptionsstufe + Filtration_a“.....	47
Abbildung 6-4:	Vergleich der zusätzlichen Entnahmeleistung zweier Pulveraktivkohleprodukte in der Biologie.....	47

Kapitel 7

Abbildung 7-1:	Entnahmeverhalten einzelner Stoffgruppen durch das adsorptive Gesamtkonzept bei einer PAC-Zugabe von 10 mg/L und 20 mg/L.....	49
----------------	---	----

Kapitel 8

Abbildung 8-1:	Reinigungsleistung des adsorptiven Verfahrenskonzepts und Verbesserung der Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim.....	55
Abbildung 8-2:	Vergleich der Entnahme durch die adsorptive Behandlung im nachgeschalteten System (PAC-Dosierung = 10 mg/L) mit der zusätzlichen Entnahme durch den Filter_b	56

Tabellenverzeichnis

Kapitel 2

Tabelle 2-1:	Probenahmetage mit Angabe der jeweils eingesetzten Pulveraktivkohlesorte.....	14
--------------	---	----

Kapitel 3

Tabelle 3-1:	Eingesetzte Analyseverfahren zur Bestimmung der jeweiligen Einzelsubstanzen.....	16
Tabelle 3-2:	Untersuchte Substanzen aus den Gruppen der Pestizide und -metabolite, synthetischen Komplexbildner, Industriechemikalien, Süßstoffe und hormonell wirksamen Stoffe	17
Tabelle 3-3:	Untersuchte Substanzen aus den Gruppen der Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel.....	19
Tabelle 3-4:	Im Rahmen der Forschungsvorhaben zur MKULNV-Ausschreibung „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ gewählte Leitsubstanzen in NRW	21
Tabelle 3-5:	Stoffe, die in der Schweiz als repräsentativ für einen Großteil der relevanten Spurenstoffe angesehen werden.....	21
Tabelle 3-6:	Spurenstoffkonzentrationen in belebtem Schlamm	26

Kapitel 7

Tabelle 7-1:	Auswahl von Leitsubstanzen zur Bewertung der adsorptiven Reinigungsleistung	51
--------------	---	----

Kapitel 8

Tabelle 8-1:	Indikatorsubstanzen zur Bewertung der adsorptiven Reinigungsleistung.....	58
--------------	---	----

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

Al	Aluminium
BG	Bestimmungsgrenze
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff
F	Filtration
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
MP	Mischprobe
NKB	Nachklärbecken
PAC	Pulveraktivkohle (engl.: powdered activated carbon)
PFT	Perfluorierte Tenside
RKM	Röntgenkontrastmittel
SB	Sedimentationsbecken
TS	Trockensubstanz
TZW	Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe
ÜSK	Überschusskohle

Größen

c	Konzentration	mg/L, µg/L, ng/L
η	Wirkungsgrad	%

Zielsetzungen der Untersuchungen

Im Zuge der Diskussion von organischen Spurenstoffen in der aquatischen Umwelt werden Kläranlagen als einer der Hauptemittenten für das Vorkommen dieser Substanzen in den Gewässern angesehen [Ternes, 2001]. Studien zufolge stammt bspw. ein Großteil der im Kanalnetz abfließenden Arzneimittelfracht aus Haushalten [Heberer und Feldmann, 2005; Kümmerer, 2006], weshalb eine alleinige Behandlung von Abwässern aus Kliniken zur Reduzierung von Arzneimittelwirkstoffen nur einen untergeordneten Beitrag zur Reduzierung des Eintrags dieser Stoffgruppe in die Gewässer bewirken würde. Neben Arzneimittelrückständen finden sich heute eine Vielzahl von Stoffen aus dem alltäglichen Gebrauch im Ablauf von kommunalen Kläranlagen wieder. Im Gegensatz zu den abgaberelevanten Abwasserparametern wie CSB, Stickstoff oder Phosphor liegen diese Substanzen z.T. in sehr geringen Konzentrationen im Abwasser vor: Das Spektrum der quantitativ nachweisbaren Konzentrationen dieser Einzelsubstanzen reicht hierbei von wenigen Nanogramm bis hin zu teilweise mehreren Mikrogramm pro Liter. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen hat schon vor einigen Jahren rund 5.000 Substanzen als potenziell umweltrelevant eingestuft [Mertsch, 2012]. Diese Substanzen sind i.d.R. biologisch nicht oder nur schwer abbaubar, weswegen sie den Abwasserreinigungsprozess, auch wenn die Kläranlage dem Stand der Technik entspricht, nahezu ungehindert passieren und somit in die Gewässer gelangen [Fahlenkamp et al., 2004]. Selbst im Trinkwasser, das aus Oberflächenwasser aufbereitet wurde, sind heutzutage einige der in Kläranlagenabläufen enthaltenen Substanzen wiederzufinden. Als Beispiel hierfür ist der Süßstoff Acesulfam anzuführen, der deshalb auch oftmals als Indiz für das Vorkommen von kommunalem Abwasser herangezogen wird [Scheurer et al., 2009]. – Von einer Gefährdung des Menschen durch das Vorliegen von „Spuren“ dieser Substanzen in den Gewässern ist nach Ansicht der Toxikologen derzeit nicht auszugehen. Einige dieser Substanzen werden im Rahmen der europäischen Wasserrahmenrichtlinie allerdings als „gefährliche Stoffe“ eingestuft [2000/60/EG, Wasserrahmenrichtlinie], da deren Anwesenheit ökotoxikologische Wirkungen hinterlassen kann [Fent, 2006; Oehlmann et al., 2006]. Die Definition „gefährlich“ bezieht sich dabei auf langfristige Risiken durch die nicht wieder rückgängig zu machende Anreicherung von biologisch aktiven, organisch-synthetischen Substanzen in Organismen und Ökosystemen.

Untersuchungen der Hochschule Biberach haben gezeigt [Metzger, 2010], dass durch den Einsatz von Pulveraktivkohle unterschiedliche organische Spurenstoffe aus dem kommunalen Abwasser entfernt werden können. Auf Grundlage der im halbtechnischen Maßstab gewonnenen Erkenntnisse durch den Versuchsbetrieb im Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm, wurde im Klärwerk Mannheim eine Adsorptionsstufe für die Behandlung einer Abwassermenge von 300 L/s eingerichtet.

Die Bewertung der Spurenstoffelimination wurde bei bisherigen Untersuchungen zur Anwendung von Pulveraktivkohle an der Entnahme von ausgewählten Arzneimittelwirkstoffen sowie

nicht-ionischen Röntgenkontrastmitteln festgemacht [Metzger, 2010]. Im Rahmen der wissenschaftlichen Begleitung des Betriebs der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim soll daher im Auftrag des Regierungspräsidiums Karlsruhe geprüft werden, inwiefern mit Pulveraktivkohle neben Arzneimittelrückständen und Röntgenkontrastmitteln noch weitere Spurenstoffe gezielt aus kommunalem Abwasser entfernt werden können.

Mit den Untersuchungen soll zum einen eine Aussage hinsichtlich der Verbesserung der Abwasserqualität explizit für das Klärwerk Mannheim getroffen werden können. Zum anderen soll gleichzeitig aufgezeigt werden, inwieweit Kläranlagen, die bislang noch nicht über eine Filtration als letzten Verfahrensschritt verfügen, durch die Implementierung einer Adsorptionsstufe mit anschließender Filtration ihre Ablaufqualität verbessern können.

Des Weiteren soll der Frage nachgegangen werden, ob der Umfang der Spurenstoffelimination an der Entnahme eines bzw. einiger weniger Leitparameter festgemacht werden kann.

1 Pulveraktivkohleanwendung im Klärwerk Mannheim

1.1 Verfahrensprinzip

Abbildung 1-1 zeigt sowohl das Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe als auch deren Anordnung innerhalb des Reinigungsprozesses. Das Prinzip der Adsorptionsstufe basiert auf der Mehrfachbeladung von Aktivkohle: Hierzu wird die Pulveraktivkohle (PAC) zunächst dem biologisch gereinigten Abwasser im Bereich des Kontaktreaktors zugegeben. Um die Kohle im anschließenden Sedimentationsbecken abtrennen zu können, müssen dem Abwasser zusätzlich Fällmittel zum Aufbau einer absetzbaren Flocke als auch Polymere (Flockungshilfsmittel) zugesetzt werden. Der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Kohle-Schlamm“ wird zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle wieder als „Rücklaufkohle“ in den Kontaktreaktor zurückgeführt.

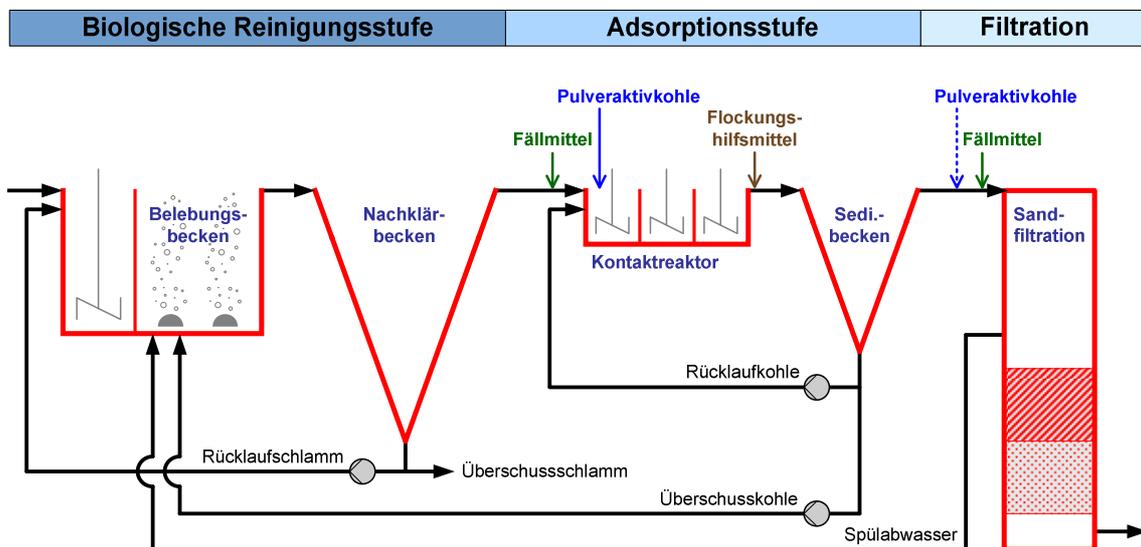


Abbildung 1-1: Einbindung der Adsorptionsstufe in den Reinigungsprozess

Der Betrieb einer Adsorptionsstufe erfordert zugleich die Nachschaltung einer Filtration zur Sicherstellung eines weitestgehenden Rückhaltes der PAC. Den halbtechnischen Untersuchungen im Klärwerk Steinhäule zufolge muss die Filtration hierzu als Flockungsfiltration betrieben werden, d.h. dem Abwasser muss vor dem Filter nochmals Fällmittel zugegeben werden [Röbler, 2007].

Das Spülwasser als auch die aus der Adsorptionsstufe abgezogene Überschussschle werden zur weiteren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Pulverkohle in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt. Zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm wird die PAC aus dem Reinigungsprozess entfernt.

Im Nachfolgenden wird die Einrichtung der Adsorptionsstufe zusammen mit der Rückführung des Spülwassers sowie der Überschussschle in die biologische Reinigungsstufe als adsorptives Verfahrenskonzept bezeichnet. Die zusätzliche Reinigungsleistung des Verfah-

renskonzeptes setzt sich demnach aus den Entnahmen in der Adsorptionsstufe und der Filtration sowie der zusätzlichen Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe zusammen.

1.2 Ausbaugröße

Mit der Nachrüstung einer Kläranlage um eine zusätzliche Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination wird das Ziel verfolgt, den Frachteintrag von Spurenstoffen in ein Gewässer zu reduzieren. Auswertungen von Jahresdaten in Stundenauflösung mehrerer Kläranlagen in Baden-Württemberg haben gezeigt, dass mit einer Ausbaugröße der zusätzlichen Reinigungsstufe auf den halben, maximal biologisch behandelbaren Volumenstrom bereits etwa 90 Prozent der jährlich biologisch gereinigten Abwassermenge gezielt behandelt werden kann [Metzger und Kapp, 2008; Metzger, 2010].

1.3 Einrichtung einer Adsorptionsstufe im Klärwerk Mannheim

1.3.1 Klärwerk Mannheim

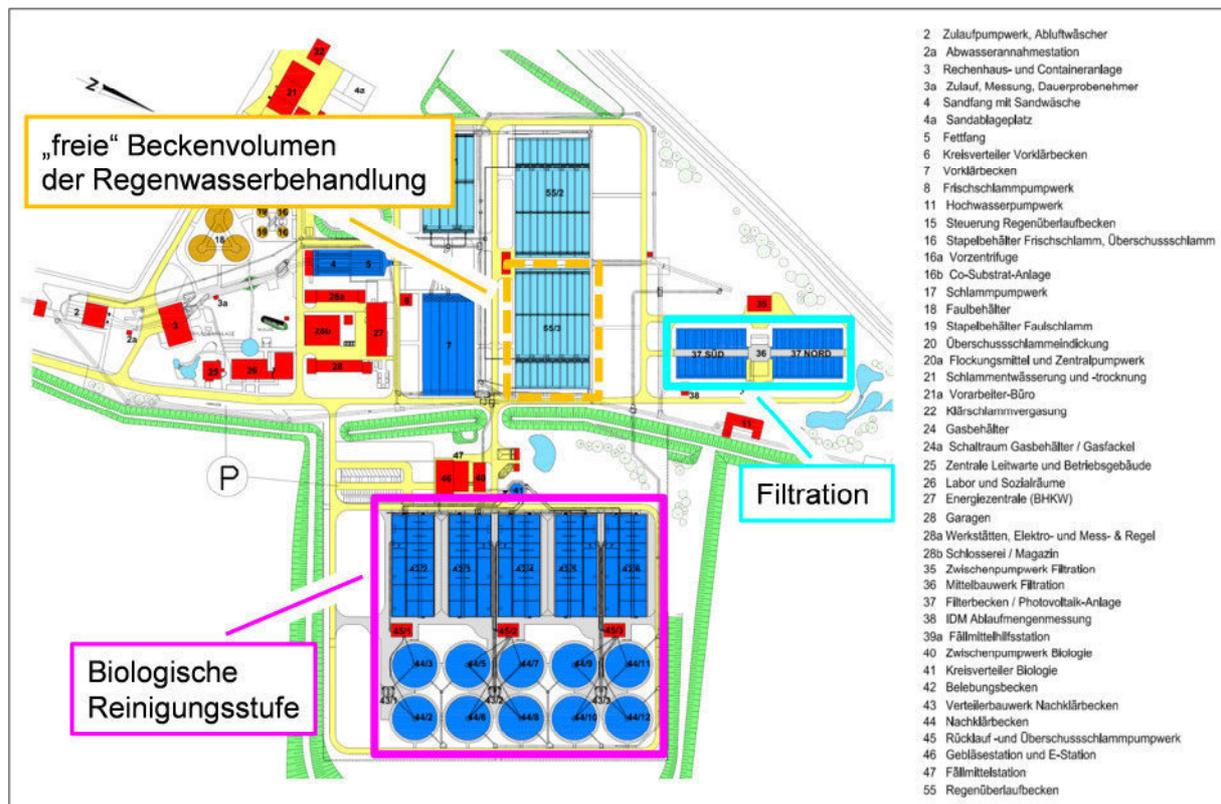


Abbildung 1-2: Lageplan Klärwerk Mannheim [Quelle: Stadtentwässerung Mannheim]

Das Klärwerk Mannheim hat eine Ausbaugröße von 725.000 EW. Bei Regenwetter können maximal 4.000 L/s in der biologischen Stufe des Klärwerks sowie der anschließenden Filtration gereinigt werden.

Die heutige 5-straßige biologische Reinigungsstufe (vgl. Abbildung 1-2) wurde 2000 in Betrieb genommen [Broschüre Klärwerk Mannheim, 2000] und ersetzte die bisherige zweistufige biologische Stufe, bestehend aus dem Belebungsverfahren und einer anschließenden Trockenfiltration. Durch den Neubau der biologischen Stufe wurde die Trocken- bzw. Biofilt-

ration zu einer im Überstau betriebenen Flockungsfiltration umgerüstet: Hierfür wurde eine zusätzliche Fällmitteldosierstelle vor der Filtration installiert. Der vorhandene Filteraufbau mit der ursprünglichen Schichtung von 25 cm Stützschiicht (Kies), 55 cm unterer Filterschiicht (Sand) und 100 cm oberer Filterschiicht (Blähschiefer) [Broschüre Klärwerk Mannheim, 1986] wurde beibehalten. Die Filtration besteht aus 4 x 8 Filterkammern mit einer Oberfläche von 87 m²/Filterkammer.

1.3.2 Ausgangslage zur Einrichtung einer Adsorptionsstufe

Im Klärwerk Mannheim sind aufgrund der nicht mehr benötigten Beckenvolumina der Regenwasserbehandlung günstige Voraussetzungen zur Implementierung einer Adsorptionsstufe gegeben. In diesem Beckenvolumen war bis zur Inbetriebnahme der neuen biologischen Reinigungsstufe ursprünglich ein Teil der ersten biologischen Stufe eingerichtet.

Die Auswertung der in der biologischen Stufe gereinigten Wassermengen von mehreren Jahren zeigt (vgl. Abbildung 1-3), dass im Klärwerk Mannheim bereits mit einer Ausbaugröße der Adsorptionsstufe von 1.500 L/s etwa 85 Prozent der behandelten Jahreswassermenge gezielt in der vierten Reinigungsstufe gereinigt werden kann.

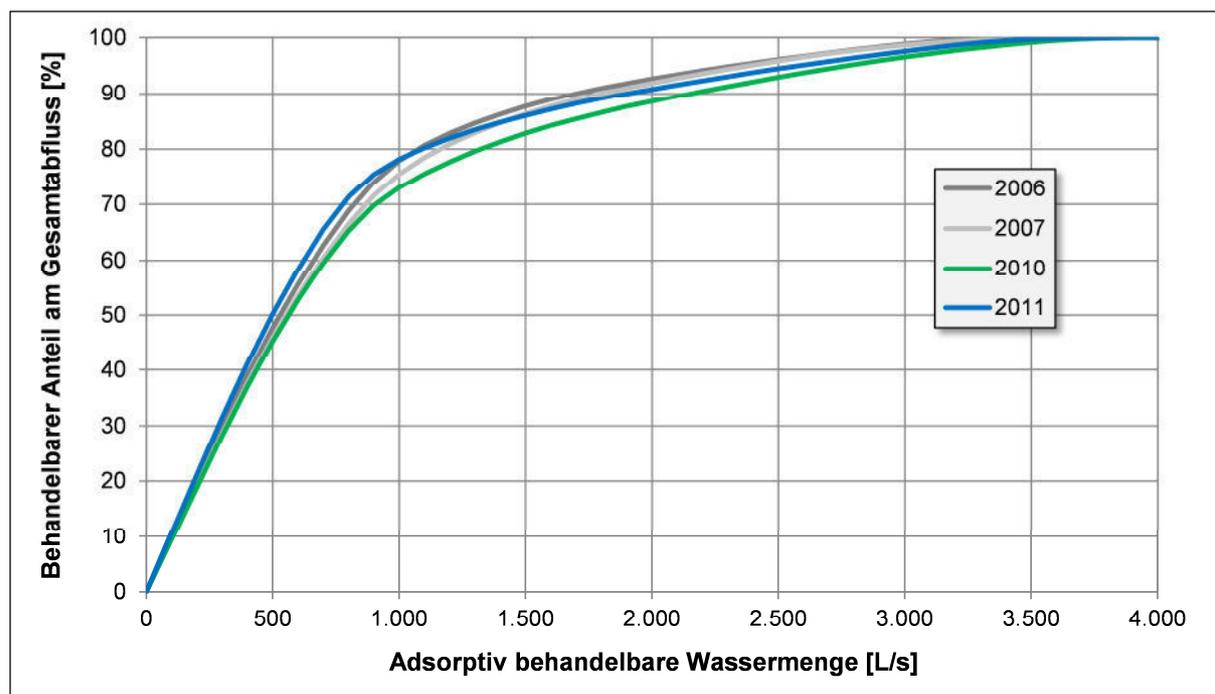


Abbildung 1-3: Behandelbarer Anteil am jährlichen Gesamtabfluss in Abhängigkeit der Ausbaugröße einer zusätzlichen Reinigungsstufe im Klärwerk Mannheim

1.3.3 Aktuelle Umsetzung

Für die Beurteilung der zusätzlichen Reinigungsleistung des adsorptiven Verfahrenskonzeptes als auch für die Bewertung der daraus resultierenden Verbesserung der heutigen Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim wurde, gemäß den Vorüberlegungen zur Auslegung einer Adsorptionsstufe im Klärwerk Mannheim, das adsorptive Verfahrenskonzept als Teilstrombehandlung für ein Fünftel des zu behandelnden Volumenstromes realisiert. Im Nachfolgenden wird zwischen der Straße_a und der Straße_b unterschieden. Straße_b bildet die Vergleichsstraße, d.h. in dieser Straße wird das Abwasser wie bisher in der biologischen Reini-

gungsstufe sowie der anschließenden Filtration gemäß den heutigen Vorschriften behandelt. In der Straße_a hingegen wird zusätzlich PAC eingesetzt. Abbildung 1-4 zeigt das verfahrenstechnische Konzept der aktuellen Umsetzung der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim.

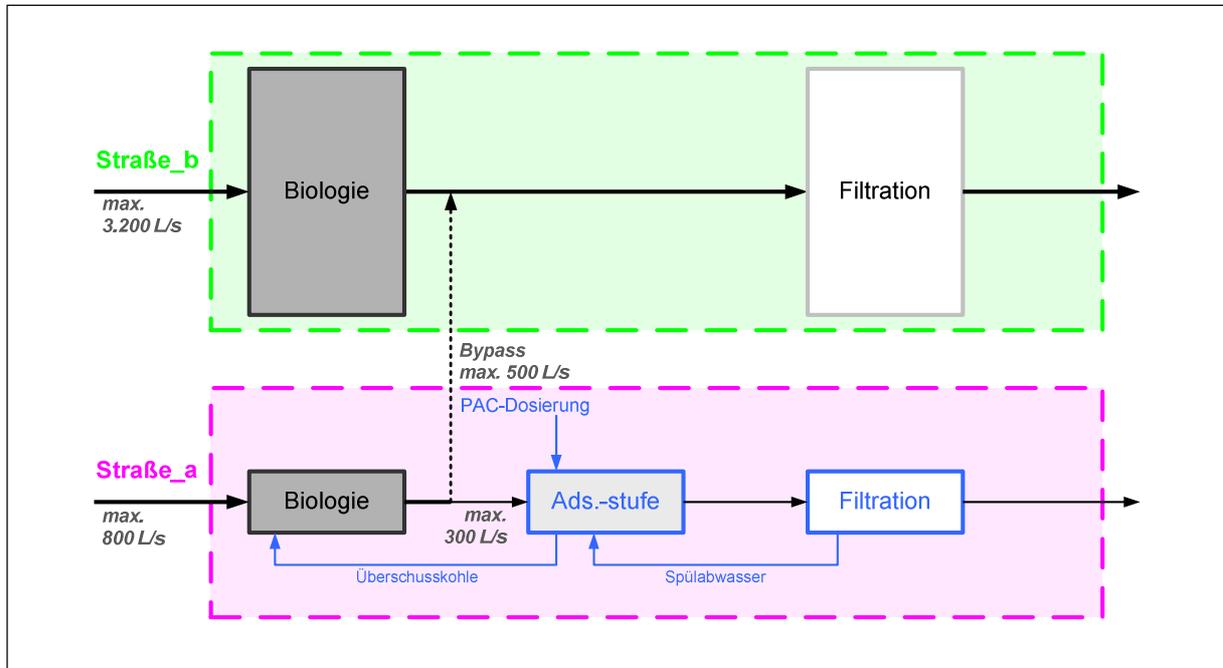


Abbildung 1-4: Einrichtung der adsorptiven Teilstrombehandlung im Klärwerk Mannheim

Die Adsorptionsstufe wurde im Anschluss an die biologische Reinigungsstufe der Straße_a in einem Teil des vorhandenen Beckenvolumens der Regenwasserbehandlung eingerichtet. Für die Sicherstellung eines weitestgehenden Feststoffrückhaltes in der Filtration_a wurde das alte Filtermaterial in den für die Untersuchungen bereitgestellten Filterkammern durch neues Filtermaterial ersetzt. Die Auswahl der beiden eingesetzten Filtermaterialien (50 cm Anthrazit, 70 cm Quarzsand) als auch die Festlegung der jeweiligen Schichthöhe basiert auf den halbertechnischen Untersuchungen im Klärwerk Steinhäule, Neu-Ulm [Röbler, 2007]. Das Spülabwasser der Filtration_a wird aufgrund der baulichen Anordnung der Reinigungsstufen im Klärwerk Mannheim, entgegen der schematischen Darstellung des adsorptiven Verfahrenskonzeptes (vgl. Abbildung 1-1), über ein Ausgleichsbecken in den Kontaktreaktor der Adsorptionsstufe zurückgeführt. Die aus der Adsorptionsstufe abgezogene Überschussschöle wird direkt in die Nitrifikationszone der biologischen Reinigungsstufe der Straße_a gefördert.

In der Straße_b wurden für die Untersuchungen keine baulichen Veränderungen vorgenommen.

Die Adsorptionsstufe wurde auf einen maximalen Volumenstrom von 300 L/s (= $1/5 \times 1.500$ L/s) ausgelegt. Bei einer Abwassermenge von mehr als 1.500 L/s wird ein Teil des Abwassers nach der biologischen Stufe der Straße_a (> 300 L/s) entsprechend der angedachten Teilstrombehandlung für das Klärwerk Mannheim vor der Adsorptionsstufe abgeschlagen und direkt der Filtration der Straße_b zugeführt. Dieser abgeschlagene Teilstrom erfährt insofern eine „teil-adsorptive“ Behandlung, als dass er bereits mit dem durch die

Überschusskohle beaufschlagten belebten Schlamm in der biologischen Reinigungsstufe_a behandelt wurde.

2 Angaben zur Betriebsweise und Probenahme

2.1 Verwendete Dosiermittel

Die Untersuchungen zur Spurenstoffelimination durch die eingesetzte Verfahrenstechnik wurden primär mit der PAC „SAE Super“ der Fa. Norit durchgeführt, da für dieses Produkt aufgrund des überwiegenden Einsatzes in den halbtechnischen Untersuchungen bereits die meisten Erfahrungen beziehungsweise Vergleichsmöglichkeiten hinsichtlich der Entnahme von gelöster Restorganik gegeben sind. Um ein weiteres Produkt im technischen Maßstab zu testen, wurde in einer zweiten Phase die PAC mit der Handelsbezeichnung „AquaSorb 5000-P“ der Fa. Jacobi Carbons als Adsorbens eingesetzt. Die Produktspezifikationen der eingesetzten PACs können Anhang A entnommen werden.

Die Fällmittelzugabe erfolgte im Bereich der Adsorptionsstufe mit einer Menge von 2 mg Al/L zum Aufbau von absetzbaren Flocken. Vor der Filtration wurde dem Abwasser nochmals 0,5 mg Al/L zudosiert. In beiden Fällen wurde das Produkt „SACHTOKLAR“ (Fa. Sachtleben Wasserchemie), bei welchem es sich um ein Polyaluminiumchlorid handelt, verwendet.

Als Flockungshilfsmittel wurde im Bereich der Adsorptionsstufe das mittelalanionische Produkt „PRAESTOL 2340“ der Fa. Ashland mit einer Zugabemenge von ~ 0,3 mg/L eingesetzt.

2.2 Probenahmetage

Die Abwasserproben wurden an zehn ausgewählten Tagen auf Spurenstoffe untersucht, wobei an sieben Messtagen die PAC „SAE Super“ mit Dosiermengen von 10 mg/L, 20 mg/L und 30 mg/L als Adsorbens eingesetzt wurde. An den übrigen drei Messtagen wurde die Adsorptionsstufe mit der PAC „AquaSorb 5000-P“ betrieben. Die Probenahmetage sowie weitere Angaben zur Zuflusssituation und den im Ablauf der Nachklärung_b vorliegenden DOC-Konzentrationen sind in Tabelle 2-1 aufgelistet.

Tabelle 2-1: Probenahmetage mit Angabe der jeweils eingesetzten Pulveraktivkohlesorte

Nr.	Wochentag	Datum	Zuflussmenge ins Klärwerk	DOC NKB_b	Eingesetzte Pulveraktivkohle	
					Produktbezeichnung	Dosiermenge
[-]	[-]	[-]	[m³/d]	[mg/L]	[-]	[mg/L]
1	Mittwoch	15.12.2010	65.158	10	Norit „SAE Super“	~ 10
2	Dienstag	03.05.2011	60.564	14		~ 10
3	Mittwoch	05.10.2011	56.683	10		10
4	Dienstag	18.10.2011	76.371	10		10
5	Sonntag	06.11.2011	49.509	11		20
6	Mittwoch	16.11.2011	57.705	11		20
7	Mittwoch	07.12.2011	136.143	12		30
8	Mittwoch	01.02.2012	60.160	12	Jacobi „AquaSorb 5000-P“	10
9	Dienstag	13.03.2012	66.364	10		10
10	Mittwoch	28.03.2012	59.331	11		10

Zu den Zeitpunkten der Spurenstoffprobenahme Nr. 1 und Nr. 2 wurde die PAC dem Abwasser mit einem volumenproportionalen Dosiersystem zugegeben. Diese Art der Dosierung über die „Kennlinie einer Feindosierschnecke“ lässt aufgrund der auftretenden Dosiergenauigkeit durch die Eigenschaften des dosierten Mediums PAC keine genaue Aussage über die tatsächliche Dosiermenge zu. Die Angabe der Dosiermenge lässt sich daher nur „ungefähr“ beziffern. Erst durch den Umbau der Dosiertechnik auf eine gravimetrische Messung und Regelung konnte die Einhaltung der gewünschten Dosiervorgabe sichergestellt werden.

3 Analytik und Beurteilungsmaßstab

3.1 Analytik

3.1.1 Analyseninstitut

Die Untersuchungen der Abwasserproben auf Spurenstoffe wurden vom Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe unter Anwendung der in Tabelle 3-1 aufgeführten Analyseverfahren durchgeführt.

Tabelle 3-1: *Eingesetzte Analyseverfahren zur Bestimmung der jeweiligen Einzelsubstanzen*

Analyseverfahren	Anwendung für folgende	
	Substanzklassen	Einzelsubstanzen
DIN EN 1484-H3	Summenparameter	DOC
DIN 38407-F22 (HPLC-FLD mit Nachsäulenderivatisierung)	Pestizide und deren Metabolite	Glyphosat, AMPA
DIN EN ISO 15913-F20 (GC-MS nach Derivatisierung)	Pestizide und deren Metabolite	Bentazon, Mecoprop
DIN EN ISO 16588 (GC-MS nach Derivatisierung)	Synthetische Komplexbildner	alle
HPLC-DAD-FLD nach Festphasenanreicherung	Aromatische Sulfonate	alle
GC-MS nach Festphasenanreicherung	Moschusduftstoffe	alle
	Organophosphate	alle
Headspace-GC-MS	Kraftstoffadditive	alle
LV-GC-CI-MS nach Festphasenanreicherung	Nitrosamine	alle
HPLC-MS-MS nach Festphasenanreicherung	PFT	alle
	Benzotriazole	alle
	Süßstoffe	alle
	Arzneimittelrückstände	alle
	Röntgenkontrastmittel	alle
GC-MS nach Festphasenanreicherung und Derivatisierung	Hormonell wirksame Stoffe	alle

3.1.2 Parameterliste / Messumfang

Für die Auswahl der zu untersuchenden Spurenstoffe wurde zunächst anhand einer Filterablaufprobe (mengenproportionale 24-h-MP) des Klärwerks Mannheim überprüft, welche Substanzen im Abwasser des Kläranlagenablaufs enthalten sind (vgl. Anhang B). Zusammen mit dem Regierungspräsidium Karlsruhe und dem TZW wurde anhand dieser Stoffliste das Spurenstoffmessprogramm für die Untersuchung der adsorptiven Teilstrombehandlung abgestimmt.

Die Abwasserproben wurden jeweils auf das Vorkommen von 180 Einzelsubstanzen überprüft. Einen Überblick über diese Einzelsubstanzen und deren Zuordnung zu den unterschiedlichen Substanzklassen geben Tabelle 3-2 und Tabelle 3-3. Die Anwendungsgebiete werden nachfolgend beschrieben.

Bei den analysierten Substanzen aus der Gruppe der Pestizidrückstände handelt es sich ausnahmslos um Herbizid-Wirkstoffe bzw. deren Metabolite, welche überwiegend in der Landwirtschaft in Pflanzenschutzmitteln Anwendung finden und durch Auswaschungen während Regenereignissen in das Abwasser gelangen können. Darüber hinaus finden sich Her-

bizide bspw. in Fassadenanstrichen oder in wurzelfesten Bitumenbahnen zur Abdichtung von Flachdächern, um einer Zerstörung der Bahnen durch einwachsende Wurzeln vorzubeugen.

Tabelle 3-2: *Untersuchte Substanzen aus den Gruppen der Pestizide und -metabolite, synthetischen Komplexbildner, Industriechemikalien, Süßstoffe und hormonell wirksamen Stoffe*

Pestizide und Pestizidmetabolite		
Glyphosat Mecoprop	AMPA	Bentazon
Synthetische Komplexbildner		
NTA (Nitrilotriacetat) PDTA (1,3-Propyldiamintetraacetat)	EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat) MGDA (Methylglycindiacetat)	DTPA (Diethylenetriaminpentaacetat) ADA (beta-Alanindiacetat)
Industriechemikalien		
Aromatische Sulfonate		
Naphthalin-1,3,5-trisulfonat Naphthalin-1,3-disulfonat Naphthalin-1,7-disulfonat Naphthalin-2,7-disulfonat 3-Aminonaphthalin-1,5-disulfonat 4,4'-Dinitrostilben-2,2'-disulfonat	Naphthalin-1,3,6-trisulfonat Naphthalin-1,5-disulfonat Naphthalin-1-sulfonat Naphthalin-2-sulfonat 3-Hydroxynaphthalin-2,7-disulfonat 2-Hydroxy-4,6-bis(4-sulfanilo)-1,3,5-triazin	Naphthalin-1,3,7-trisulfonat Naphthalin-1,6-disulfonat Naphthalin-2,6-disulfonat 2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonat 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonat 4,4'-Diamino-1,1'-bianthrachinon-3,3'-disulfonat
Moschusduftstoffe		
AHTN DPMI Moschus-Xylol Moschus-Tibeten	HHCB AHMI Moschus-Keton Moschus-Mosken	ADBI ATII Moschus-Ambrette
Organophosphate		
Triethylphosphat Triphenylphosphat Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat	Tri-n-butylphosphat Tris-(2-ethylhexyl)-phosphat	Trikresylphosphat (o-, m- u. p-Isomer) Tris-(2-chlorethyl)-phosphat
Kraftstoffadditive		
ETBE	MTBE	TAME
Nitrosamine		
NDMA NDPA NPYR	NEMA NDBA NMOR	NDEA NPIP
PFT		
Perfluorbutanoat (PFBA) Perfluorheptanoat (PFHpA) Perfluordecanoat (PFDA) Perfluorbutansulfonat (PFBS) Perfluordecansulfonat (PFDS) 2H,2H-Perfluordecanoat (H2PFDA)	Perfluorpentanoat (PFPA) Perfluoroctanoat (PFOA) Perfluorundecanoat (PFUnA) Perfluorhexansulfonat (PFHxS) Perfluoroctansulfonsäureamid (PFOSA) 2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanoat (H4PFUnA)	Perfluorhexanoat (PFHxA) Perfluornonanoat (PFNA) Perfluordodecanoat (PFDoA) Perfluoroctansulfonat (PFOS) 7H-Dodecafluorheptanoat (HPFHpA) 1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS)
Benzotriazole		
Benzotriazol	4-Methylbenzotriazol	5-Methylbenzotriazol
Süßstoffe		
Acesulfam Sucralose	Cyclamat	Saccharin
Hormonell wirksame Stoffe		
Bisphenol A Estron Norethisteron	4-tert-Oktylphenol 17-beta-Estradiol 17-alpha-Ethinylestradiol	4-iso-Nonylphenol Mestranol Estriol

Synthetische Komplexbildner werden in großem Maßstab eingesetzt, um Metallionen im Wasser durch Komplexbildung „abzufangen“ und dadurch unerwünschte Störungen bei verschiedensten Prozessen (Gewerbe, Industrie, Haushalt) zu unterbinden. Bspw. findet NTA vorwiegend Anwendung in Waschmitteln zur Wasserenthärtung (= Ersatzstoff für Phosphat).

EDTA als starker Komplexbildner hat mehrere Verwendungsmöglichkeiten: in der Fotobranche, in Kosmetika sowie ebenfalls in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Zu den aromatischen Sulfonaten gehören hauptsächlich entsprechend sulfonierte Naphthaline, Stilbene und Anthrachinone sowie – hier nicht untersucht – sulfonierte Benzole und Bisphenole. Die Sulfonierung von Aromaten verfolgt primär das Ziel, ihnen eine größere Wasserlöslichkeit zu verleihen. Verwendung finden diese Substanzen als Vor- und Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen, optischen Aufhellern, Netz- und Dispergiermitteln sowie Pharmazeutika. Darüber hinaus dienen sie bspw. als Hilfsstoffe der Gerberei- und Textilindustrie, als Betonzusatzstoffe oder Stabilisatoren.

Da natürlicher Moschus sehr teuer ist und zudem nur begrenzt zur Verfügung steht, werden heute vorwiegend synthetische Moschusduftstoffe eingesetzt. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Nitromoschusverbindungen (u.a. Moschus-Xylol, Moschus-Tibeten, Moschus-Keton, ...) und polyzyklische Moschusverbindungen (u.a. Gruppe der Galaxolide (HHCB) und Gruppe der Tonalide (AHTN)). Eingesetzt werden diese Duftstoffe bspw. in Wasch- und Putzmitteln, in Hautcremes, Seifen, Badezusätzen, Haarshampoos, Parfums, Raumsprays oder Räucherstäbchen.

Organophosphate werden hauptsächlich als Flammschutzmittel und Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt. Daneben finden diese Stoffe aber auch Verwendung bei der Herstellung von Pharmazeutika, Agrarchemikalien, Schmierölen und Lacken als Lösungsmittel oder als Trägermaterial für einzuarbeitende Additive.

Bei den Kraftstoffadditiven handelt es sich um Substanzen aus der Gruppe der Ether. Sie werden zur Erhöhung der Klopfestigkeit, auch ausgedrückt durch die Oktanzahl, zugegeben. Da ETBE sowohl aus fossilen Rohstoffen als auch aus Bioethanol erzeugt werden kann, findet inzwischen überwiegend diese Substanz Verwendung. Hingegen lässt sich MTBE nur aus fossilen Rohstoffen herstellen.

Nitrosamine werden bei einer Reihe technischer Prozesse aus Aminen gebildet, so etwa bei Röstprozessen, bei der Herstellung von Gummi, Farben und Detergentien, in Gerbereien und bei der Anwendung halbsynthetischer Kühlschmiermittel. Darüber hinaus sind Nitrosamine insbesondere in geräucherten und mit Nitrit gepökelten Fleisch- und Fischwaren, Malzprodukten, Bier und Tabak enthalten.

PFT ist die Abkürzung für Perfluortenside. Sie weisen eine hohe Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung und Verwitterung auf. Aufgrund ihrer schmutz-, farb-, fett-, öl- und wasserabweisenden Eigenschaften finden perfluorierte Verbindungen Anwendungen in zahlreichen Industrie- und Konsumprodukten, hauptsächlich im Bereich der Oberflächen- und Papierveredelung und der Spezialchemie. Sie werden als wasserabweisende Beschichtung von Papier und Verpackungen, Textilien (wasserdichte und atmungsaktive Funktionskleidung), Möbeln und Baumaterialien eingesetzt sowie zur Beschichtung von Pfannen und Töpfen, denn sie sind außerdem hitzestabil. Darüber hinaus finden sie Anwendung in Farben, Reinigungsmitteln, Kosmetikartikeln, Pflanzenschutzmitteln, Feuerlöschern und hydraulischen Flüssigkeiten.

Substanzen aus der Gruppe der Benzotriazole werden als Korrosionsschutzmittel sowohl in Farben und Lacken als auch in Kühlflüssigkeiten, Frostschutzmitteln, Enteisungsmitteln und

Geschirrspülmitteln eingesetzt. Weiterhin werden sie in der Industrie Kühlschmiermitteln der Fertigungstechnik zugegeben. In fotografischen Entwicklern dienen sie der Verminderung von Schleierbildung auf dem Film.

Künstliche Süßstoffe kommen als Zuckerersatzstoffe in zahlreichen Getränken und Lebensmitteln vor. Sie sind ausführlich untersucht und gelten als gesundheitlich unbedenklich. Da sie über den Urin ausgeschieden werden und somit ins Abwasser gelangen, eignen sie sich jedoch sehr gut als Indikatoren für kommunales Abwasser.

Der Gruppe der hormonell wirksamen Stoffe werden sowohl natürliche Hormone, wie bspw. die weiblichen Sexualhormone Estron, 17 β -Estradiol und Estriol, als auch synthetisch hergestellte Hormone, wie bspw. 17 α -Ethinylestradiol (Wirkstoff der Antibabypille) zugeordnet. Weiterhin enthält diese Gruppe Industriechemikalien, welche auf das Hormonsystem von Organismen eine estrogenartige Wirkung haben können. Hierzu zählt bspw. Bisphenol A, das in Kunststoffen oder in Thermopapier enthalten sein kann.

Tabelle 3-3: *Untersuchte Substanzen aus den Gruppen der Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel*

Arzneimittelrückstände		
Azithromycin	Meclocyclin	Diazepam
Clarithromycin	Oxytetracyclin	Diclofenac
Dehydrato-Erythromycin A	Tetracyclin	Paracetamol
Oleandomycin	Ciprofloxacin	Salicylsäure
Roxithromycin	Enoxacin	Etofibrat
Spiramycin	Enrofloxacin	Fenofibrat
Tylosin	Norfloxacin	Fenofibrinsäure
Sulfadiazin	Ofloxacin	Fenoprofen
Sulfadimidin	Atenolol	Gemfibrozil
Sulfamerazin	Betaxolol	Ibuprofen
Sulfamethoxazol	Bisoprolol	Indomethacin
Amoxicillin	Clenbuterol	Ketoprofen
Cloxacillin	Cyclophosphamid	Naproxen
Dicloxacillin	Dimethylaminophenazon	Pentoxifyllin
Nafcillin	Ifosfamid	Phenacetin
Oxacillin	Metoprolol	Venlafaxin
Penicillin G	Phenazon	Gabapentin
Penicillin V	Pindolol	Hydrochlorothiazid
Chloramphenicol	Propranolol	Irbesartan
Clindamycin	Propyphenazon	Losartan
Dapson	Salbutamol	Valsartan
Furazolidon	Simvastatin	Enalapril
Metronidazol	Sotalol	Metformin
Ronidazol	Terbutalin	Guanylharnstoff
Trimethoprim	Bezafibrat	4-Acetylaminoantipyrin
Chlortetracyclin	Carbamazepin	4-Formylaminoantipyrin
Doxycyclin	Clofibrinsäure	
Röntgenkontrastmittel		
Iotalaminsäure	Ioxaglinsäure	Ioxithalaminsäure
Amidotrizoesäure	Iohexol	Iomeprol
Iopamidol	Iopromid	Iodipamid

Bei den Arzneimittelrückständen handelt es sich um Arzneimittelwirkstoffe oder deren Metabolite. Die meisten Substanzen stammen aus der Humanmedizin, jedoch werden sie teilweise ebenfalls in der Veterinärmedizin eingesetzt. Dies betrifft insbesondere die Gruppe der Tetracycline, die zu den Antibiotika gehören. Daneben wurden die Abwasserproben auf unterschiedlichste Substanzen aus den Gruppen der Lipidsenker, Antidiabetika, β -Blocker, Analgetika, Antiepileptika, Psychopharmaka und Antiphlogistika analysiert. Die Substanzen

gelangen zum einen über den Kot und den Urin in das Abwasser, zum anderen werden nicht mehr benötigte Medikamente teilweise unsachgemäß über die Toilette entsorgt.

Röntgenkontrastmittel (RKM) werden diagnostisch eingesetzt, da sie die Röntgenstrahlen stärker als normale Weichteilgewebe absorbieren. Dadurch können Blutgefäße oder innere Organe wie bspw. der Magen, der Darm oder die Nieren auf dem Röntgenbild deutlich sichtbar dargestellt werden. Unterschieden wird hierbei zwischen ionischen RKM (Wortendung: -säure) und nicht-ionischen RKM (Wortanfang: I_o-), wobei letztgenannte in einem deutlich höheren Umfang verwendet werden, da sie in der Regel weniger freies Jodid enthalten und daher für die Schilddrüse weniger belastend sind.

Unter den analysierten Substanzen befinden sich keine Vertreter aus der aktuell gültigen Liste prioritärer Stoffe (vgl. Anhang C, Tabelle C-1). Allerdings wurde Ende Januar 2012 eine Erweiterung dieser Liste um 15 weitere Stoffe vorgeschlagen (vgl. Anhang C, Tabelle C-2). Hierunter befinden sich u.a. die vier Substanzen 17 α -Ethinylestradiol, 17 β -Estradiol, Diclofenac und PFOS, welche im Rahmen der in diesem Bericht vorgestellten Spurenstoffmessungen untersucht wurden.

Da durch die Einzelstoffbestimmung eine eventuelle toxische oder endokrine Wirkung des im Abwasser enthaltenen „Stoffgemisches“ auf Organismen nicht erfasst werden kann, wurden bei Anwendung der PAC „SAE Super“ zusätzlich zwei biologische „Wirktests“ durchgeführt: Mit Hilfe des Leuchtbakterienhemmtests kann die Toxizität in Bakterien bestimmt werden. Der hefebasierte Yeast-Estrogen-Assay, kurz als YES-Assay bezeichnet, dient der Erfassung der hormonellen Wirkung. Anhand der vorliegenden Messergebnisse beider Tests kann jedoch keine Aussage hinsichtlich der Verringerung der toxischen bzw. endokrinen Wirkung des Abwassers durch die Behandlung mit PAC getroffen werden, da an fünf von sieben Messtagen die entsprechende Bestimmungsgrenze bereits im Ablauf der Nachklärung_b unterschritten wurde.

Allerdings ist bekannt, dass estrogene Belastungen bereits in sehr geringen Konzentrationen, welche bspw. mit dem YES-Assay nicht mehr zu erfassen sind, eine Wirkung hervorrufen können. Daher wurde als zusätzliche Erfolgskontrolle der implementierten Verfahrenstechnik während der Anwendung der PAC „AquaSorb 5000-P“ über einen Zeitraum von vier Wochen ein aktives Fischmonitoring durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden in einem gesonderten Bericht („Verminderung von estrogen wirksamen Substanzen im Abwasser durch den Einsatz von Pulveraktivkohle“) dargestellt.

3.1.3 Leitparameter anderer Länder

Die Problematik des Spurenstoffeintrags über Kläranlagen in die Gewässer wurde nicht nur in Baden-Württemberg erkannt, sondern auch in anderen Ländern: Auf nationaler Ebene beschäftigt man sich insbesondere in Nordrhein-Westfalen (NRW) mit dieser Thematik. 2008 gab es vom heutigen Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz (MKULNV) des Landes NRW eine Ausschreibung von Ideenwettbewerben zum Thema des Gewässerschutzes. Unter dem Titel „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ werden seit 2010 mehrere eigenständige Forschungsvorhaben durchgeführt. Um die Spurenstoffmessungen der einzelnen Projekte aufeinander abzustimmen,

wurde eine Liste erarbeitet, welche für die einzelnen Stoffgruppen typische Leitsubstanzen enthält (siehe Tabelle 3-4). Zudem soll hierdurch der Messumfang reduziert werden.

Tabelle 3-4: Im Rahmen der Forschungsvorhaben zur MKULNV-Ausschreibung „Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren“ gewählte Leitsubstanzen in NRW (modifiziert nach: Montag et al., 2011)

Gruppe		Leitsubstanz
Pharmaka	Antiepileptika	Carbamazepin
	Nichtopioid-Analgetika	Diclofenac
	Betablocker	Metoprolol
	Antibiotika	Sulfamethoxazol
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol
Diagnostika		Amidotrizoesäure (Röntgenkontrastmittel)
Endokrin wirksame Substanzen		Bisphenol A
PFT		Perfluorooctansulfonat (PFOS) Perfluorooctanoat (PFOA)
Phosphororganische Verbindungen		TCPP
Bromate		
Künstliche Moschusduftstoffe		AHTN, HHCB
Synthetische Komplexbildner		EDTA

Tabelle 3-5: Stoffe, die in der Schweiz als repräsentativ für einen Großteil der relevanten Spurenstoffe angesehen werden (modifiziert nach: Abegglen et al., 2009)

Gruppe		Leitsubstanz
Humanpharmaka	Antiepileptika	<i>Carbamazepin</i>
	Nichtopioid-Analgetika	<i>Diclofenac</i>
	Lipidsenker	Bezafibrat
	Antibiotika	<i>Sulfamethoxazol</i>
Korrosionsschutzmittel		<i>Benzotriazol</i>
Röntgenkontrastmittel		Iopromid Iopamidol
Hormone		17-alpha-Ethinylestradiol
Pestizide		Atrazin <i>Mecoprop</i>

Substanzen, die nach dem derzeitigen Stand für den Nachweis einer Kläranlage für die Spurenstoffelimination herangezogen werden sollen (Stand 16.05.12)

Auf internationaler Ebene gab es in der Schweiz ebenfalls mehrere Forschungsprojekte, welche sich mit möglichen Maßnahmen zur Eliminierung von Spurenstoffen auf kommunalen Kläranlagen beschäftigen. Auf Grundlage der gewonnenen Ergebnisse sollen in den nächsten Jahren rund 100 der bestehenden 700 Kläranlagen mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe ausgestattet werden. Als mögliche Alternative zur Pulveraktivkohleanwendung wird hierbei die Behandlung mit Ozon gesehen. Auch in der Schweiz wurde eine „Stoffliste“ (siehe Tabelle 3-5) mit Substanzen erstellt, die als repräsentativ für einen Großteil der relevanten Spurenstoffe im Abwasser angesehen werden. Für die zukünftige Beurteilung weiter-

gehender Verfahren in Kläranlagen wurden aus dieser Liste konkret fünf Substanzen vorgeschlagen, welche in schweiz-weiten Messkampagnen in den Abläufen von Kläranlagen in über 90 Prozent aller gemessenen Proben gefunden wurden und die zudem mit einer einzigen Messmethode parallel bestimmt werden können [Eawag, 2011]. Es handelt sich hierbei um Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Mecoprop.

3.2 Probenahmestellen und Bilanzierung der Reinigungsleistung

Abbildung 3-1 zeigt die relevanten Probenahmestellen sowie deren Bezeichnung für die Untersuchung der zusätzlichen Entnahme von Spurenstoffen gegenüber der bestehenden Verfahrenstechnik.

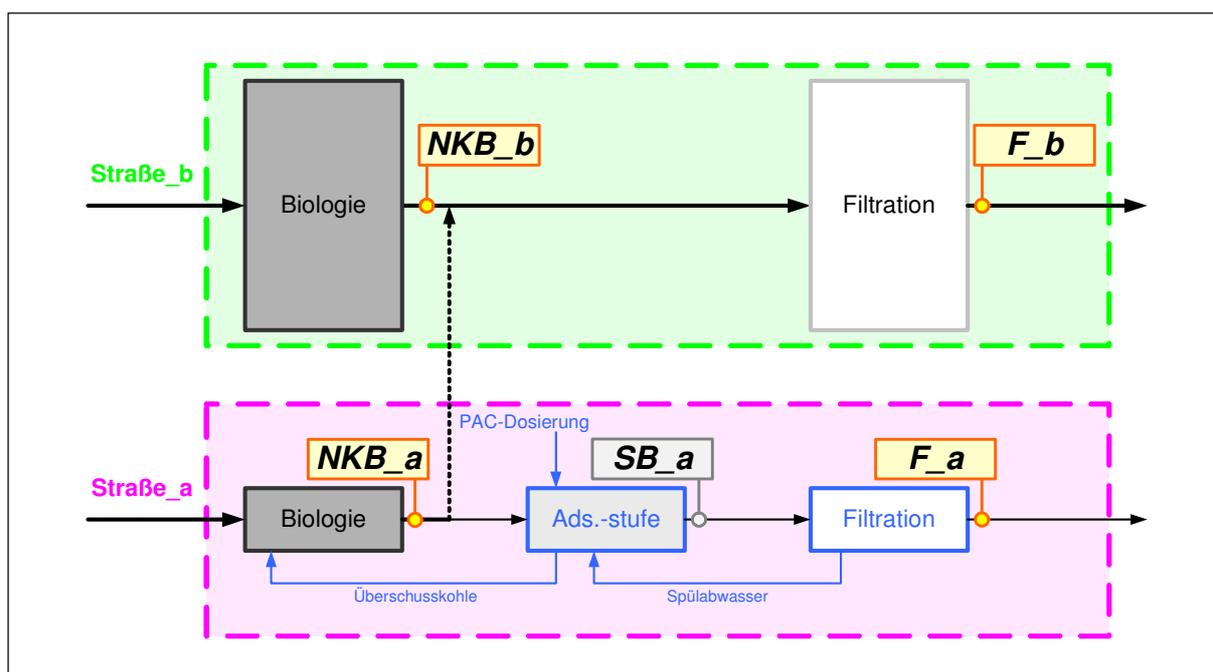


Abbildung 3-1: Probenahmestellen für die Spurenstoffanalytik

Das Beprobungskonzept ermöglicht die Beurteilung verschiedener Reinigungsprozesse. Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3 veranschaulichen die differenzierte Betrachtungsweise zur Bewertung der Spurenstoffentnahme. Der Ablauf der Nachklärung_b (= NKB_b) bildet dabei den Ausgangspunkt der Bilanzierung.

Bei der Bilanzierung der Reinigungsleistung ist zwischen der Beurteilung des Prozesses innerhalb der Straße_a und der Verbesserung der Ablaufqualität zu unterscheiden. Das „Herzstück“ des adsorptiven Prozesses bildet die Adsorptionsstufe, da dort die frische PAC eingesetzt wird. Aufgrund der Notwendigkeit einer Filtration wird im Rahmen der Spurenstoffmessungen darauf verzichtet, die Adsorptionsstufe als alleinige Stufe zu betrachten. Hintergrund für diese Vorgehensweise ist, dass, gemäß den Ergebnissen der halbtechnischen Untersuchungen in Ulm und Lehr, nach der Adsorptionsstufe ein Großteil der in der gelösten Phase des Abwassers vorkommenden Spurenstoffe bereits unterhalb deren Bestimmungsgrenze vorliegt, weshalb für diese Substanzen eine quantitative Aussage zur Elimination in der Filtration_a nicht möglich ist. Der nachgeschaltete adsorptive Reinigungsprozess, bestehend

aus Adsorptionsstufe und Filtration_a, wird daher über den Vergleich der beiden Ablaufproben NKB_a und F_a bewertet.

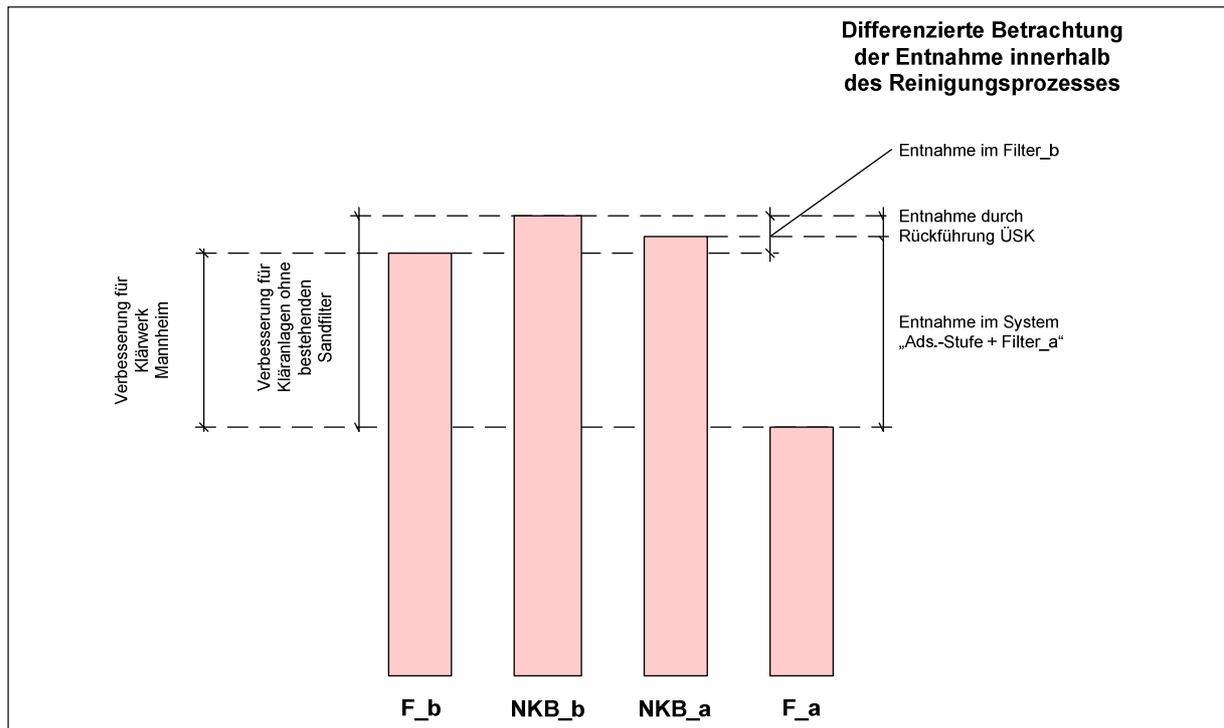


Abbildung 3-2: Bilanzierung der Reinigungsleistung

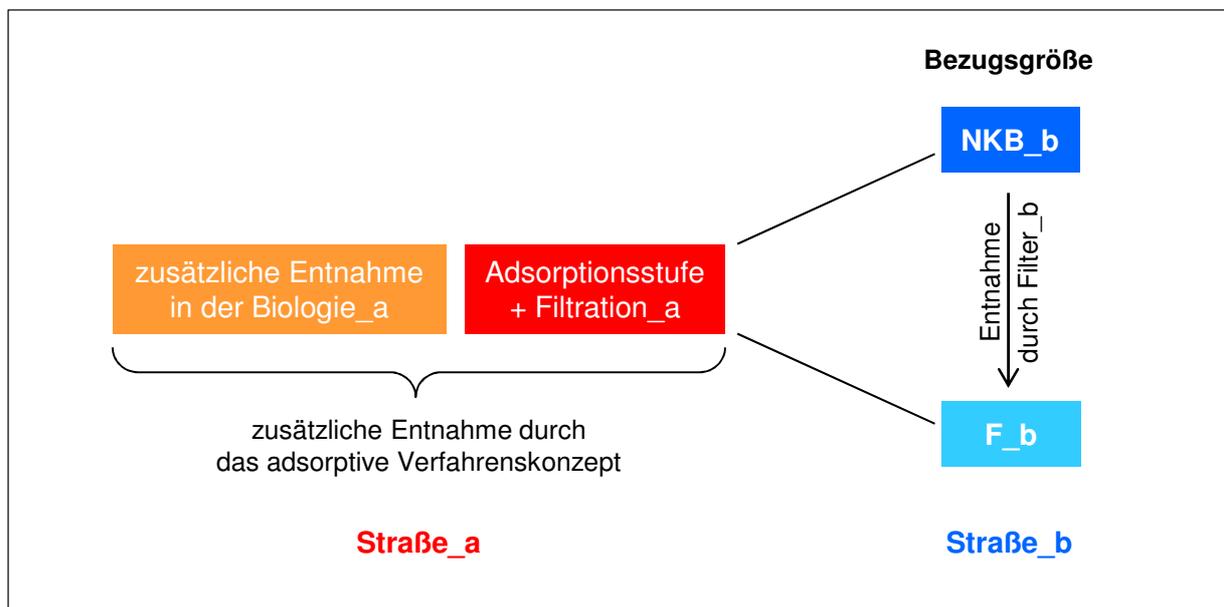


Abbildung 3-3: Differenzierte Betrachtungsweise der zusätzlichen Reinigungsleistung

Das adsorptive Verfahrenskonzept (vgl. Abbildung 3-3) beinhaltet zudem die Wirkung der in die biologische Stufe zurückgeführten, bereits beladenen PAC, deren Effekt sich über die Differenz der Analyseergebnisse beider Nachklärbeckenabläufe beurteilen lässt (= $NKB_b - NKB_a$). Zusammen mit der Entnahme des nachgeschalteten adsorptiven Prozesses (Adsorptionsstufe + Filtration_a) bilden sie die Gesamtentnahme des angewandten

adsorptiven Verfahrenskonzeptes, welche über die Differenz aus NKB_b und F_a direkt berechnet werden kann.

In Mannheim ist bereits eine Filtration vorhanden, weshalb die spezifische Verbesserung der Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim an der Abwasserqualität des Ablaufs der Filtration_b zu messen ist.

Für Kläranlagen ohne bestehende Filtration bildet der Ablauf der Nachklärung_b die Bezugsgröße für die Bewertung der zusätzlichen Reinigungsleistung durch die angewandte adsorptive Verfahrenstechnik.

3.3 Beurteilungsmaßstab

3.3.1 Probenvorbereitung

Die Analytik auf Spurenstoffe erfolgte ausschließlich aus der gelösten Phase des Abwassers. Hierzu wurden die Abwasserproben mit einem Druckfiltergerät, welches mit Stickstoff betrieben wird, filtriert. Für die Phasentrennung wurden Cellulose-Nitrat-Filter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm der Fa. Sartorius verwendet.

Der Hintergrund für diese Vorgehensweise liegt darin begründet, dass die Anwendung von (Pulver-)Aktivkohle primär darauf abzielt, gelöste Substanzen aus dem Abwasser zu entfernen. Um ausschließlich die Verbesserung der gelösten Abwasserfraktion bewerten zu können, muss vor der Analyse eine Trennung zwischen der partikulären und gelösten Phase erfolgen.

Eine mögliche Verbesserung der partikulären Restverschmutzung im Ablauf einer Kläranlage durch den Einsatz von PAC stellt einen Nebeneffekt der Verfahrenstechnik dar, der allerdings nicht auf den adsorptiven Reinigungsprozess der PAC zurückzuführen ist. Vielmehr impliziert die Anwendung von PAC, dass die beladene Aktivkohle weitestgehend abgetrennt wird, was wiederum dazu führt, dass bei Anwendung von PAC im Ablauf einer Kläranlage ein nahezu feststofffreies Abwasser gegeben ist. Die Verbesserung der partikulären Ablaufsituation ist daher kläranlagenspezifisch zu bewerten, da das Maß der Verbesserung immer von der heutigen Ablaufsituation abhängig ist. Beispielweise wird einer Filtration, deren Zulauf (= Ablauf Nachklärung) einen vergleichsweise hohen Gehalt an abfiltrierbaren Stoffen aufweist, automatisch ein höherer Wirkungsgrad attestiert, als einer Filtration, die aus der Nachklärung nahezu keine partikuläre Belastung erhält. – Um die Leistung von verschiedenen adsorptiven Reinigungsstufen bzw. die Reinigungswirkung verschiedener PAC miteinander vergleichen zu können ist eine Bewertung auf Basis der gelösten Phase daher unabdingbar.

3.3.2 Partikulär gebundene Fraktion der Spurenstoffe

Für die Bestimmung des partikulär gebundenen Anteils der untersuchten Spurenstoffe wurde eine Abwasserprobe vom Ablauf der Nachklärung_b (24-h-MP) sowohl in homogenisierter Form als auch als Filtrat auf Spurenstoffe untersucht. Die Differenz der beiden Messergebnisse einer Substanz („homogenisiert – filtriert“) stellt somit jeweils die partikulär gebundene Konzentration eines Spurenstoffes dar.

In Abbildung 3-4 ist der partikuläre Anteil in Abhängigkeit der Konzentration eines Einzelstoffes dargestellt. Als Bezugsgröße wird die Konzentration der homogenisierten Probe gewählt. Abbildung 3-5 zeigt den partikulären Anteil aller Substanzen in Form einer Summenkurve.

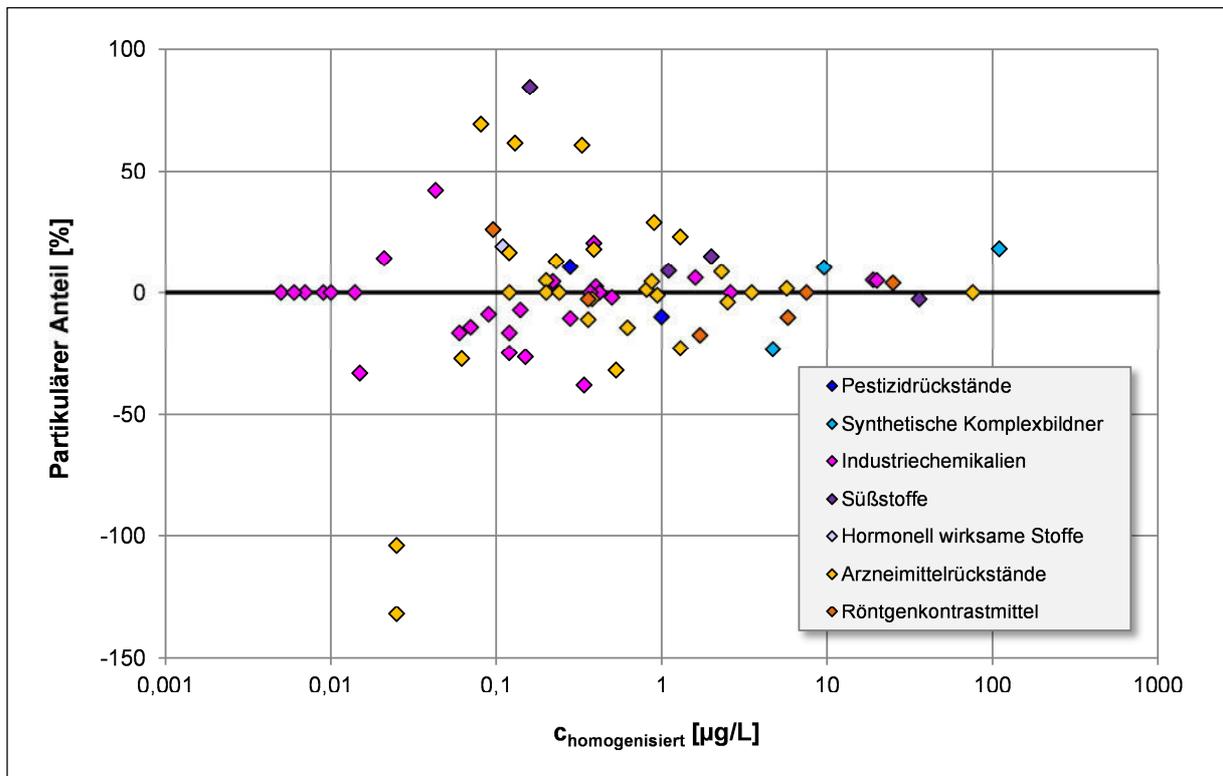


Abbildung 3-4: Partikulär gebundener Anteil von Spurenstoffen im Ablauf der Nachklärung_b

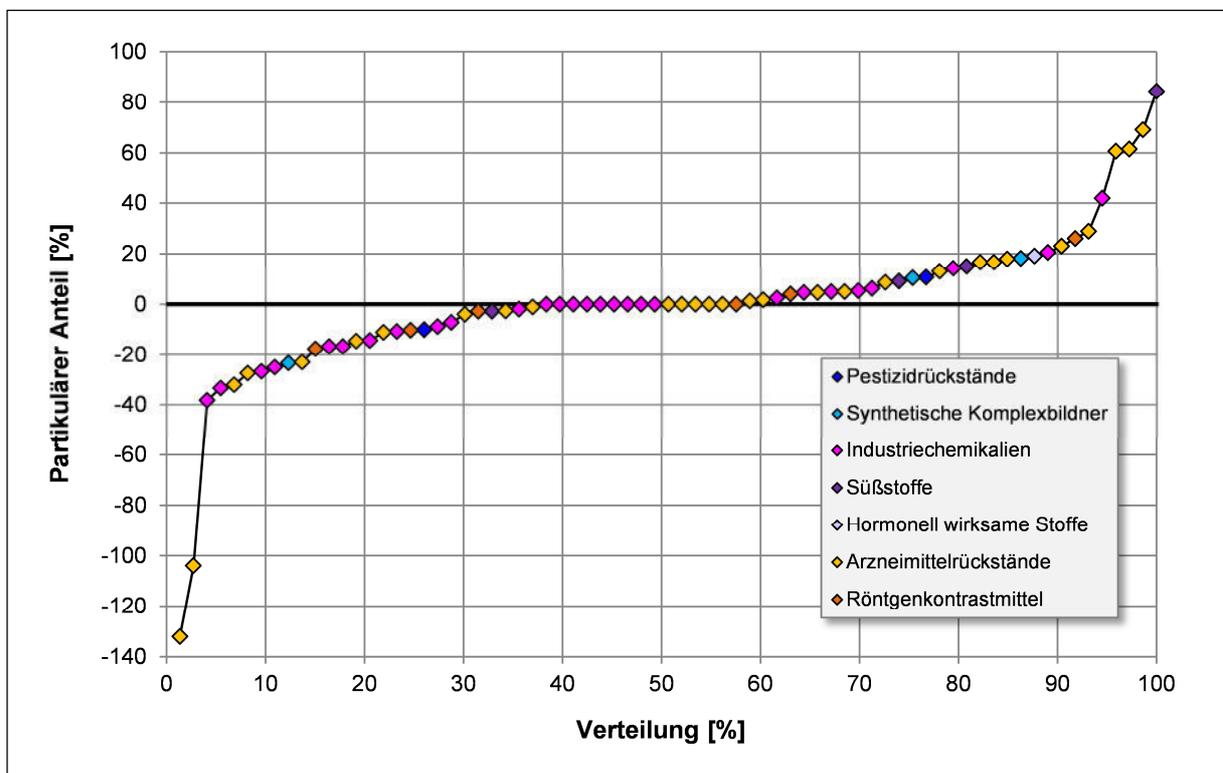


Abbildung 3-5: Unterschreitungshäufigkeit partikulärer Anteil der untersuchten Substanzen

Auffällig dabei ist, dass rund die Hälfte der Substanzen einen „rechnerisch“ negativen Anteil an partikulärer Verschmutzung aufweist. Bei diesen Substanzen liegt für die homogenisierte Probe ein geringeres Messergebnis vor als vom Filtrat. Dieses Phänomen ist bei Substanzen, unabhängig der Stoffgruppe, mit einer Konzentration in der homogenisierten Probe von bis zu 10 µg/L zu beobachten. Tendenziell ist mit abnehmender Konzentration eine größere Spannweite des partikulären Anteils gegeben.

Tabelle 3-6: *Spurenstoffkonzentrationen in belebtem Schlamm*

Analysierte Arzneimittelrückstände		Im Schlamm sorptiv gebunden	
		[µg/kg _{TS}]	
Azithromycin		45	
Sulfamethoxazol		24	
Trimethoprim		65	
Ciprofloxacin		100	
Ofloxacin		160	
Metoprolol		160	
Chlortetracyclin	Clenbuterol	< 40	
Doxycyclin	Cyclophosphamid		
Meclocyclin	Terbutalin		
Oxytetracyclin	Ifosfamid		
Tetracyclin	Phenazon		
Enoxacin	Pindolol		
Enrofloxacin	Propranolol		
Norfloxacine	Propyphenazon		
Atenolol	Salbutamol		
Betaxolol	Simvastatin		
Bisoprolol	Sotalol		
Dimethylaminophenazon			
Clarithromycin	Amoxicillin		< 20
Dehydrato-Erythromycin A	Cloxacillin		
Oleandomycin	Dicloxacillin		
Roxithromycin	Nafcillin		
Spiramycin	Oxacillin		
Tylosin	Penicillin G		
Sulfadiazin	Penicillin V		
Sulfadimidin	Chloramphenicol		
Sulfamerazin	Clindamycin		
Metronidazol	Dapson		
Ronidazol	Furazolidon		

In Tabelle 3-6 sind die Messergebnisse an Arzneimittelrückständen aus einer Probe des belebten Schlamms aus der biologischen Stufe der Straße_b aufgelistet. Nur bei sechs der insgesamt 51 Substanzen konnte deren Vorliegen im Schlamm quantitativ nachgewiesen werden.

Den Messergebnissen der beiden Analysen nach ist davon auszugehen, dass die untersuchten Substanzen größtenteils in gelöster Form im Abwasser vorliegen. Gerade die Ermittlung

des partikulär gebundenen Anteils einer Substanz zeigt, dass etwa die Hälfte aller Substanzen eine negative Bilanz aufweist. Bei den anderen 37 ausgewerteten Substanzen ergibt sich rechnerisch tatsächlich ein partikulärer Anteil, der aber aufgrund der negativen Ergebnisse der anderen Hälfte an Substanzen in Frage zu stellen ist. Den Messungen der Schlammprobe nach beträgt die Konzentration an Arzneimittelrückständen je Milligramm Trockensubstanz (TS) weitaus weniger als 1 ng/mg TS. Demnach ist bei diesen Substanzen davon auszugehen, dass selbst beim Auftreten von einigen wenigen Milligramm an abfiltrierbaren Stoffen im Ablauf einer Nachklärung (< 10 mg/L) keine signifikante Erhöhung der Stoffkonzentration in Bezug auf die gelöste Phase vorliegt.

3.4 Darstellung und Bewertung der Reinigungsleistung

Mit dem Sammelbegriff der „Spurenstoffe“ wird eine Vielzahl von Einzelstoffen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften bezeichnet. Neben ihren verschiedenen charakteristischen Merkmalen weisen die Stoffe eine unterschiedliche Umweltrelevanz auf. Darüber hinaus unterscheiden sich die einzelnen Substanzen in ihrer im Abwasser auftretenden Konzentration. Teilweise sind Konzentrationsunterschiede um den Faktor 1.000 festzustellen. Es bedarf daher einer differenzierten Betrachtungsweise, um die Verringerung der Spurenstoffe beurteilen zu können.

Im vorliegenden Bericht werden die Substanzen entsprechend ihrem primären Anwendungsgebiet nach unterteilt. Ausnahme bilden hierbei die hormonell wirksamen Substanzen, die entsprechend ihrer Wirkung zu einer Gruppe zusammengefasst werden.

Eine Möglichkeit der zusammenfassenden Darstellung zur Verringerung von Substanzen ist die Beschreibung des Entnahmeverhaltens über fiktive Summenkonzentrationen. Hierzu werden jeweils die Konzentrationen der gruppenspezifischen Einzelsubstanzen einer Probe addiert und das Entnahmeverhalten über den Rückgang der fiktiven Summenkonzentrationen bilanziert. Diese Vorgehensweise setzt zum einen ein gleichartiges Entnahmeverhalten, zum anderen ähnliche Konzentrationen der Substanzen voraus. Ansonsten würde das Ergebnis durch das Entnahmeverhalten einer Substanz dominiert.

Die Entnahme wird im Nachfolgenden immer prozentual betrachtet. Demnach kann eine Substanz, die im Ablauf der Nachklärung eine Konzentration von 10 µg/L aufweist und durch den Einsatz der PAC zu 99 Prozent entfernt wird, nach Aktivkohlebehandlung immer noch in einer höheren Konzentration vorliegen als eine Substanz, deren Konzentration im heutigen Kläranlagenablauf bereits weniger als 100 ng/L beträgt.

Für die Bewertung des Entnahmeverhaltens werden unterschiedliche Klassen gebildet: Substanzen, die bei einer Dosiermenge von 10 mg/L PAC bereits in der Adsorptionsstufe eine Entnahme von mehr als 80 Prozent aufweisen, sind in diesem Fall als sehr gut entfernbar einzustufen. Eine Entnahme zwischen 30 und 60 Prozent hingegen weist auf ein prinzipielles Entnahmeverhalten mittels Aktivkohle hin, ist aber nur als „mäßige Entnahme“ einzuordnen. Substanzen, die unabhängig der PAC-Menge eine Entnahme von weniger als 30 Prozent aufweisen, gelten als adsorptiv nicht entfernbar.

4 Spurenstoffe im Ablauf der biologischen Reinigung

4.1 Vorkommen

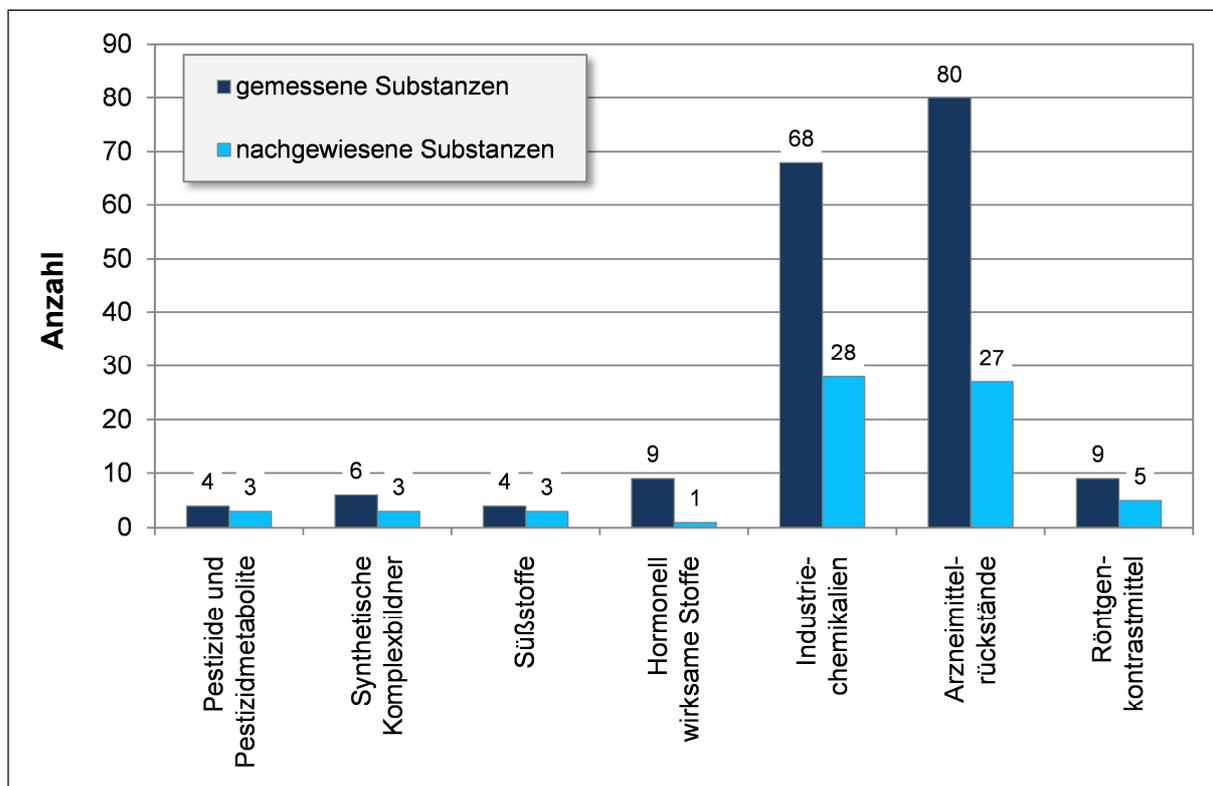


Abbildung 4-1: Anzahl der gemessenen und detektierten Substanzen

Im Ablauf der Nachklärung_b konnten 70 der 180 untersuchten Einzelsubstanzen oberhalb deren Bestimmungsgrenze detektiert werden (vgl. Abbildung 4-1). Bei der Bestimmung der Anzahl an nachgewiesenen Substanzen wurden nur solche Stoffe mit einbezogen, die in mindestens 60 Prozent aller Messkampagnen, in denen die Einzelsubstanz gemessen wurde, quantitativ (\geq Bestimmungsgrenze (BG) oder zwar Unterschreitung der BG, aber laut Analyseninstitut noch eindeutig quantitativ messbar) nachgewiesen wurden. Alle anderen Substanzen werden in den nachfolgenden Darstellungen ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Anzahl der nachgewiesenen Industriechemikalien untergliedert sich wiederum in:

- 8 aromatische Sulfonate
- 2 künstliche Moschusduftstoffe
- 3 Organophosphate
- 1 Kraftstoffadditiv
- 2 Nitrosamine
- 9 Perfluortenside
- 3 Benzotriazole

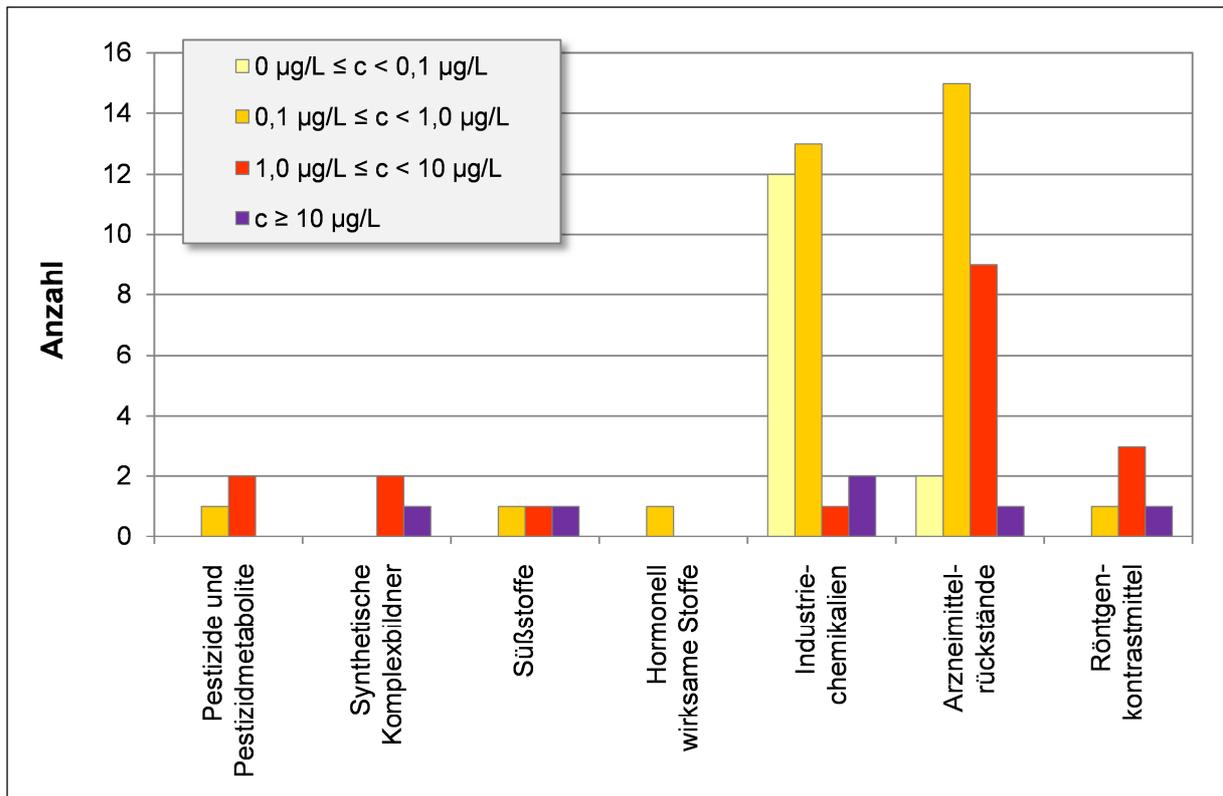


Abbildung 4-2: Anzahl an vorkommenden Spurenstoffen im Ablauf der Nachklärung_b je Konzentrationsbereich und Substanzklasse

Abbildung 4-2 zeigt erneut die Anzahl der in den einzelnen Substanzklassen vorkommenden Spurenstoffe, wobei bei dieser Darstellung zusätzlich eine Unterteilung in einzelne Konzentrationsbereiche vorgenommen wurde. So kann bspw. abgelesen werden, dass fast alle Industriechemikalien im Ablauf der Nachklärung_b in Konzentrationen unter 1,0 µg/L vorliegen. Für die Hälfte dieser Substanzen sind sogar 10-fach niedrigere Konzentrationen gegeben.

4.2 Spurenstoffkonzentrationen

In Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 sind die Konzentrationen der einzelnen Substanzen im Ablauf der Nachklärung_b als Medianwerte dargestellt, wobei dieser Medianwertbildung minimal sechs Werte und maximal zehn Werte zugrunde liegen.

Im biologisch gereinigten Abwasser liegen sämtliche nachgewiesene Perfluortenside sowie zwei von drei Nitrosaminen in lediglich sehr geringen Konzentrationen ($c_{\text{Median}} < 0,1 \mu\text{g/L}$) vor. Im selben Konzentrationsbereich findet sich der Vertreter AHTN aus der Gruppe der künstlichen Moschusduftstoffe. Die Substanz HHCb aus derselben Gruppe wird bereits im nächsthöheren Konzentrationsbereich ($0,1 \mu\text{g/L} \leq c_{\text{Median}} < 1,0 \mu\text{g/L}$) nachgewiesen. In ähnlichen Konzentrationen finden sich aus der Gruppe der Industriechemikalien zudem sämtliche aromatische Sulfonate, das Kraftstoffadditiv MTBE, ein Benzotriazol, das hormonell wirksame Bisphenol A sowie die Mehrzahl der Organophosphate. Darüber hinaus werden 15 von insgesamt 27 nachgewiesenen Arzneimittelrückständen ebenfalls in Konzentrationen unter 1,0 µg/L analytisch erfasst. In 10-fach höheren Konzentrationen ($1 \mu\text{g/L} \leq c_{\text{Median}} < 10 \mu\text{g/L}$) liegen weitere Arzneimittelrückstände vor.

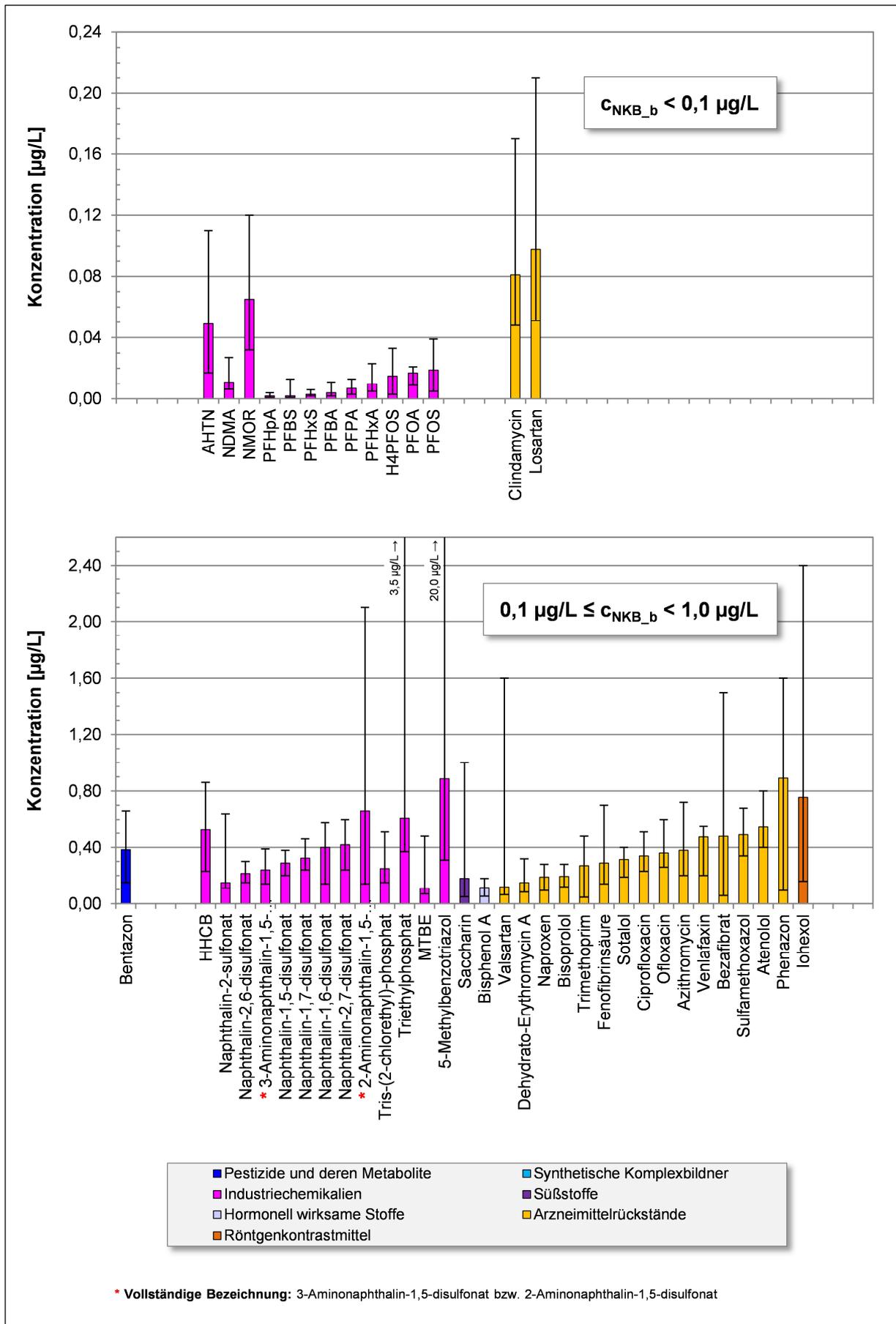


Abbildung 4-3: Mediankonzentrationen von Einzelsubstanzen ($c < 1 \mu\text{g/L}$) im Ablauf der Nachklärung_b unter Angabe der minimal und maximal gemessenen Konzentration

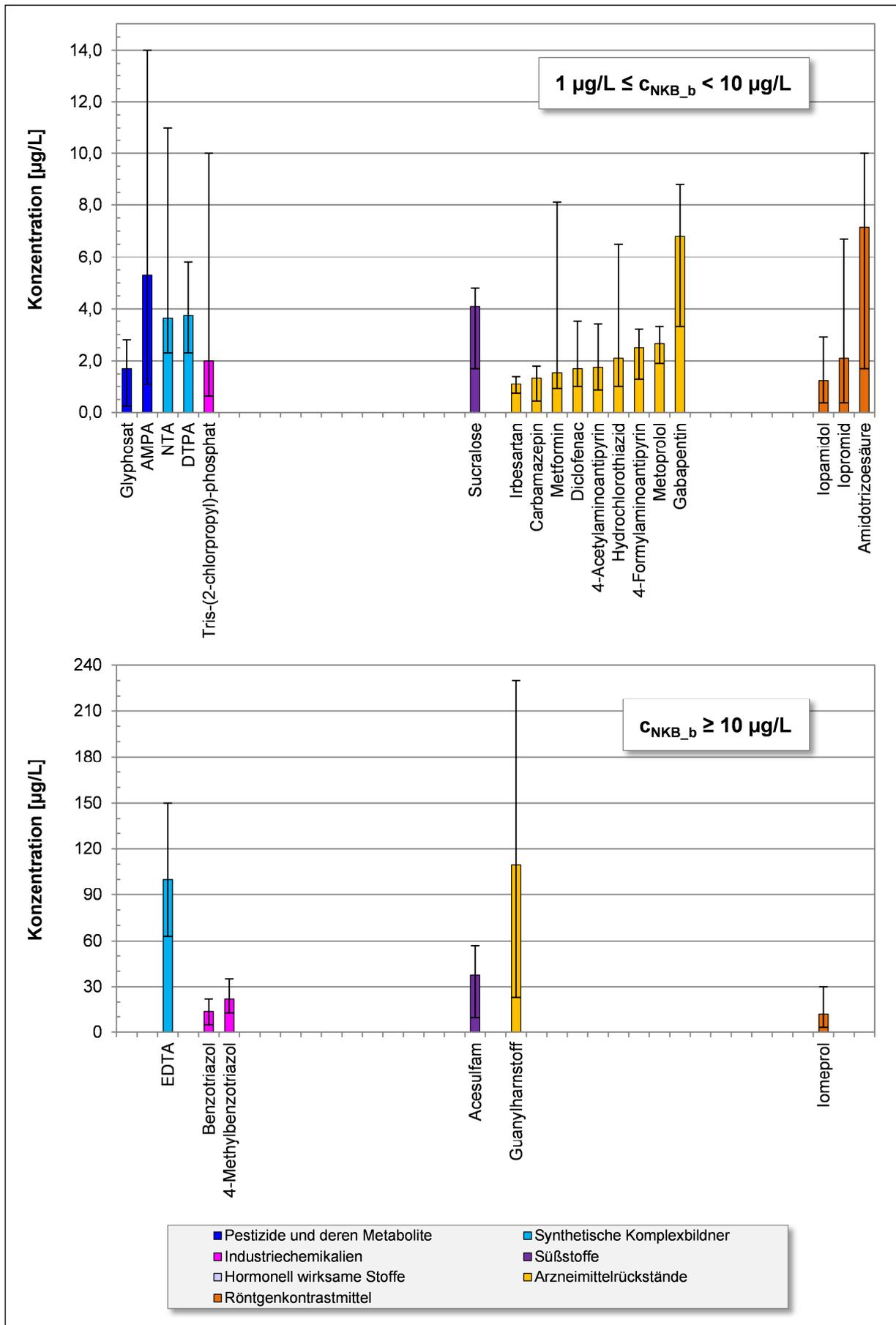


Abbildung 4-4: Mediankonzentrationen von Einzelsubstanzen ($c \geq 1 \mu\text{g/L}$) im Ablauf der Nachklärung_b unter Angabe der minimal und maximal gemessenen Konzentration

Mit einer Mediankonzentration von rund 7 $\mu\text{g/L}$ liegt die Substanz Gabapentin in vergleichsweise hohen Mengen im biologisch gereinigten Abwasser vor. Es handelt sich hierbei um ein Antiepileptikum. In noch höheren Konzentrationen ($c_{\text{Median}} = 110 \mu\text{g/L}$) wird aus der Gruppe der Arzneimittelrückstände lediglich Guanylarnstoff, ein Transformationsprodukt des Antidiabetikums Metformin, gemessen. Die Mehrzahl der Röntgenkontrastmittel, das Pestizid Glyphosat und sein Metabolit AMPA sowie die beiden synthetischen Komplexbildner NTA und DTPA liegen in Konzentrationen zwischen 1 $\mu\text{g/L}$ und 10 $\mu\text{g/L}$ vor. Die absolut höchsten Konzentrationen werden für den synthetischen Komplexbildner EDTA ($c_{\text{Median}} = 100 \mu\text{g/L}$) und, wie bereits beschrieben, für Guanylarnstoff nachgewiesen. Aus der Gruppe der Süßstoffe ist Acesulfam der Vertreter mit den höchsten Konzentrationen ($c_{\text{Median}} = 37,5 \mu\text{g/L}$). Da Acesulfam im Körper nicht verstoffwechselt wird und zudem in der biologischen Stufe der Kläranlage kein Abbau erfolgt, eignet sich dieser Stoff als Tracer, um Einflüsse von (gereinigtem) kommunalem Abwasser feststellen zu können.

4.3 Summenkonzentrationen

Zur Beurteilung der Spurenstoffsituation im Ablauf der Nachklärung_b werden im Nachfolgenden anhand unterschiedlicher Kriterien die einzelnen Konzentrationen verschiedener Spurenstoffe einer Probe zu unterschiedlichen Summenkonzentrationen zusammengefasst. Gleichzeitig soll anhand dieser Summenkonzentrationen die Schwierigkeit zur Pauschalisierung der Messergebnisse bzw. zur Formulierung einer kompakten Aussage hinsichtlich der Spurenstoffelimination aufgezeigt werden.

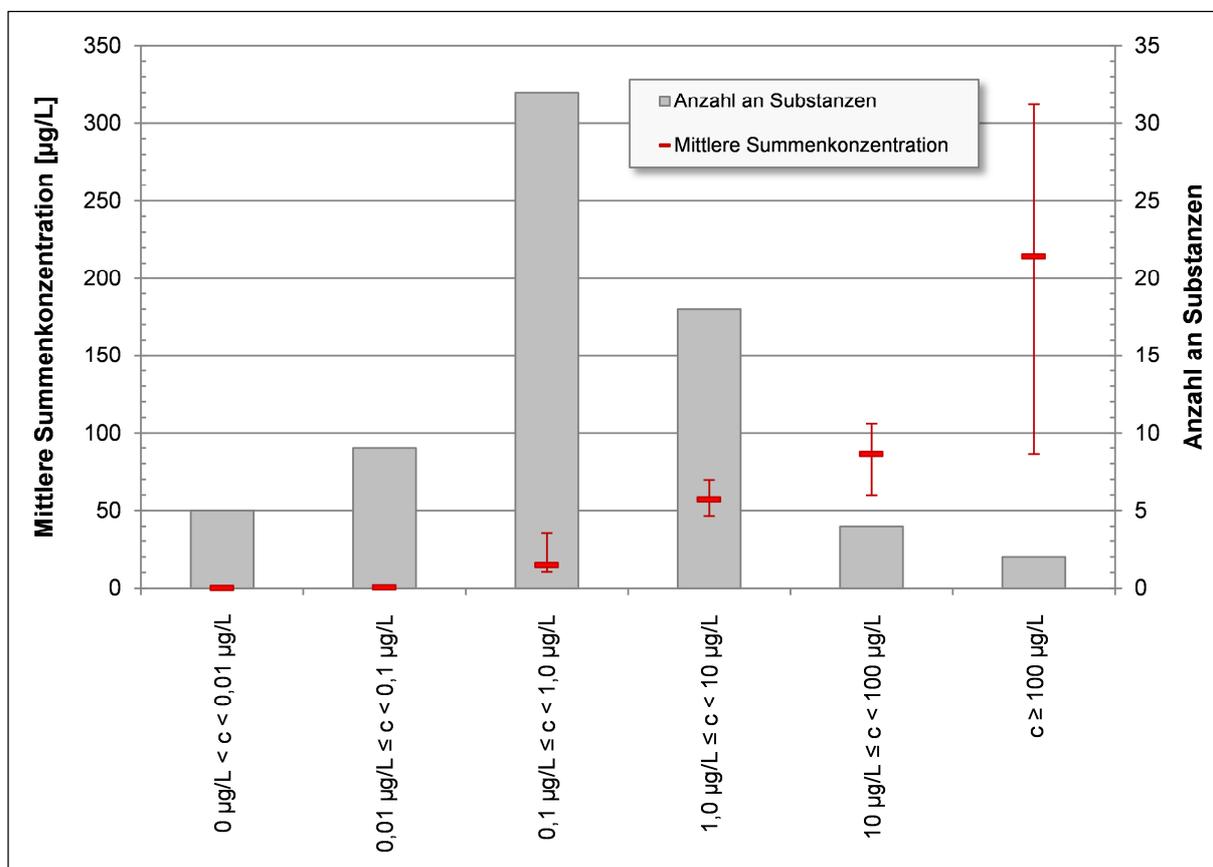


Abbildung 4-5: Mittlere Summenkonzentration und Anzahl an Substanzen je Konzentrationsspektrum im Ablauf der Nachklärung_b

Die Summenkonzentration aller im Ablauf der Nachklärung_b nachgewiesenen Substanzen beträgt im Mittel 374 µg/L. Abbildung 4-5 zufolge liegt knapp die Hälfte aller Substanzen in einer Konzentration von größer gleich 0,1 µg/L bis kleiner 1,0 µg/L im Ablauf der Nachklärung_b vor. Im Mittel weisen diese Substanzen eine Summenkonzentration von knapp 15 µg/L auf. Gemessen an der Summenkonzentration aller im Ablauf der Nachklärung_b nachgewiesenen Substanzen beträgt deren Anteil in Summe etwa 4 Prozent. Entsprechend dieser Betrachtungsweise tragen die vier Substanzen des Konzentrationsbereichs größer gleich 10 µg/L bis kleiner 100 µg/L im Mittel zu etwa 24 Prozent der Summenkonzentration aller Substanzen bei. Über 50 Prozent der Gesamtsummenkonzentration setzt sich im Mittel aus den beiden Substanzen EDTA und Guanylharnstoff zusammen. Beide Substanzen weisen im Ablauf der Nachklärung_b im Mittel eine Konzentration von über 100 µg/L auf.

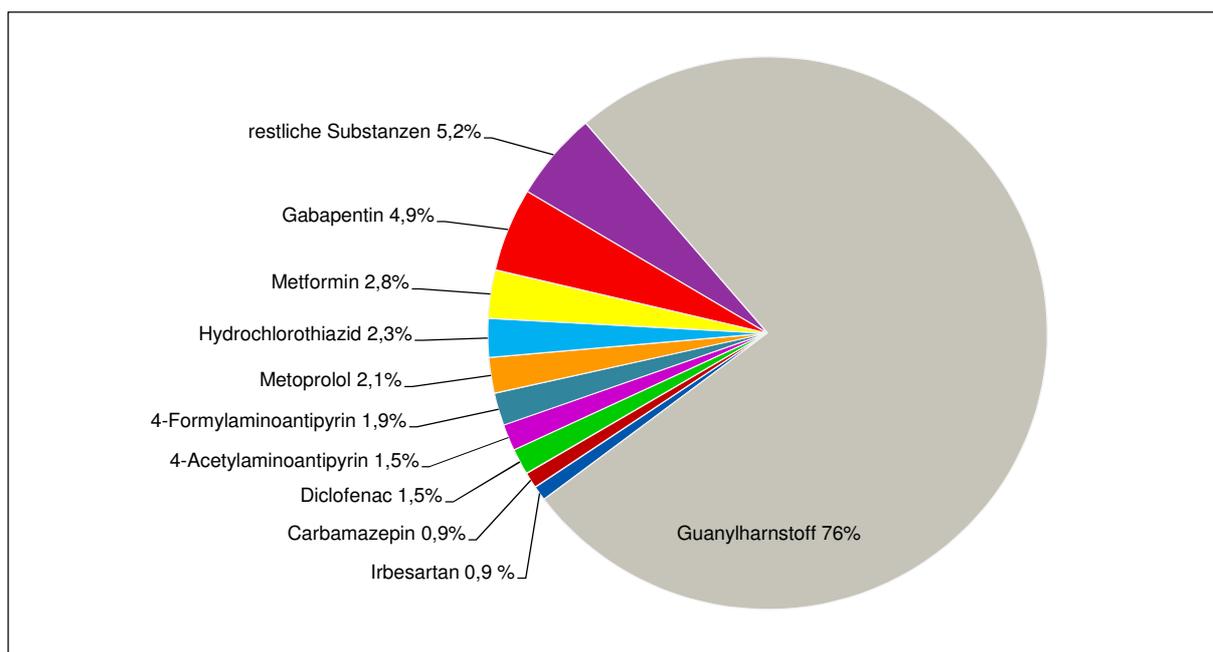


Abbildung 4-6: Mittlere Zusammensetzung der Summenkonzentration „Arzneimittelrückstände“ im Ablauf der Nachklärung_b

Die mittlere Summenkonzentration der im Ablauf der Nachklärung_b nachgewiesenen Arzneimittelrückstände beträgt 140 µg/L. Diese spezifische Summenkonzentration setzt sich aus den Konzentrationen von 27 Einzelsubstanzen zusammen. Der Abbildung 4-6 zufolge trägt die Substanz Guanylharnstoff im Mittel zu rund 76 Prozent an der Gesamtsummenkonzentration an Arzneimittelrückständen bei. Weitere knapp 15 Prozent verteilen sich auf neun Einzelsubstanzen, während die restlichen 17 Substanzen einen mittleren Anteil von rund 5 Prozent der fiktiven Summenkonzentration bilden. Eine unspezifische Betrachtung hinsichtlich der Reduzierung der Summenkonzentration „Arzneimittelrückstände“ wäre demzufolge überproportional vom Verhalten der Substanz Guanylharnstoff geprägt.

Eine ähnliche Situation zeigt sich für die Substanzklassen, die unter dem Überbegriff „Industriechemikalien“ zusammengefasst werden (vgl. Abbildung 4-7). Die Gruppe der PFT-Verbindungen setzt sich beispielsweise aus der größten Anzahl an nachweisbaren Einzelverbindungen zusammen, stellt aber neben der Gruppe der Nitrosamine die Substanzklasse mit der geringsten mittleren Summenkonzentration dar. Dem gegenüber weist die Gruppe

der Benzotriazole, bestehend aus nur drei Vertretern, im Mittel eine Summenkonzentration von rund 40 µg/L auf, was im Vergleich zu den Summenkonzentrationen der beiden zuvor genannten Gruppen einem Unterschied um den Faktor 400 entspricht.

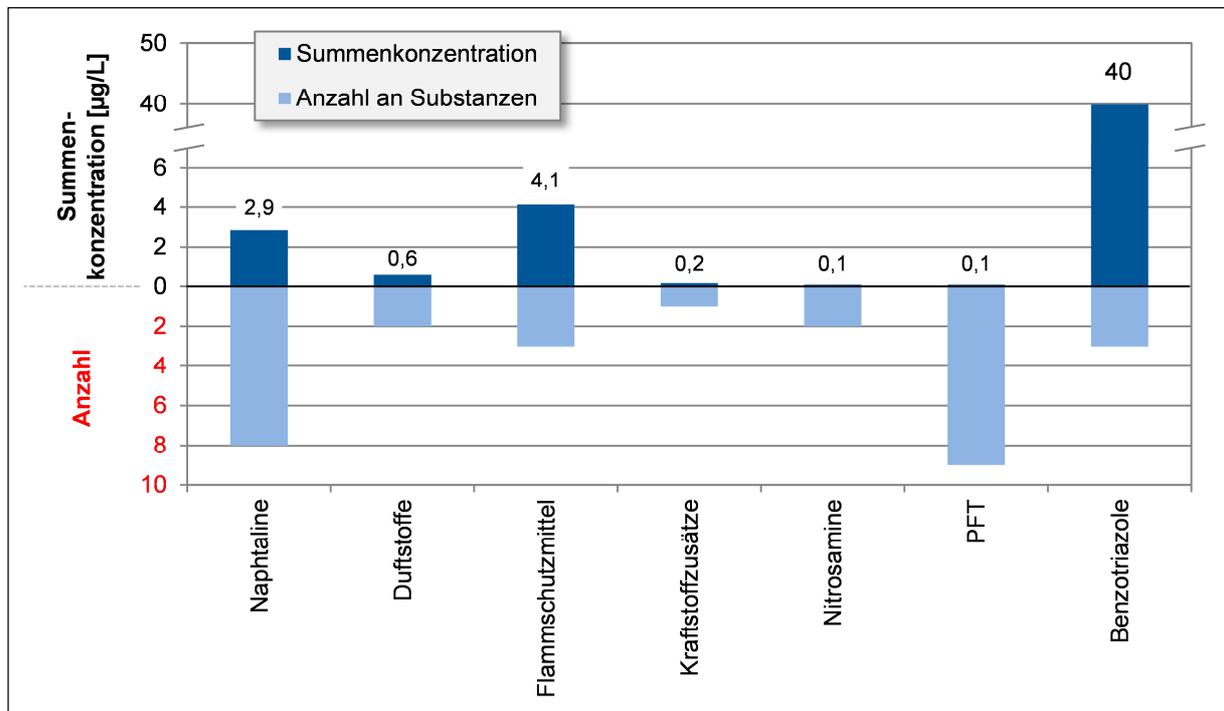


Abbildung 4-7: Mittlere Summenkonzentrationen der einzelnen Gruppen an Industriechemikalien im Ablauf der Nachklärung_b (n = 10)

5 Reinigungsleistung

Die nachfolgend dargestellten Auswertungen zur Reinigungsleistung einzelner Verfahrensstufen umfassen nicht sämtliche im Ablauf der Nachklärung_b nachgewiesenen Spurenstoffe. Vielmehr werden für die Bewertung der Verfahrensstufen jeweils ausgewählte Substanzen herangezogen. Die gesamten Analyseergebnisse sind jedoch im Anhang D tabellarisch dargestellt. Weiterhin ist im Anhang E für alle Substanzen, die im Ablauf der Nachklärung_b in mindestens 60 Prozent aller untersuchten Proben dieser Probenahmestelle nachweisbar waren, sowohl der Konzentrationsbereich angegeben, in welchem die Substanzen nach der biologischen Reinigung aufgetreten sind, als auch das Entnahmeverhalten entsprechend der differenzierten Betrachtungsweise in Form einer farblichen „Skalierung“ beschrieben.

Für die Berechnung von Entnahmen sowie für die Darstellung von (Ablauf-) Konzentrationen wird bei Unterschreitung der Bestimmungsgrenze die halbe Konzentration der Bestimmungsgrenze angenommen.

Beispielsweise beträgt die Konzentration einer Substanz vor der Reinigungsstufe 150 ng/L. Im Ablauf kann die Konzentration quantitativ nicht nachgewiesen werden, wobei die Bestimmungsgrenze bei 50 ng/L liegt. Für die Berechnung der Entnahme sowie die grafische Darstellung der Ablaufkonzentration wird daher eine Konzentration von 25 ng/L angenommen. Die rechnerische Verringerung in der Reinigungsstufe beträgt somit 83 Prozent.

5.1 Reinigungsleistung des adsorptiven Verfahrenskonzepts

5.1.1 Reinigungsleistung im System Adsorptionsstufe + Filtration

Da im Ablauf des Sedimentationsbeckens keine Proben für die Spurenstoffmessungen gezogen wurden (vgl. Kapitel 3.2), beziehen sich die dargestellten Entnahmeleistungen auf die Summe aus „Adsorptionsstufe + Filtration_a“. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass die Elimination zum größten Teil in der Adsorptionsstufe erfolgt, da sich bei einer Erhöhung der Adsorbensdosiermenge die Reaktion des Systems in einer meist deutlich höheren Entnahmeleistung widerspiegelt. Daher wird im Folgenden vereinfachend von einer Entnahme in der „Adsorptionsstufe“ gesprochen.

Abbildung 5-1 zeigt die Entnahmeleistung für ausgewählte Spurenstoffe in der Adsorptionsstufe. Dargestellt sind hauptsächlich Substanzen, die sowohl in anderen Ländern (NRW, Schweiz) als repräsentativ für Spurenstoffe allgemein angesehen werden bzw. als Leitsubstanzen für Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung festgelegt wurden und die aus Sicht der prioritären Stoffliste relevant sind oder künftig relevant werden könnten. Bei den Pestizidrückständen wurden, da die in der schweizerischen Stoffliste angegebenen Substanzen Atrazin und Mecoprop nicht analysiert wurden bzw. nicht beständig im Abwasser auftraten, zwei andere Vertreter exemplarisch für diese Stoffgruppe gewählt. Zusätzlich wurden Acesulfam als ein Vertreter der Süßstoffe und Gabapentin aus der Gruppe der Arznei-

mittelrückstände für die Darstellung ausgewählt. Gabapentin weist, nach Guanylharnstoff, die zweithöchsten Konzentrationen dieser Substanzgruppe auf.

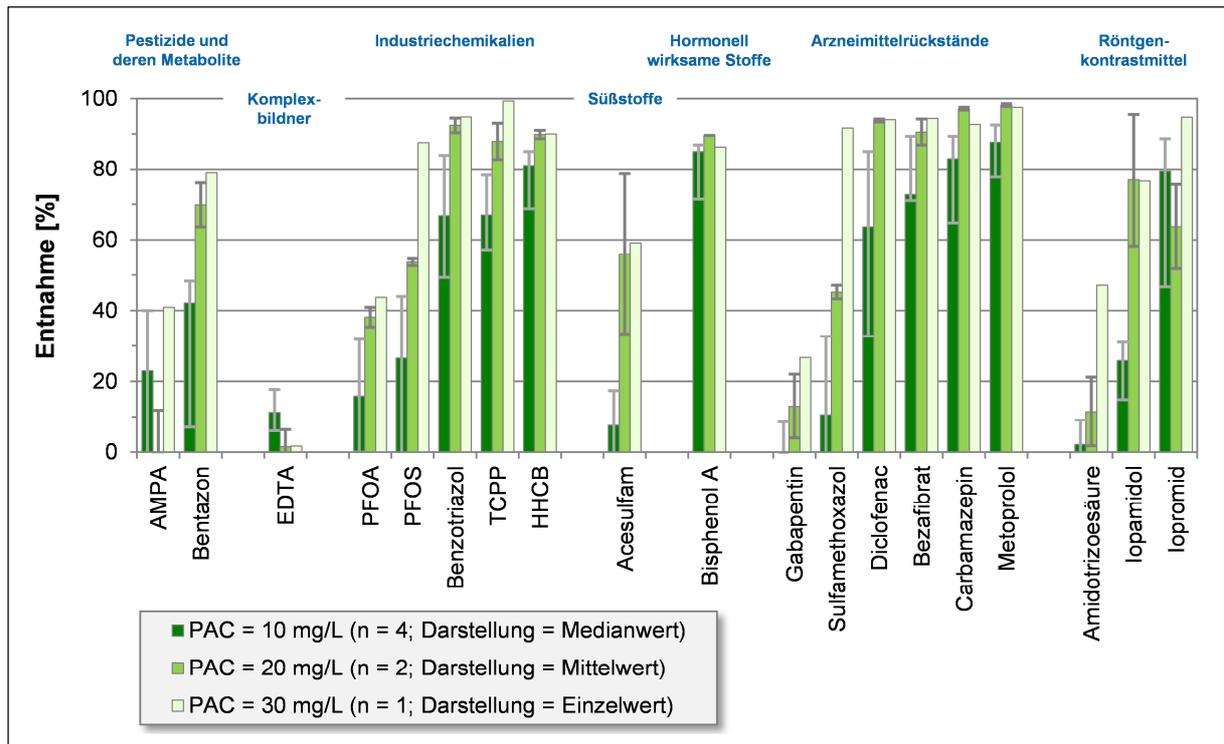


Abbildung 5-1: Entnahme von Spurenstoffen im System „Adsorptionsstufe + Filtration_a“ bei unterschiedlichen PAC-Dosiermengen

Aus Abbildung 5-1 geht hervor, dass einige Substanzen bereits bei einer Dosiermenge von 10 mg/L PAC zu über 70 Prozent oder teilweise sogar in einem noch höheren Umfang entfernt werden. Weiterhin zeigt sich, dass eine Erhöhung der PAC-Dosiermenge bei den meisten Substanzen zu einer Verbesserung der Entnahmeleistung führt. Diese Aussage gilt jedoch nicht unbedingt für Stoffe, die bereits bei einer PAC-Dosiermenge von 10 mg/L quasi nicht entfernbar sind. Eine Verdopplung der Dosiermenge auf 20 mg/L führt bei diesen Substanzen meist nicht zu einer Verbesserung der Entnahme. Diese Stoffe, zu denen EDTA, AMPA, Gabapentin und Amidotrizoesäure gehören, sind mit den hier eingesetzten Dosiermengen nicht adsorptiv entfernbar. Substanzen wie bspw. PFOS, Acesulfam oder Sulfamethoxazol zeigen in ihrem Entnahmeverhalten, dass sie erst bei einer Dosiermenge von 30 mg/L in einem vergleichsweise ähnlich hohen Umfang entfernt werden als die meisten anderen Stoffe bereits bei einer Zugabe von 10 mg/L bzw. 20 mg/L.

5.1.2 Zusätzliche Entnahme in der biologischen Reinigungsstufe

Abbildung 5-2 zeigt die zusätzliche Entnahme in der biologischen Stufe aller in der Nachklärung_b nachgewiesenen Spurenstoffe, die im Median mindestens eine Konzentration von 100 ng/L aufweisen, in Abhängigkeit deren spezifischen Entnahme in der Adsorptionsstufe bei einer PAC-Dosierung von 10 mg/L. Darüber hinaus sind die Messergebnisse der beiden Verbindungen PFOS und PFOA, die allerdings nur in Konzentrationen von weniger als 40 ng/L im Ablauf der Nachklärung_b vorliegen, Bestandteil der Abbildung. Das Entnahme-

verhalten in der Adsorptionsstufe wird in diesem Zusammenhang als Maßstab für die adsorptive Entfernbarkeit einer Substanz herangezogen.

In Abbildung 5-3 ist darüber hinaus die zusätzliche Entnahme dieser ausgewählten Substanzen in der Biologie bei einer Dosierung von 10 mg/L PAC der zusätzlichen Entnahme bei einer Adsorbendosierung von 20 mg/L PAC gegenübergestellt.

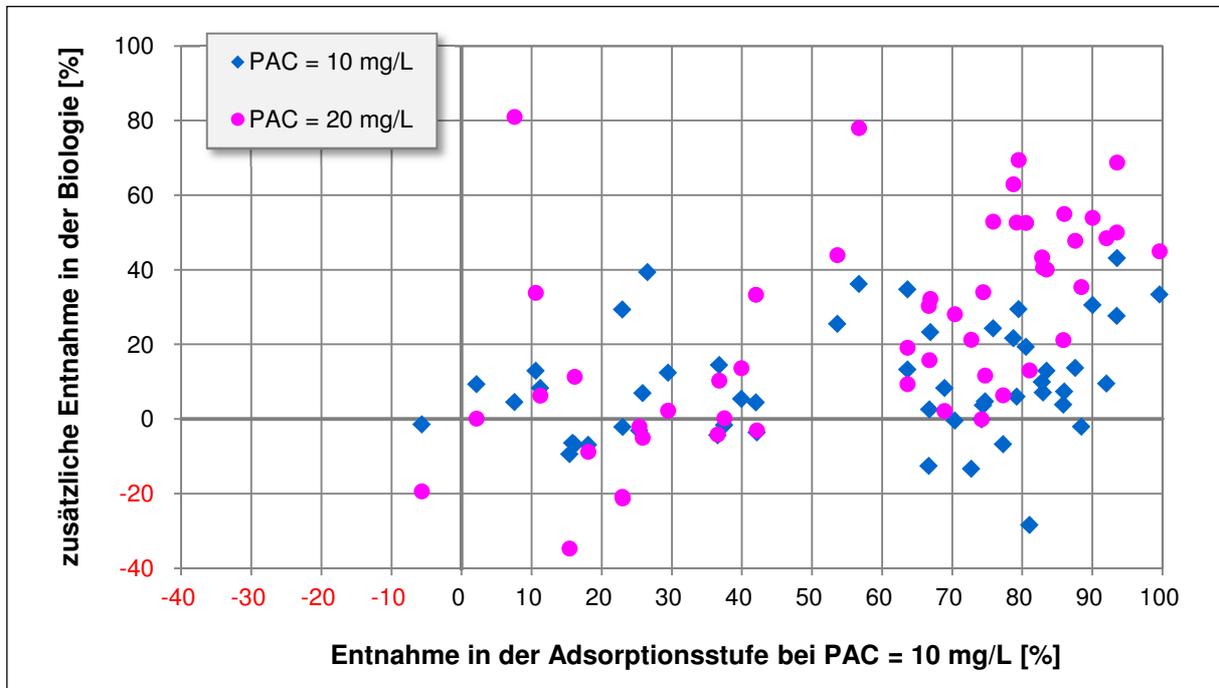


Abbildung 5-2: Zusätzliche Entnahme von Einzelsubstanzen in der Biologie in Abhängigkeit ihrer Adsorbierbarkeit

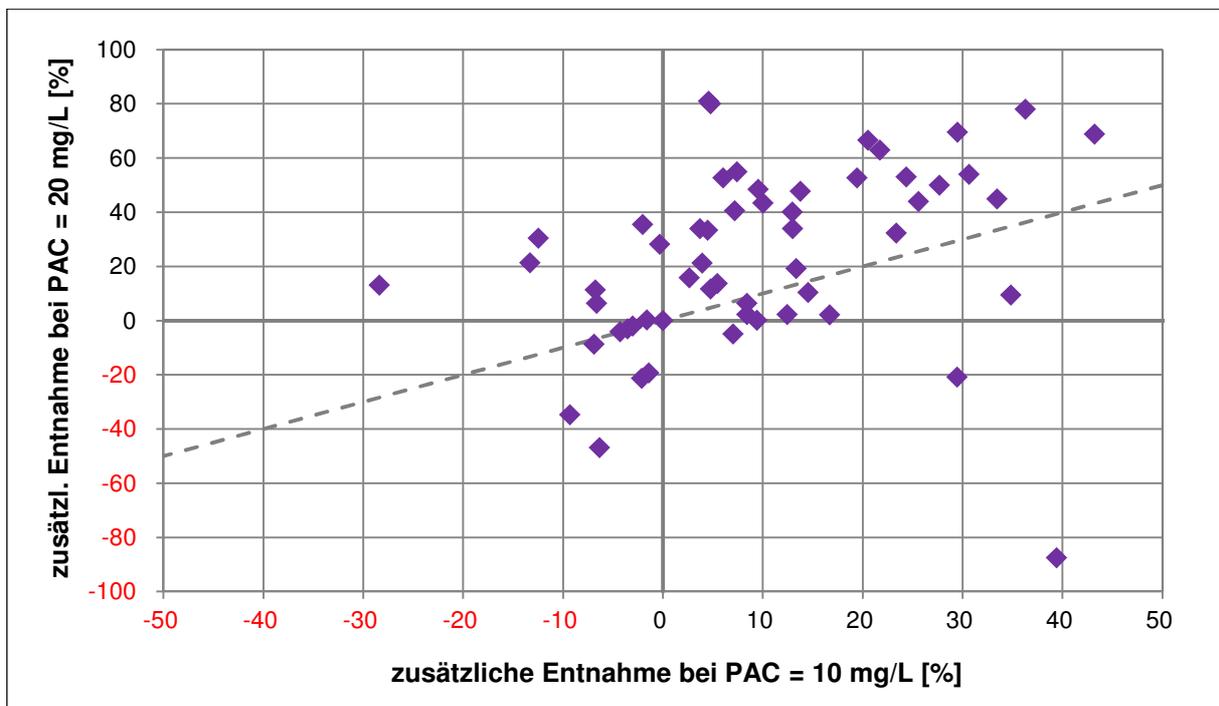


Abbildung 5-3: Auswirkung unterschiedlicher PAC-Dosiermengen auf die zusätzliche Entnahme in der Biologie

Anhand Abbildung 5-2 wird deutlich, dass gerade Substanzen, die in der Adsorptionsstufe ein eindeutiges Entnahmeverhalten aufweisen ($\eta > 60$ Prozent), sprich als adsorptiv entfernbar einzustufen sind, durch die Rückführung der bereits beladenen Überschuskkohle in der biologischen Stufe bereits in einem gewissen Umfang entfernt werden. Aus der Gegenüberstellung des Entnahmeverhaltens der Substanzen bei unterschiedlichen PAC-Dosiermengen geht zudem hervor (Abbildung 5-3), dass, unabhängig von der zusätzlichen Entnahme bei einer Adsorbensdosierung von 10 mg/L, bei nahezu allen Substanzen mit einer Dosiermenge von 20 mg/L PAC eine höhere zusätzliche Entnahme in der biologischen Stufe erzielt wird als bei einer Betriebsweise mit 10 mg/L PAC. Demnach ist davon auszugehen, dass die z.T. geringen Entnahmeraten bei einer Dosierung von 10 mg/L PAC durchaus als tatsächliche Entnahmen einzuschätzen und nicht überwiegend der Messungenauigkeit zuzurechnen sind.

Die Führung der Aktivkohle im Gegenstromprinzip trägt somit zur Gesamtentnahme durch die Verfahrenstechnik bei. Je nach Substanz und PAC-Dosiermenge lässt sich bereits mit einer Dosiermenge von 10 mg/L eine nachweisbare Verringerung in der biologischen Stufe durch die Rückführung der Überschuskkohle erzielen. Gerade bei den als gut adsorbier einzustufenden Substanzen ist mit einer Dosiermenge von 20 mg/L PAC eine Entnahme von teilweise über 50 Prozent zu verzeichnen.

5.1.3 Gesamtentnahme gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser

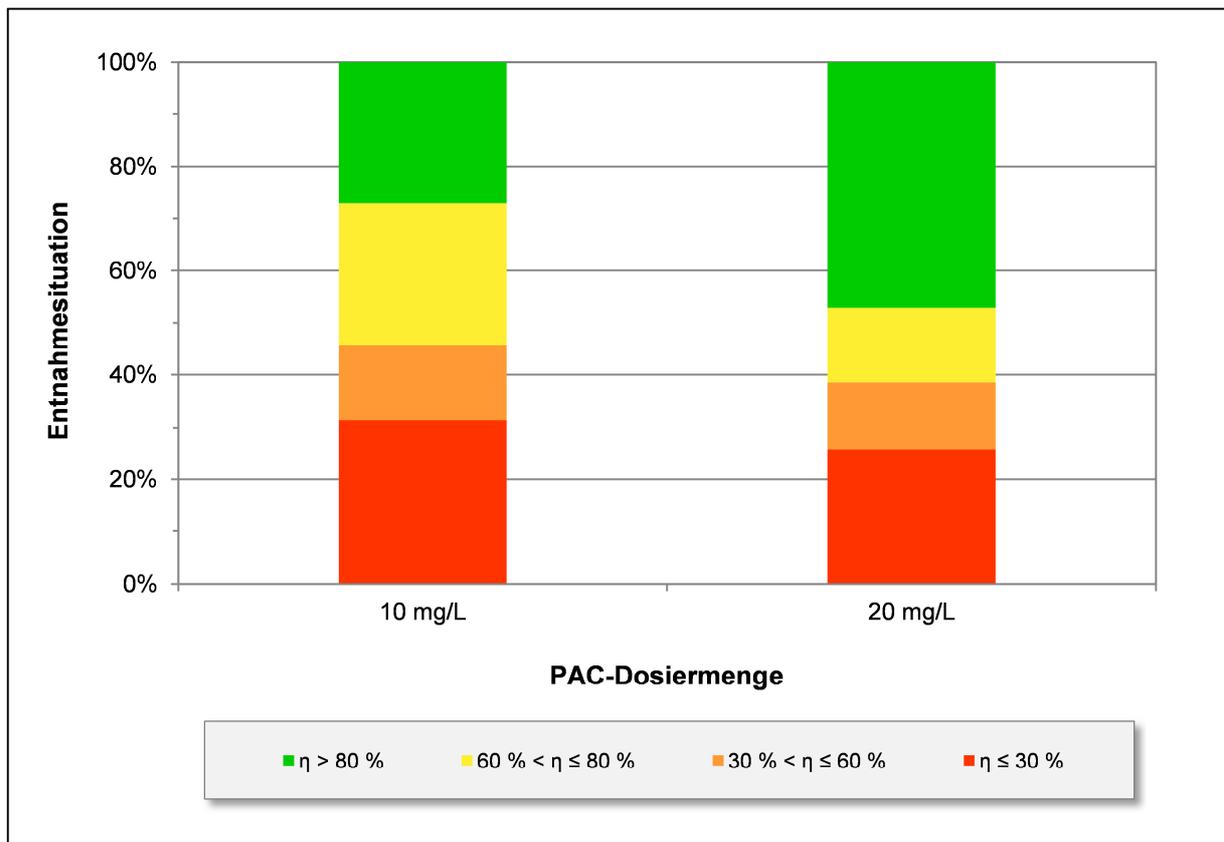


Abbildung 5-4: Gesamtentnahme durch die adsorptive Verfahrenstechnik

Aus Abbildung 5-4 geht hervor, dass bei Anwendung von 10 mg/L PAC mit der adsorptiven Verfahrenstechnik etwa 25 Prozent der heute im Ablauf der Nachklärung vorliegenden Sub-

stanzen zu weit über 80 Prozent eliminiert werden können. Unter Einbeziehung der Abbildung 5-5 wird deutlich, dass es sich bei diesen Substanzen im Wesentlichen um Arzneimittelrückstände handelt.

Weitere knapp 30 Prozent der untersuchten 70 Substanzen lassen sich mit einer Adsorbendosismenge von 10 mg/L im Mittel zu etwa 70 Prozent eliminieren. Zu den eliminierten Substanzklassen zählen neben Arzneimittelrückständen vor allem Stoffe, die der Gruppe der Industriechemikalien zuzuordnen sind.

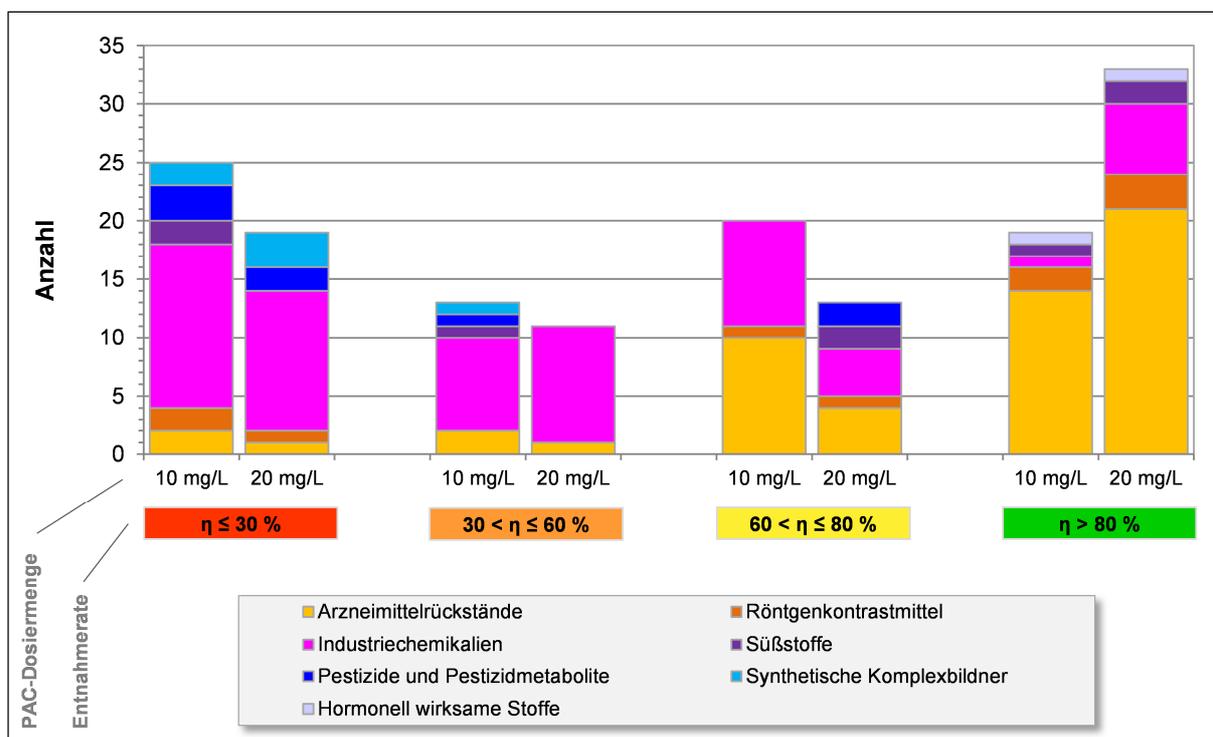


Abbildung 5-5: Aufschlüsselung der Entnahmebereiche

Etwa 15 Prozent aller Substanzen weisen bei einer Aktivkohledosiermenge von 10 mg/L nur eine vergleichsweise mäßige Entnahme auf ($30\% < \eta \leq 60\%$). Die restlichen 30 Prozent sind mit einer Adsorbendosismenge von 10 mg/L nur sehr geringfügig bis hin zu gar nicht eliminierbar. Aus dem Bereich der Industriechemikalien zählen hierzu bspw. die PFT-Verbindungen. Bei den Arzneimittelrückständen sind diesbezüglich die beiden Substanzen Gabapentin und Sulfamethoxazol aufzuführen. Des Weiteren finden sich in der Klasse der adsorptiv schlecht entfernbaren Substanzen Stoffe aus der Gruppe der Pestizide und Pestizidmetabolite sowie jeweils zwei Vertreter aus den Gruppen der Süßstoffe, der synthetischen Komplexbildner und der Röntgenkontrastmittel wieder.

Mit Anwendung von 20 mg/L PAC lassen sich etwa 60 Prozent der im Ablauf der Nachklärung vorhandenen Substanzen gut bis sehr gut aus dem Abwasser entfernen. Der Anteil der adsorptiv nicht zu entfernenden Stoffe reduziert sich auf etwa 25 Prozent.

Abbildung 5-6 gibt die Anzahl an Substanzen je Konzentrationsbereich mit einem ähnlichen Entnahmeverhalten wieder. Der linke Teil eines Balkens bildet dabei die spezifische Entnahmesituation eines Konzentrationsbereiches bei einer PAC-Dosierung von 10 mg/L ab, wäh-

rend die jeweilige rechte Hälfte das Entnahmeverhalten bei Anwendung der doppelten PAC-Dosiermenge beschreibt.

Demzufolge handelt es sich bei den Substanzen, die in Abbildung 5-4 gut adsorbierbare Stoffe repräsentieren, vorrangig um Substanzen, die im Ablauf der Nachklärung eine Konzentration von mindestens $0,1 \mu\text{g/L}$ aufweisen. Des Weiteren wird deutlich, dass Substanzen aller Konzentrationsbereiche zum Anteil der Substanzen beitragen, die mit den eingesetzten PAC-Mengen als nicht adsorptiv entfernbar einzustufen sind. Bei den Substanzen der Kategorie „ $c < 0,01 \mu\text{g/L}$ “ zeigt sich trotz Verdoppelung der PAC-Dosiermenge keine Verbesserung der Entnahmesituation. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass eine Entnahme von $0,001 \mu\text{g/L}$, sprich 1 ng/L , in Bezug auf eine Eingangskonzentration von $0,01 \mu\text{g/L}$ einer Entnahme von 10 Prozent entspricht. Meist beträgt die Bestimmungsgrenze bei diesen Substanzen 5 ng/L . Selbst beim Unterschreiten der Bestimmungsgrenze und einer Eingangskonzentration von $9,9 \text{ ng/L}$ lässt sich bei diesen Substanzen eine maximale Entnahme von 75 Prozent nachweisen. Demzufolge gilt es zu hinterfragen, inwiefern die Entnahmeleistungen dieser Substanzen in die Betrachtung der Entnahmesituation über alle Substanzen mit einfließen sollten. Blicke das Entnahmeverhalten dieser Substanzen bei der Erstellung der Entnahmesituation für Abbildung 5-4 unberücksichtigt, so würde sich bspw. bei einer Dosierung von 10 mg/L PAC der Anteil der nicht entfernbaren Substanzen um rund 5 Prozentpunkte reduzieren, die wiederum anteilmäßig den anderen drei Adsorptionsbereichen zugeschrieben würden. Demnach wäre bei den gut entfernbaren Substanzen ein Anstieg von 2 Prozentpunkten zu verzeichnen.

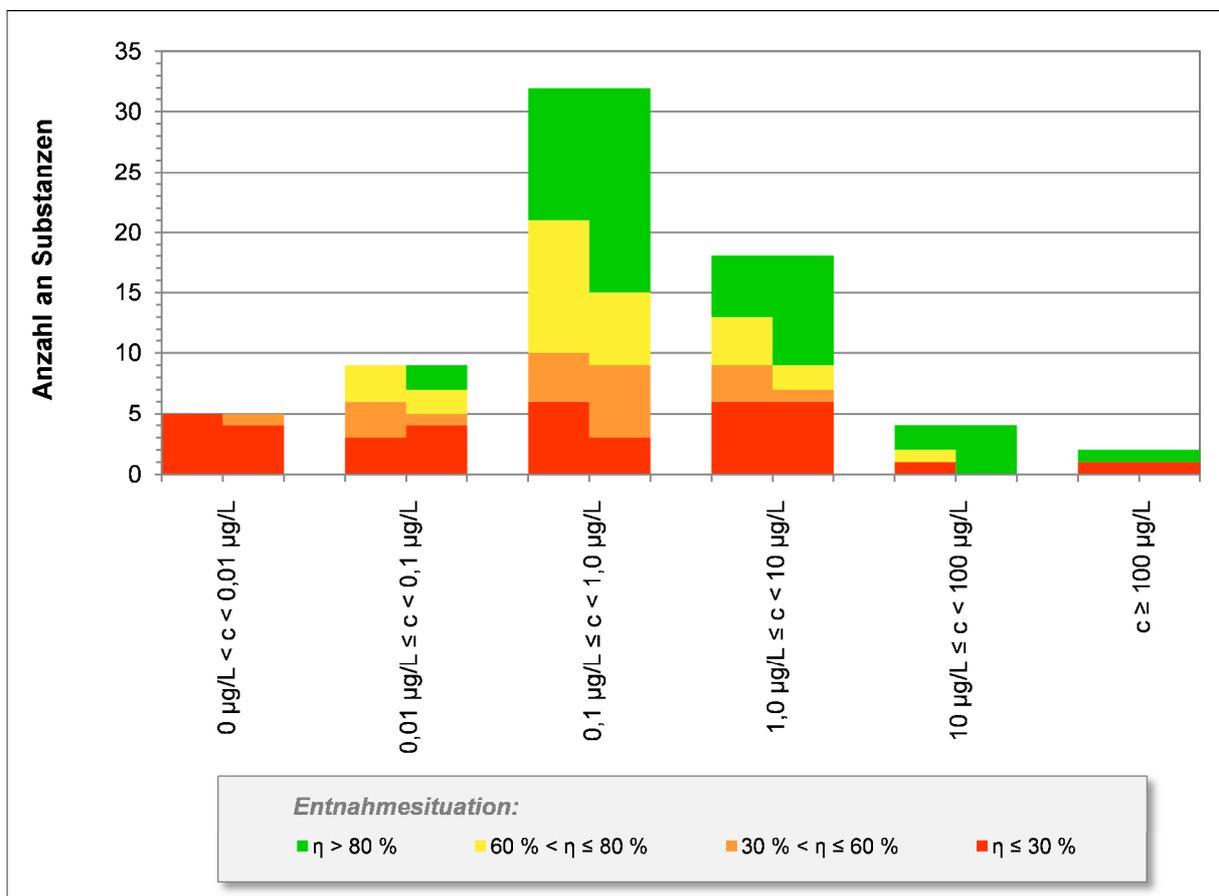


Abbildung 5-6: Entnahmesituation von Stoffen unterschiedlicher Konzentrationsbereiche

Anhand der Messdaten kann nicht geklärt werden, ob das Entnahmeverhalten der Substanzen konzentrationsabhängig ist. Möglicherweise weist eine Substanz ein anderes Entnahmeverhalten auf, wenn sie in einer deutlich höheren oder niedrigeren Konzentration vorliegt.

5.2 Spezifische Verbesserung für das Klärwerk Mannheim

5.2.1 Reinigungsleistung der Filtration_b

Anhand der Messungen von Spurenstoffkonzentrationen in den Abläufen von Nachklärung_b und Filter_b wird ersichtlich, dass die Konzentrationen einzelner Substanzen durch die Filtration_b in einem zum Teil deutlichen Umfang verringert werden. In Abbildung 5-7 sind entsprechend alle Substanzen dargestellt, die im Ablauf der biologischen Reinigungsstufe in Konzentrationen von über 0,1 µg/L (im Median) nachgewiesen wurden und deren prozentuale Entnahme durch den Filter_b zudem im Median mindestens 30 Prozent beträgt.

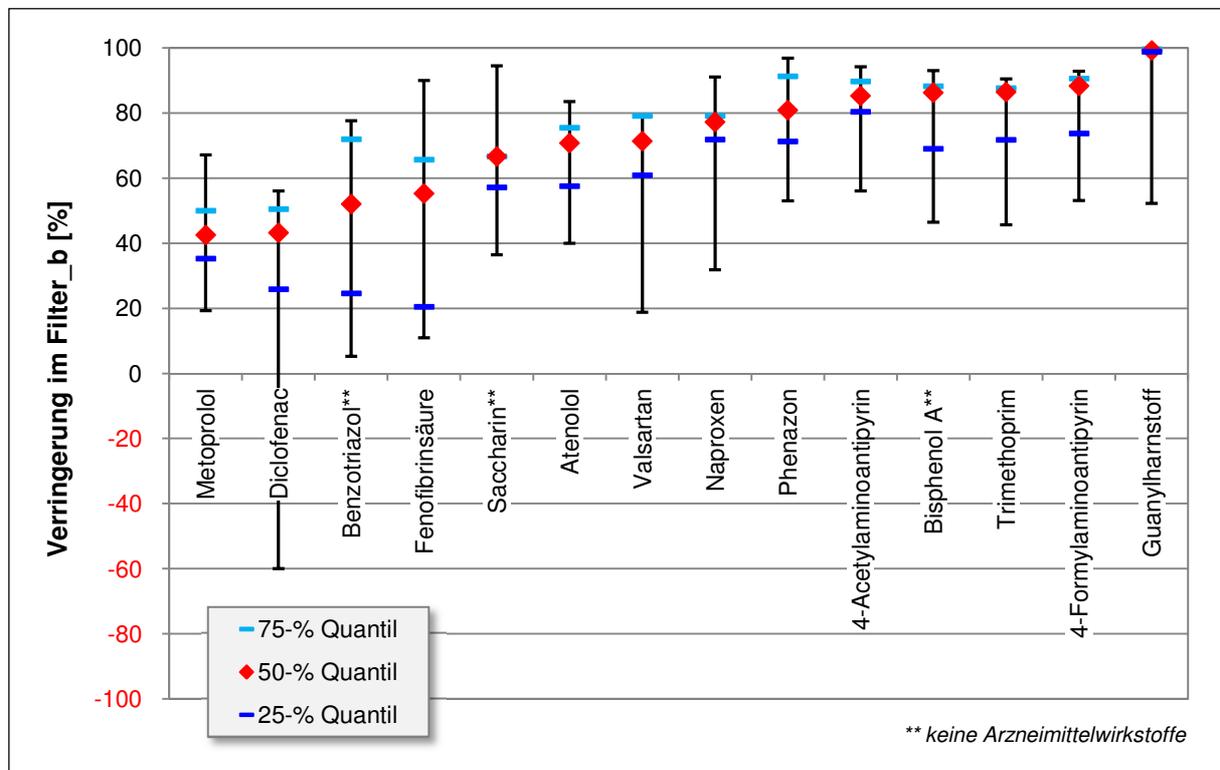


Abbildung 5-7: Prozentuale Entnahme einzelner Substanzen durch die Filtration nach der biologischen Reinigungsstufe mit Angabe der min-/max-Werte

Bei den Stoffen, die im Filter in einem gewissen Umfang entfernt werden, handelt es sich in überwiegender Zahl um Arzneimittelrückstände. Lediglich Benzotriazol, Bisphenol A sowie Saccharin gehören zur Gruppe der Industriechemikalien bzw. Süßstoffe. Da es sich bei einem Filter um eine biologisch aktive Reinigungsstufe handelt, ist davon auszugehen, dass spezielle biologische Vorgänge zur Elimination dieser Stoffe führen. Einen Hinweis in diese Richtung geben die zum Teil großen Spannweiten zwischen der minimalen und maximalen prozentualen Entnahme der einzelnen Stoffe.

Auffallend ist, dass die Verringerungen im Filter_b für sechs Substanzen mit über 80 Prozent (im Median) sehr deutlich ausfallen. Unter diesen sechs Substanzen befinden sich die drei

Metabolite 4-Acetylaminoantipyrin, 4-Formylaminoantipyrin und Guanylarnstoff, wobei es sich bei den beiden erstgenannten um Abbauprodukte der Muttersubstanz Metamizol, einem Analgetikum, handelt. Obwohl für Guanylarnstoff, dem Abbauprodukt des Antidiabetikums Metformin, zwar die im Median höchste prozentuale Eliminationsrate vorliegt, bedeutet dies jedoch nicht zwangsläufig, dass die Ablaufkonzentration nach der Filtration_b ebenfalls den geringsten Wert aller betrachteter Stoffe aufweist.

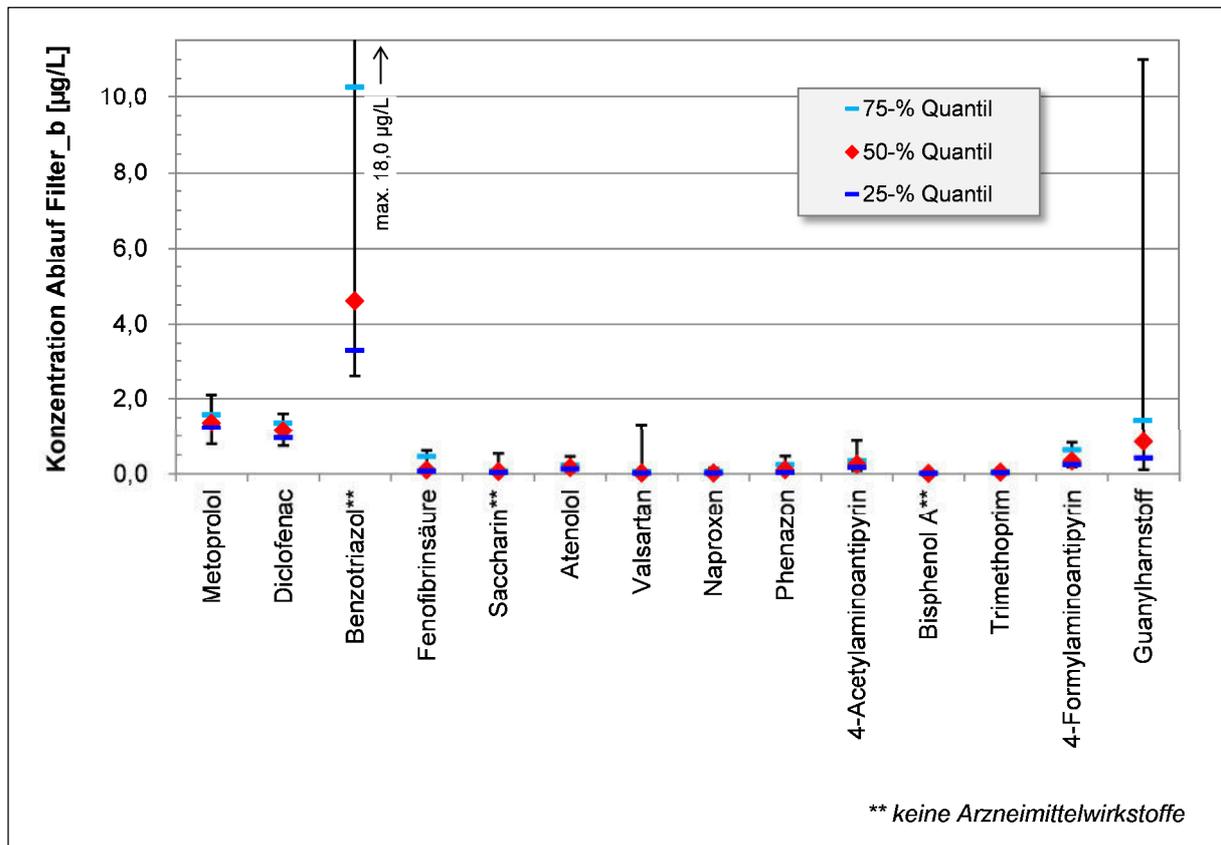


Abbildung 5-8: Ablaufkonzentrationen einzelner Substanzen nach der Filtration im Anschluss an die biologische Reinigungsstufe mit Angabe der min-/max-Werte

Trotz der hohen Elimination von nahezu 100 Prozent liegt die Substanz Guanylarnstoff im Ablauf der Filtration_b in einer vergleichsweise hohen Konzentration (im Median etwa 0,9 µg/L) vor, da bereits die Eingangskonzentration mit im Median 110 µg/L den höchsten Wert aller gemessener Substanzen im Ablauf der Nachklärung_b aufweist. Wie Abbildung 5-8 zeigt, liegen andere Substanzen, bedingt durch niedrigere Eingangskonzentrationen, nach der Filtration_b in geringeren Konzentrationen vor, obwohl sie prozentual schlechter entfernt werden.

5.2.2 Spezifische Verbesserung der Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim

Ausgehend von der Betrachtungsweise für die Gesamtentnahme durch die Verfahrenstechnik ist in Abbildung 5-9 die spezifische Verbesserung für das Klärwerk Mannheim durch den Einsatz von PAC dargestellt. Auffällig dabei ist, dass bei einer Dosiermenge von 10 mg/L PAC nur für rund 10 Prozent aller Substanzen eine Entnahme von über 80 Prozent gegenüber der heutigen Ablaufsituation zu verzeichnen ist. Weitere rund 20 Prozent aller im Ablauf

des Klärwerks vorhandenen Substanzen weisen eine mittlere Entnahmerate von 70 Prozent auf. Für etwa 40 Prozent aller untersuchten Substanzen ist keine Verbesserung der Ablaufsituation festzustellen.

Mit Anwendung der doppelten PAC-Dosiermenge lassen sich etwa 60 Prozent der heute im Ablauf vorkommenden Substanzen im Mittel zu mindestens 70 Prozent entfernen, wobei gut die Hälfte dieser Stoffe eine Eliminationsrate von über 80 Prozent aufweist, was auf eine weitestgehende Entnahme dieser Substanzen aus dem Abwasser hindeutet. Für etwa 20 Prozent der Substanzen ist keine Verbesserung durch die Implementierung der adsorptiven Verfahrenstechnik feststellbar.

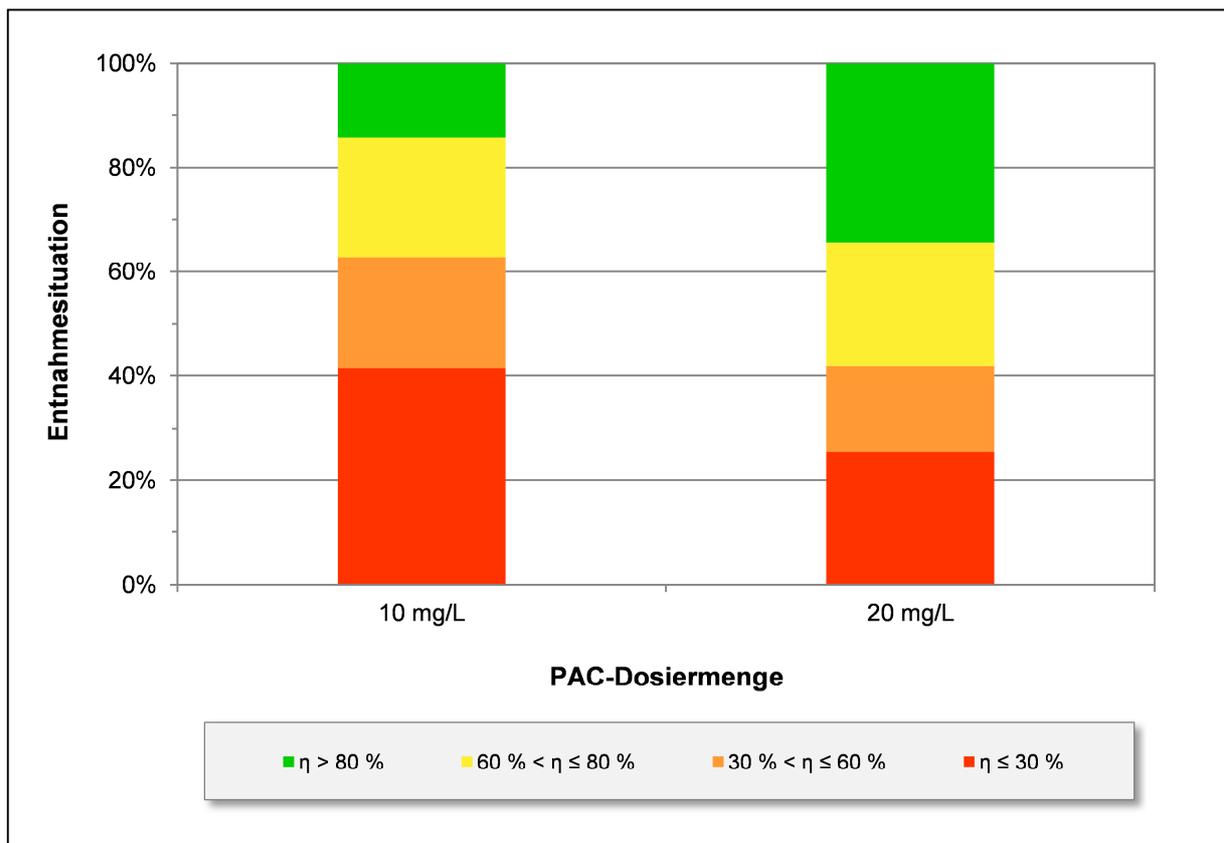


Abbildung 5-9: Verbesserung der Ablaufqualität im Klärwerk Mannheim

Abbildung 5-10 zeigt die Summenkonzentration, basierend auf den Konzentrationen aller nachgewiesenen Substanzen, je Probenahmestelle. Auffallend ist, dass bereits zwischen der Konzentration im Ablauf der Nachklärung_b und derjenigen nach der Filtration_b ein deutlicher Rückgang der Summenkonzentration vorliegt. Dieser Umstand ist auf die unter Kapitel 5.2.1 beschriebene Reinigungsleistung der Filtration_b zurückzuführen. Dabei gilt es zu beachten, dass rund 75 Prozent dieser quantitativen Verringerung durch die vergleichsweise hohe Entnahme der Substanz Guanylharnstoff in der Filtration_b bedingt ist.

Die Spurenstoffentnahme der in Abbildung 5-9 spezifisch beschriebenen Situation spiegelt sich in der Differenz zwischen den Summenkonzentrationen der beiden Filterabläufe wider. Demnach ist bei Anwendung von 10 mg/L PAC eine mittlere Verringerung von rund 50 $\mu\text{g/L}$ zu verzeichnen. Der vergleichsweise geringe Rückgang ist auf den Umstand zurückzuführen,

dass die in relativ hoher Konzentration vorkommende und mit Aktivkohle nicht zu entfernen- de Substanz EDTA einen wesentlichen Bestandteil der Summenkonzentrationen bildet.

Der Vergleich der beiden Summenkonzentrationen im Ablauf der Filtration_a zeigt, dass sich mit Anwendung der doppelten PAC-Dosiermenge gegenüber dem Ergebnis bei einer Dosie- rung von 10 mg/L PAC eine um rund 30 Prozent geringere Summenkonzentration ergibt.

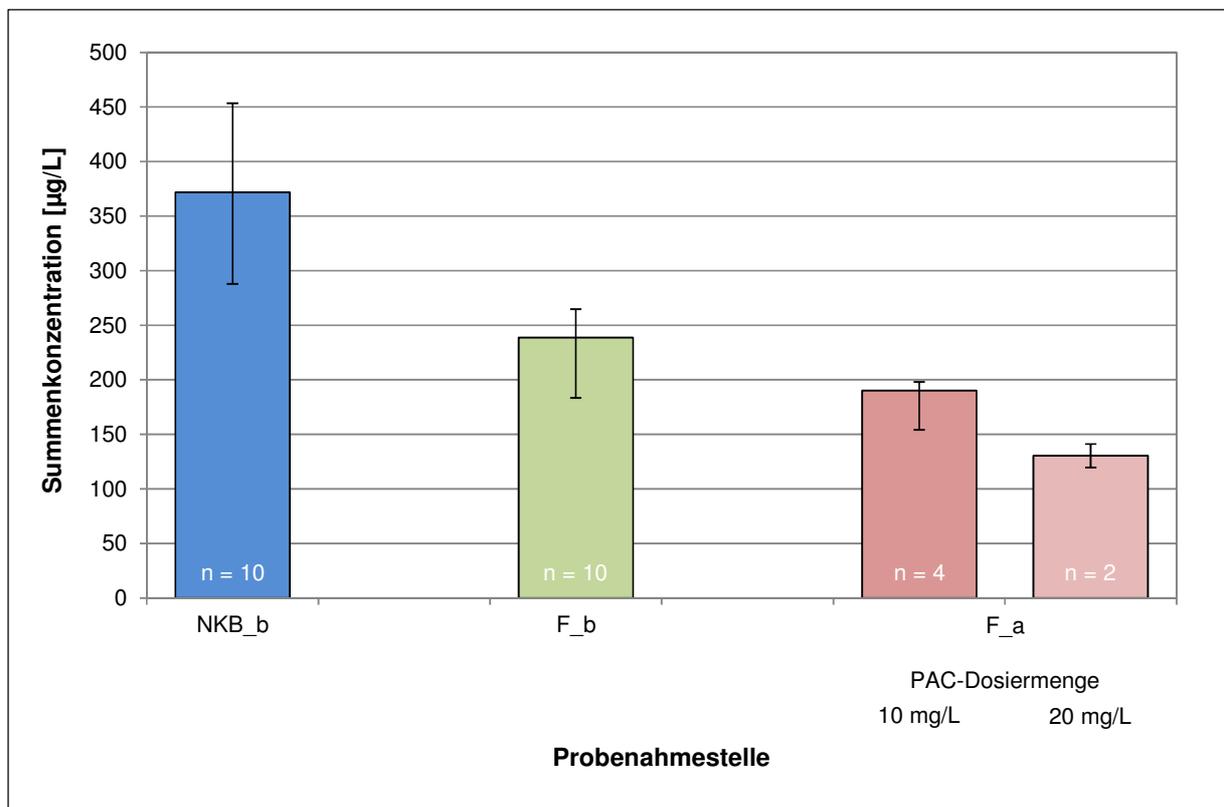


Abbildung 5-10: Summenkonzentration der Spurenstoffe an den jeweiligen Probenahmestellen (Medianwerte)

Letztlich bleibt festzuhalten, dass eine Aussage zur Spurenstoffelimination allein über den Rückgang der Summe aller gemessenen Substanzen nicht als repräsentativ für eine Vielzahl an Spurenstoffen angesehen werden kann, da das Ergebnis signifikant durch das Verhalten einiger weniger Substanzen beeinflusst wird. Allerdings wird anhand der Summenkonzentrationen deutlich, dass bei der Beurteilung der Spurenstoffentnahme durch die Anwendung von PAC zwischen der Gesamtentnahme des adsorptiven Verfahrenskonzeptes und der sich daraus ergebenden Verbesserung für den Standort Mannheim unterschieden werden muss.

6 Einsatz eines weiteren Pulveraktivkohleprodukts zur Spurenstoffentnahme

Neben der PAC „SAE Super“ von Norit wurde über einen Zeitraum von drei Monaten ein weiteres Pulveraktivkohleprodukt eines anderen Herstellers eingesetzt. Aus halbtechnischen Untersuchungen im Klärwerk Ulm war bereits bekannt, dass mit dem Produkt „AquaSorb 5000-P“ von Jacobi Carbons eine Aktivkohle zur Verfügung steht, mit welcher der gelöste CSB bzw. Arzneimittelwirkstoffe in einem vergleichbaren Umfang aus dem Abwasser entfernt werden können wie bei Einsatz der PAC „SAE Super“. Allerdings wurde zum damaligen Zeitpunkt nur die Entnahmeleistung in der Adsorptionsstufe untersucht, weshalb die zusätzliche Entnahme in der biologischen Stufe bislang nicht genauer beziffert werden konnte [Kapp und Rößler, 2011].

6.1 Vergleich der Gesamtentnahme gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser

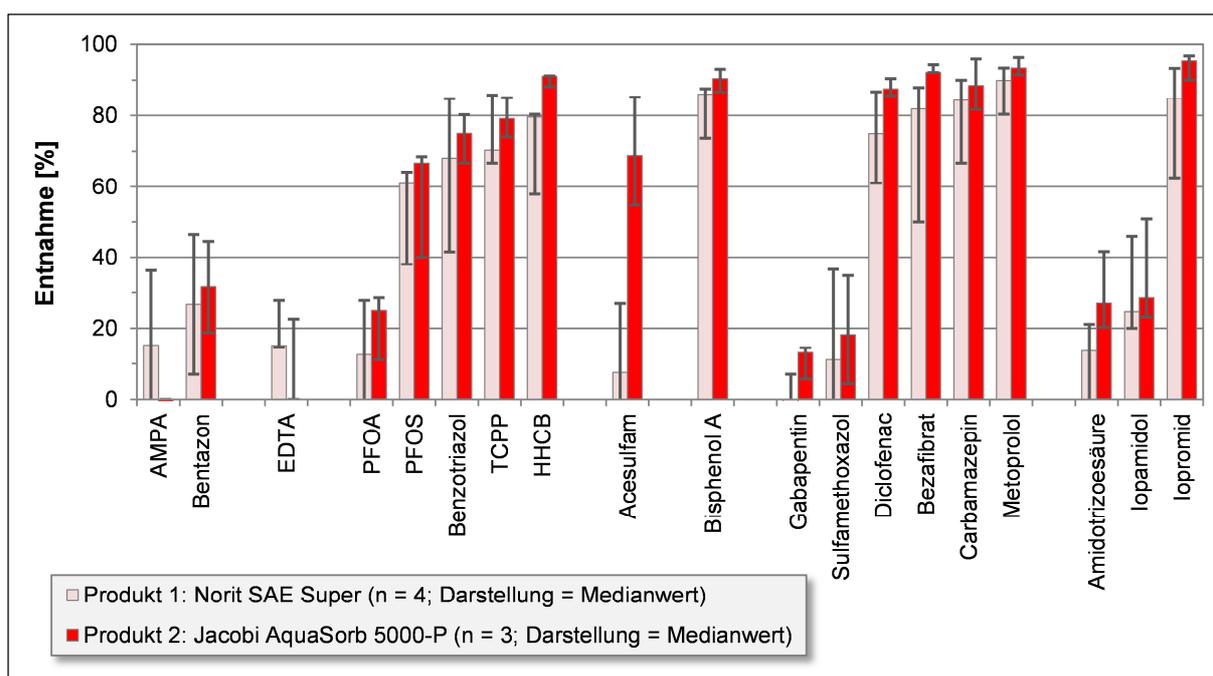


Abbildung 6-1: Gesamtentnahme ausgewählter Spurenstoffe beim Einsatz verschiedener Pulveraktivkohleprodukte (Dosiermenge jeweils 10 mg/L PAC) gegenüber biologisch gereinigtem Abwasser

Der Vergleich zwischen den beiden PAC-Produkten hinsichtlich der Entnahme ausgewählter Einzelstoffe durch das adsorptive Verfahrenskonzept in Abbildung 6-1 zeigt, dass die überwiegende Anzahl der betrachteten Substanzen mit der PAC „AquaSorb 5000-P“ in einem tendenziell etwas höheren Umfang eliminiert werden als mit der PAC „SAE Super“.

Lediglich für den Pestizidrückstand AMPA und den synthetischen Komplexbildner EDTA, d.h. für Stoffe die bereits bei der Anwendung des Produktes „SAE Super“ mit einer Dosiermenge

von 10 mg/L adsorptiv kaum bzw. nicht entfernbar waren, ergeben sich bei einem Einsatz der PAC „AquaSorb 5000-P“ keine höheren Entnahmeraten. Sie können mit diesem zweiten PAC-Produkt bei einer Dosiermenge von 10 mg/L ebenfalls nicht eliminiert werden.

Da sich die in Abbildung 6-1 gezeigten Entnahmeleistungen auf das adsorptive Verfahrenskonzept beziehen, berücksichtigen diese sowohl die Reinigungsleistung in der Adsorptionsstufe und der Filtration_a als auch die zusätzliche Entnahme in der Biologie_a durch die Rückführung der Kohle.

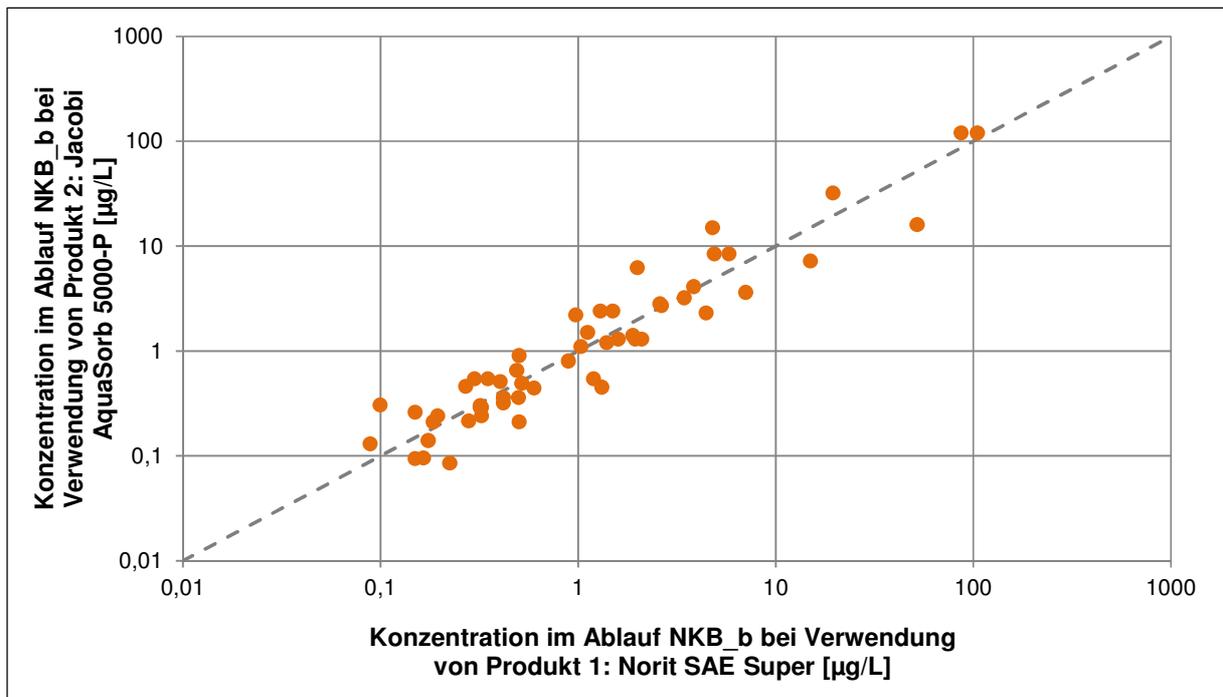


Abbildung 6-2: Vergleich der Konzentrationen von Spurenstoffen nach biologischer Reinigung beim Einsatz verschiedener Pulveraktivkohleprodukte (Medianwerte)

Unter der Annahme, dass Spurenstoffe durch eine alleinige biologische Reinigung des Abwassers nicht oder nur kaum entfernt werden, stellen die Ablaufkonzentrationen nach der Nachklärung gleichzeitig die in die Biologie fließende Belastung an Mikroverunreinigungen dar.

Der in Abbildung 6-2 dargestellte Vergleich von Spurenstoffkonzentrationen nach der biologischen Reinigung beim Einsatz der unterschiedlichen PAC-Produkte zeigt, dass die Spurenstoffe in beiden Zeiträumen in ähnlichen Konzentrationen vorlagen und damit vergleichbare Betriebsbedingungen vorgeherrscht haben. Damit kann ausgeschlossen werden, dass sich die höhere Eliminationsleistung bei Verwendung der PAC „AquaSorb 5000-P“ aufgrund höherer „Eingangskonzentrationen“ ergibt.

6.2 Differenzierte Betrachtungsweise der Elimination durch das adsorptive Verfahrenskonzept

Der Vergleich der Entnahmeleistung für die zwei unterschiedlichen PAC-Produkte im System „Adsorptionsstufe + Filtration_a“ ist in Abbildung 6-3 dargestellt. Es ergibt sich eine ähnliche Entnahmesituation als bei der Betrachtung der Eliminationsleistungen durch das adsorptive

Verfahrenskonzept: Die Mehrzahl der Substanzen wird durch die PAC „AquaSorb 5000-P“ mindestens im gleichen Umfang adsorptiv entfernt wie bei Anwendung des Produkts „SAE Super“.

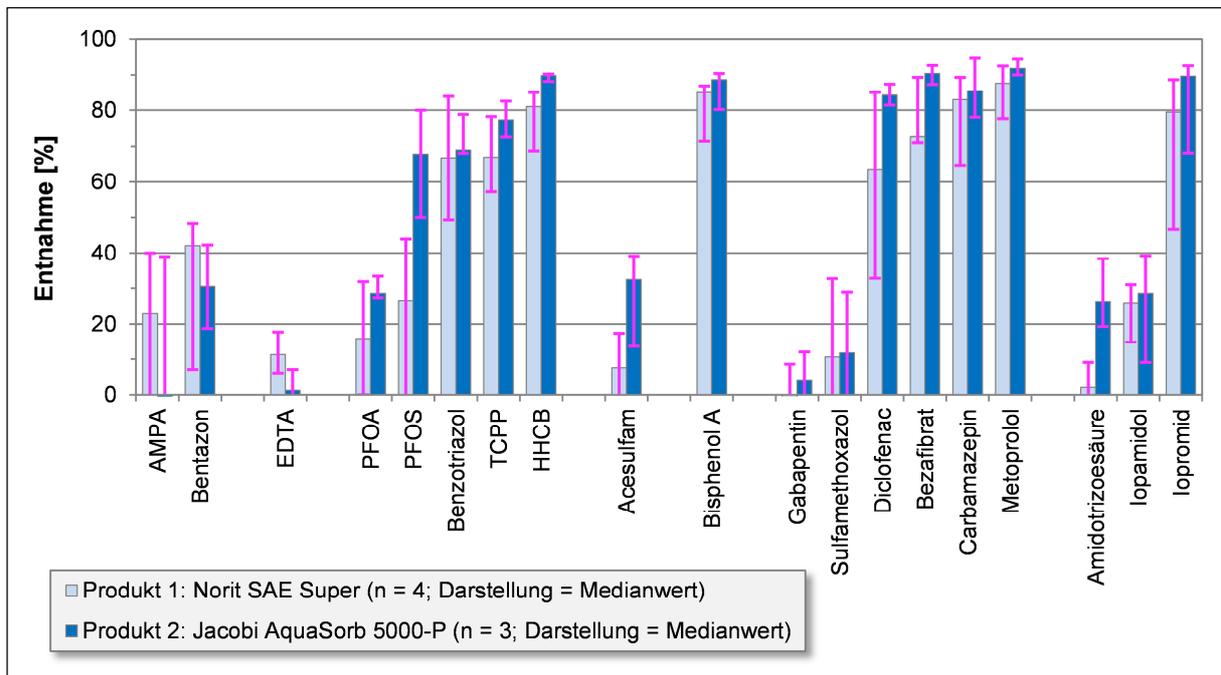


Abbildung 6-3: Vergleich der Entnahmeeistung zweier Pulveraktivkohleprodukte (Dosiermenge jeweils 10 mg/L PAC) im System „Adsorptionsstufe + Filtration_a“

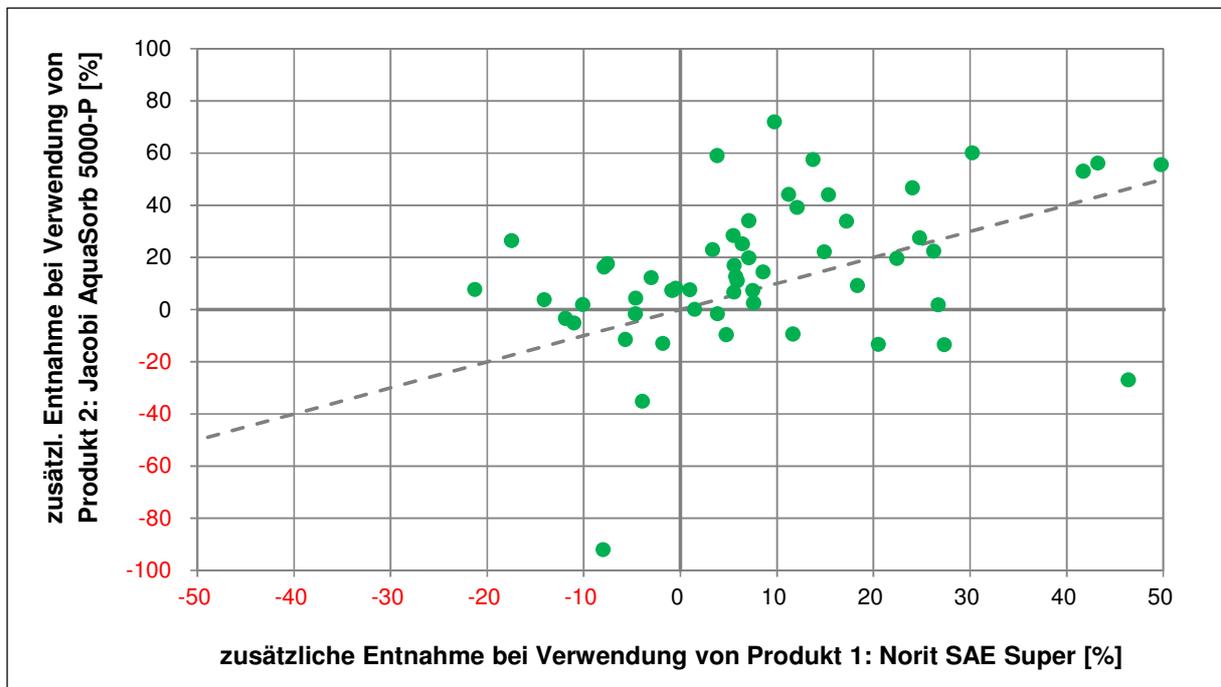


Abbildung 6-4: Vergleich der zusätzlichen Entnahmeeistung zweier Pulveraktivkohleprodukte in der Biologie

Abbildung 6-4 zeigt die Gegenüberstellung der sich in der Biologie zusätzlich ergebenden Reinigungsleistung durch die beiden verwendeten PAC-Produkte. Es ist erkennbar, dass die

Anwendung der PAC „AquaSorb 5000-P“ bei den meisten Substanzen zu etwas höheren Entnahmeraten in der Biologie führt als die Anwendung des Produkts „SAE Super“.

6.3 Bewertung der Eliminationsleistung verschiedener Pulveraktivkohleprodukte

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass neben der PAC „SAE Super“ von Norit noch mindestens ein weiteres Produkt zur Verfügung steht, welches sich für eine gezielte Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser eignet. Die bisher nur aus halbtechnischen Untersuchungen bekannten Ergebnisse konnten durch den technischen Einsatz der PAC „AquaSorb 5000-P“ bestätigt werden.

Da während der beiden Untersuchungszeiträume ähnliche Zuflusskonzentrationen an Spurenstoffen und somit vergleichbare Betriebsbedingungen hinsichtlich der Belastung des Abwassers mit diesen Substanzen vorlagen, können die tendenziell etwas höheren Eliminationsraten der PAC „AquaSorb 5000-P“ im Vergleich zur PAC „SAE Super“ der „Leistung“ des Produktes zugeschrieben werden.

7 Beurteilung von Substanzen bezüglich ihrer adsorptiven Entfernbarkeit

7.1 Substanzklassenspezifische Bewertung

Die in Abbildung 7-1 eingefärbten Balken beschreiben das Entnahmeverhalten von unterschiedlichen Substanzklassen. Als Grundlage für die Beschreibung der adsorptiven Entfernbarkeit einer Substanzklasse dienen die jeweiligen Eliminationsraten der zugehörigen Einzelsubstanzen einer Klasse unabhängig deren Konzentration. Beispielweise beruht das Entnahmeverhalten von Arzneimittelwirkstoffen auf dem Verhalten von 27 Einzelsubstanzen, wohingegen zur Bewertung der Gruppe der synthetischen Komplexbildner lediglich das Eliminationsverhalten von drei Substanzen herangezogen werden kann. Insgesamt wurde das Verhalten der 70 im Ablauf der Nachklärung nachgewiesenen Einzelsubstanzen bei der Erstellung von Abbildung 7-1 berücksichtigt.

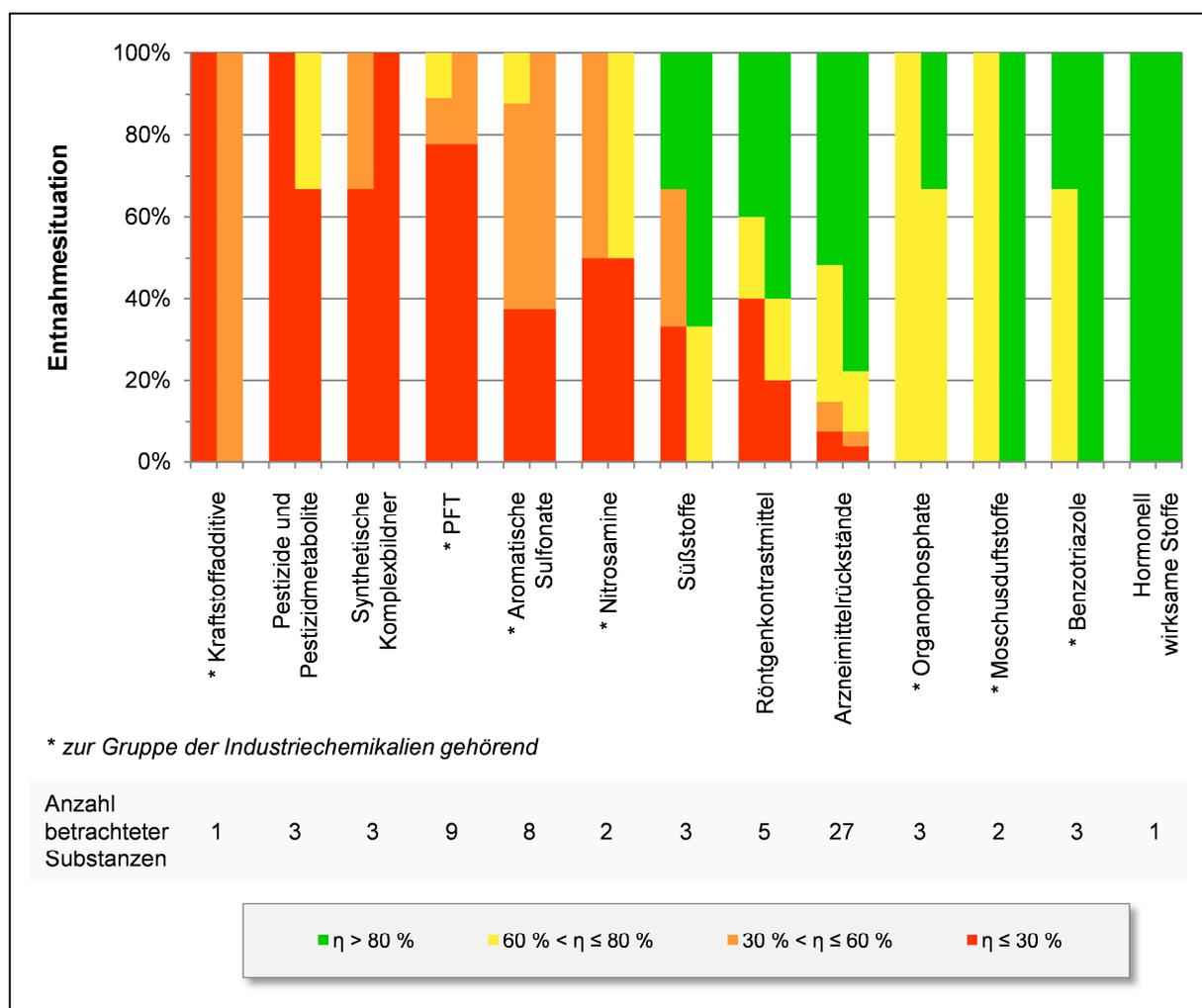


Abbildung 7-1: Entnahmeverhalten einzelner Stoffgruppen durch das adsorptive Gesamtkonzept bei einer PAC-Zugabe von 10 mg/L (jeweils linker Balken) und 20 mg/L (jeweils rechter Balken)

Der linke Teil eines Balkens spiegelt die Situation der Gesamtentnahme bei Anwendung von 10 mg/L PAC wider, wohingegen die rechte Hälfte die Situation beim Einsatz der doppelten PAC-Dosiermenge repräsentiert.

Die Abbildung dient im Wesentlichen dazu, das Entnahmeverhalten verschiedener Stoffklassen aufzuzeigen und miteinander vergleichen zu können. Darüber hinaus erlaubt diese Art der Darstellung eine pauschalisierende Aussage zur Eliminierbarkeit von Substanzen einer Klasse. Zudem lässt diese Auswertung eine Prognose für das Entnahmeverhalten weiterer Substanzen einer Klasse zu.

Ein Großteil der PFT-Verbindungen erweist sich beispielsweise als schlecht mit Aktivkohle entfernbar, wohingegen ein Teil der Röntgenkontrastmittel einer Entfernung aus dem Abwasser mittels Aktivkohle zugänglich ist. Etwa bei der Hälfte aller Arzneimittelrückstände kann bereits mit einer PAC-Dosiermenge von 10 mg/L eine Verringerung von über 80 Prozent festgestellt werden. Die Verdoppelung der Adsorbenseinsatzmenge hat bei dieser Substanzklasse eine eindeutige Verbesserung der Entnahmesituation zur Folge. Zudem erweisen sich nur einige wenige Stoffe dieser Klasse als adsorptiv nicht entfernbar, weshalb die Substanzklasse der „Arzneimittelrückstände“ als vergleichsweise „gut bis sehr gut adsorptiv entfernbar“ einzustufen ist. Substanzen aus den Gruppen der Organophosphate, der Moschusduftstoffe, der Benzotriazole sowie der hormonell wirksamen Substanzen, wobei es sich in diesem Fall lediglich um die Substanz Bisphenol A handelt, sind ebenfalls als vergleichsweise „adsorptiv gut bis sehr gut entfernbar“ zu bezeichnen. Als nahezu nicht eliminierbar erweisen sich die Substanzen aus den Gruppen der Kraftstoffadditive und der Pestizidrückstände sowie die Vertreter der synthetischen Komplexbildner als auch ein Großteil der PFT-Verbindungen. Ein Teil der aromatischen Sulfonate sind prinzipiell als adsorptiv entfernbar einzustufen. Gleiches gilt für einen Vertreter der Nitrosamine. Die Gruppe der Süßstoffe als auch diejenige der Röntgenkontrastmittel ist in diesem Zusammenhang als mäßig bis gut adsorbierbar einzustufen, da ein Teil deren Substanzen bereits mit einer PAC-Dosiermenge von 10 mg/L in einem erheblichen Umfang aus dem Abwasser entfernt werden, wohingegen andere Substanzen dieser Klasse bei gleicher PAC-Dosiermenge nahezu keine Entnahme aufweisen.

7.2 Leitsubstanzen zur Bewertung der adsorptiven Reinigungsleistung

Die Untersuchungen im Klärwerk Mannheim haben gezeigt, dass mit Aktivkohle eine Vielzahl von Einzelsubstanzen in nennenswertem Umfang aus dem Abwasser eliminiert werden kann. Allerdings weisen die Substanzen ein unterschiedliches Entnahmeverhalten auf. Einige der Substanzen werden bereits bei Anwendung einer Aktivkohledosiermenge von 10 mg/L PAC zu über 80 Prozent eliminiert, andere Substanzen wiederum werden erst mit der doppelten Dosiermenge in ähnlichem Umfang aus dem Abwasser entfernt. In Hinblick auf die Bewertung der Spurenstoffelimination ist es daher notwendig, die Substanzen in verschiedene Kategorien bezüglich ihrer Adsorbierbarkeit zu unterteilen. Entsprechend dem Entnahmeverhalten ausgewählter Spurenstoffe kann somit der Umfang der adsorptiven Reinigungsleistung bestimmt, umschrieben und bewertet werden.

In Tabelle 7-1 sind ausgewählte Spurenstoffe der einzelnen Adsorptionsklassen aufgeführt. Die Unterteilung in fünf fiktive Klassen wurde eigens festgelegt und orientiert sich im Wesentlichen an der Fraktionierung im Rahmen einer Adsorptionsanalyse.

Tabelle 7-1: Auswahl von Leitsubstanzen zur Bewertung der adsorptiven Reinigungsleistung

Parameter	Substanzklasse	Häufigkeit des Auftretens [%]				Leitsubstanz		Prozentuale Verringerung durch Adsorptionsstufe + Filter		
		Konzentration c [µg/L]				in der Schweiz	in NRW	= $(NK_{B_a} - F_a) / NK_{B_a} \times 100$ bei PAC-Dosierung von		
		0 < c < 0,1	0,1 ≤ c < 1,0	1,0 ≤ c < 10	c ≥ 10			10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L
Nicht adsorbierbare Substanzen										
EDTA (Ethylendinitrilotetraacetat)	KB	100			X		X			
Gabapentin	AMR	100		X						
Schlecht adsorbierbare Substanzen										
AMPA	P/PM	100		X						
Amidotrizesäure	RKM	100		X			X			
Glyphosat	P/PM	100		X						
DTPA (Diethylentriaminpentaacetat)	KB	100		X						
Sulfamethoxazol	AMR	90	X			X	X			
Mäßig adsorbierbare Substanzen										
Iopamidol	RKM	100		X		X				
Sucralose	SS	100		X						
Iomeprol	RKM	100			X					
Iopromid	RKM	100		X		X				
Gut adsorbierbare Substanzen										
4-Methylbenzotriazol	IC	100			X					
Benzotriazol	IC	100			X	X	X			
Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat	IC	100		X			X			
Hydrochlorothiazid	AMR	100		X						
Diclofenac	AMR	100		X		X	X			
Irbesartan	AMR	100		X						
Sehr gut adsorbierbare Substanzen										
Guanylharnstoff	AMR	100			X					
Metoprolol	AMR	100		X			X			
4-Formylaminoantipyrin	AMR	100		X						
4-Acetylaminoantipyrin	AMR	100		X						
Carbamazepin	AMR	100		X		X	X			
Legende								η ≤ 30 % 30 % < η ≤ 60 % 60 % < η ≤ 80 % η > 80 %		
Anmerkung: Dargestellt sind jeweils Medianwerte										
Substanzklassen AMR = Arzneimittelrückstände, HS = Hormonell wirksame Substanzen, IC = Industriechemikalien, KB = synthetische Komplexbildner, P/PM = Pestizide/Pestizidmetabolite, RKM = Röntgenkontrastmittel, SS = Süßstoffe										

Die Umschreibung hinsichtlich der Adsorbierbarkeit reicht hierbei von „sehr gut“ über „gut adsorbierbaren Substanzen“ bis hin zu „schlecht“ bzw. „nicht adsorbierbaren Substanzen“. Die Bezeichnung „nicht adsorbierbar“ ist in diesem Fall allerdings nicht gleich zu setzen mit der Aussage, dass diese Stoffe überhaupt nicht mit Aktivkohle zu entfernen sind. Vielmehr sind diese Substanzen mit denen im Rahmen der Untersuchungen eingesetzten Dosiermengen (10 – 30 mg/L PAC) adsorptiv nicht zu eliminieren.

Die Zuordnung der Substanzen zu den verschiedenen „Adsorptionskategorien“ basiert auf dem jeweiligen spezifischen Entnahmeverhalten, welches aus der Farbkodierung der Entnahme bei unterschiedlichen PAC-Dosiermengen hervorgeht. Carbamazepin beispielsweise wird bereits mit einer PAC-Dosiermenge von 10 mg/L zu über 80 Prozent aus dem Abwasser entfernt, wohingegen Diclofenac bei der gleichen Dosiermenge eine etwas geringere Entnahme aufweist. Erst mit Einsatz der doppelten Adsorbensmenge zeigt sich bei diesem Schmerzmittel eine ähnliche prozentuale Verringerung als bei der Substanz Carbamazepin, weshalb Diclofenac im Vergleich zu dem Antiepileptikum als etwas schlechter adsorbierbar einzustufen ist. Um einen Großteil der nicht-ionischen Röntgenkontrastmittel in einem ähnlichen Umfang zu entfernen, bedarf es im Vergleich zu Carbamazepin der dreifachen Adsorbensmenge, weshalb diese Substanzen als „mäßig adsorbierbare Substanzen“ eingestuft werden. Somit lässt beispielsweise eine Verringerung von 80 Prozent eines nicht-ionischen Röntgenkontrastmittels darauf schließen, dass ein Großteil der im Abwasser vorhandenen Spurenstoffe weitestgehend entfernt wurde.

Durch die Kenntnis der Entnahme einzelner Substanzen ist es folglich möglich, den Umfang der Spurenstoffelimination verbal zu beschreiben. Um jedoch eine Aussage zur absoluten Konzentration eines Stoffes zu erlangen, bedarf es weiterhin einer gezielten Einzelanalytik. Die beschriebene Methode zur Bewertung der Spurenstoffanalytik zielt vielmehr darauf ab, den Prozess der adsorptiven Reinigung zu bewerten, indem überprüft wird, inwieweit Substanzen, die als adsorptiv entfernbar gelten, eliminiert werden. Das Entnahmeverhalten von adsorptiv schlechter entfernbaren Substanzen dient in diesem Zusammenhang dazu, das Ergebnis hinsichtlich der entfernbaren Substanzen zu konsolidieren.

Für die Auswahl von Leitparametern zur Umschreibung der adsorptiven Reinigungsleistung werden nur Stoffe herangezogen, deren Konzentration im Ablauf der Nachklärung_b im Median mindestens 1,0 µg/L beträgt. Einzig die Substanz Sulfamethoxazol bildet hierbei eine Ausnahme. Deren Mediankonzentration beläuft sich auf 0,49 µg/L im Ablauf der Nachklärung_b. Diese Substanz wird allerdings aufgrund ihrer Funktion als Leitsubstanz sowohl in NRW als auch in der Schweiz in die Auswahl mit aufgenommen. Als weiteres Kriterium für die Auswahl von Leitparametern dient das Entnahmeverhalten einer Substanz. In Tabelle 7-1 sind daher nur Stoffe aufgelistet, die neben der „Mindestkonzentration“ ein „eindeutiges“ Entnahmeverhalten aufweisen. „Eindeutig“ besagt in diesem Fall, dass bei Substanzen der mittleren drei Kategorien mit zunehmender PAC-Dosierung eine Steigerung der prozentualen Entnahme in der adsorptiven Reinigungsstufe vorliegen muss.

Für die Festlegung der Leitsubstanzen wurden folgende Kriterien herangezogen: Um eine fundierte Aussage zu ermöglichen, werden je Kategorie mindestens zwei Substanzen ausgewählt. Als „primär relevant“ werden dabei Stoffe angesehen, die in mindestens einem der beiden Länder (NRW, Schweiz) ebenfalls als Leitsubstanz herangezogen werden. Zudem

werden bei der Auswahl analytische Aspekte, wie Messmethodik und Kosten, berücksichtigt. Einzelheiten hierzu wurden im Rahmen der KomS-Arbeitsgruppensitzungen „Spurenstoffe“ mit erfahrenen Analytikern auf dem Gebiet der Spurenstoffanalytik unterschiedlicher Institute erörtert. Die als Leitparameter deklarierten Substanzen sind in Tabelle 7-1 in fetter Schrift abgebildet. Als primäre Leitsubstanzen werden dabei die vier Arzneimittelrückstände Sulfa-methoxazol, Diclofenac, Metoprolol und Carbamazepin sowie die Substanz Benzotriazol angesehen. Diese Substanzen liegen erfahrungsgemäß aufgrund ihrer alltäglichen Verwendung in allen kommunalen, biologisch gereinigten Abwässern vor. Röntgenkontrastmittel komplettieren die Auswahl der Leitsubstanzen. Allerdings gilt es zu beachten, dass die Existenz dieser Substanzen örtlich gegebenen Präferenzen unterliegt, so dass je nach Kläranlage eine verschiedenartige Konzentrationsverteilung der Röntgenkontrastmittel gegeben sein kann. Daher werden zur Charakterisierung der Gruppe der „mäßig adsorbierbaren Substanzen“ alle drei nicht-ionischen Röntgenkontrastmittel als Leitsubstanzen herangezogen. Substanzen aus der Kategorie der nicht adsorbierbaren Substanzen werden nicht in die Gruppe der Leitsubstanzen für die Beurteilung des Umfangs der Spurenstoffelimination mit aufgenommen, da zu erwarten ist, dass diese Substanzen mit gängigen, in der kommunalen Abwasserwirtschaft bis dato eingesetzten PAC-Dosiermengen, nicht entfernt werden und somit die Kenntnis über deren „Nicht-Entnahme“ keine weiterführende, verwertbare Aussage zur Bewertung der Spurenstoffelimination beisteuert.

8 Zusammenfassung und Fazit

Anhand der Spurenstoffmessungen im Klärwerk Mannheim wurden verschiedene Aspekte untersucht:

In einem ersten Schritt wurde die Reinigungsleistung durch die Anwendung von Pulveraktivkohle bestimmt. Da in den bisherigen halbtechnischen Untersuchungen das Abwasser lediglich auf Arzneimittelrückstände und Röntgenkontrastmittel analysiert wurde, sollte mit den Messungen geklärt werden, ob und in welchem Umfang weitere Spurenstoffe anderer Substanzklassen aus dem Abwasser eliminiert werden.

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse erlauben somit die Festlegung von Indikatorparametern zur „qualitativen“ Bewertung der Reinigungsleistung einer adsorptiven Stufe.

Darüber hinaus wurde in einem zweiten Schritt die Eignung eines weiteren Pulveraktivkohleprodukts zur Spurenstoffelimination geprüft.

Der Begriff „Spurenstoffe“ bezeichnet Stoffe, die im Abwasser bzw. in Gewässern nur in Konzentrationen von Millionstel Gramm pro Liter ($\mu\text{g/L}$) oder Milliardstel Gramm pro Liter (ng/L) vorkommen. Obwohl sie also nur in „Spuren“ vorliegen, können diese Substanzen unerwünschte Wirkungen auf die Umwelt hervorrufen. Es handelt sich um eine Vielzahl von Einzelsubstanzen mit unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften aus verschiedenen Anwendungsgebieten, deren Konzentrationen sich teilweise um den Faktor 1.000 unterscheiden. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften ist es daher schwierig, eine „kompakte Gesamtaussage“ zum Umfang der Spurenstoffentnahme zu treffen.

Für die Bewertung der Spurenstoffentnahme wurde das membranfiltrierte Abwasser auf das Vorkommen von 180 Einzelsubstanzen verschiedener Substanzklassen untersucht. 70 dieser Substanzen konnten dauerhaft im Ablauf der Nachklärung quantitativ nachgewiesen werden. Die Ergebnisse einer Vergleichsmessung zwischen der homogenisierten und der filtrierten Abwasserprobe lassen darauf schließen, dass die untersuchten Substanzen tatsächlich größtenteils in gelöster Form im Abwasser vorliegen.

Die Untersuchungen zeigen (vgl. Abbildung 8-1), dass bei Anwendung von 10 mg/L PAC mit der angewandten Technik etwa 25 Prozent der heute im Ablauf der Nachklärung vorliegenden Substanzen zu weit über 80 Prozent aus dem Abwasser eliminiert werden können (Bezugsgröße NKB_b). Als „sehr gut“ adsorbierbare Stoffe haben sich demnach v.a. Arzneimittelrückstände erwiesen. Rund die Hälfte aller nachgewiesenen Arzneimittelrückstände weisen Eliminationsraten von über 80 Prozent auf. Etwa knapp weitere 30 Prozent der im Ablauf der biologischen Reinigung vorliegenden Substanzen lassen sich mit der gleichen Adsorbendosiermenge im Mittel zu etwa 70 Prozent eliminieren. Zur Gruppe der „gut“ adsorbierbaren Stoffe zählen gleichermaßen Vertreter der Arzneimittelrückstände als auch der Industriechemikalien. Des Weiteren geht aus Abbildung 8-1 hervor, dass etwa 15 Prozent der vorhandenen Substanzen nur mäßig mit einer PAC-Menge von 10 mg/L eliminiert werden

($30\% < \eta \leq 60\%$) und die restlichen 30 Prozent nur sehr geringfügig bis hin zu gar nicht entnommen werden. In beiden Gruppen überwiegen Substanzen aus der Gruppe der Industriechemikalien. Insbesondere das Kraftstoffadditiv MTBE, Pestizidrückstände sowie die Mehrzahl der PFT-Verbindungen und der synthetischen Komplexbildner erweisen sich bei einer Zugabemenge von 10 mg/L PAC als adsorptiv „nicht“ entfernbar.

Mit Anwendung der doppelten Adsorbensdosiermenge lassen sich etwa 60 Prozent der im Ablauf der Nachklärung vorhandenen Substanzen gut bis sehr gut aus dem Abwasser entfernen. Der Anteil der adsorptiv nicht zu entfernenden Stoffe reduziert sich auf etwa 25 Prozent. Auffallend ist jedoch, dass die mit einer PAC-Dosiermenge von 10 mg/L adsorptiv nicht entfernbar Substanzen größtenteils auch bei einer Verdopplung der Dosiermenge keine Verbesserung in der Eliminationsleistung erkennen lassen. Eine Steigerung in der Entnahme ergibt sich primär für Stoffe, die bereits bei einer Zugabe von 10 mg/L PAC zu 30 Prozent und mehr aus dem Abwasser entfernt werden und die damit als vergleichsweise gut adsorptiv entfernbar gelten.

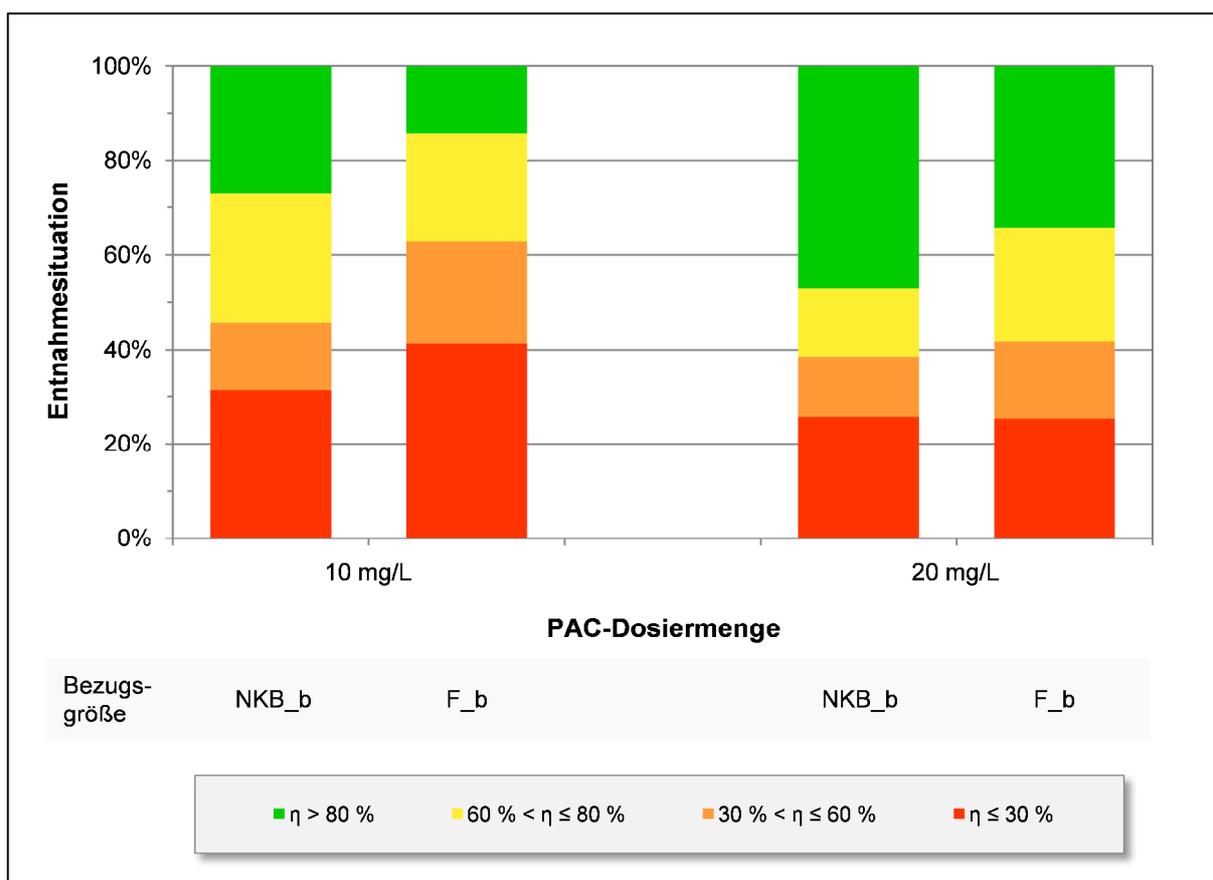


Abbildung 8-1: Reinigungsleistung durch das adsorptive Verfahrenskonzept und Verbesserung der Ablaufqualität des Klärwerks Mannheim

Die etwas schlechtere Bilanz hinsichtlich der Entnahme von organischen Spurenstoffen für die spezifische Situation im Klärwerk Mannheim (Bezugsgröße F_b) ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass einige der im Ablauf der Nachklärung vorliegenden Substanzen bereits teilweise bis hin zu über 90 Prozent im Filter eliminiert werden. Da es sich hierbei um Stoffe handelt, die im System „Adsorptionsstufe + Filter_a“ zu mindestens 60 Prozent, teilweise auch über 80 Prozent eliminiert werden, bedeutet das wiederum für die Gesamtbilanz bezo-

gen auf die heutige Ablaufsituation des Klärwerks Mannheim, dass der Anteil der Stoffe, für die eine deutliche Verbesserung der Ablaufsituation durch die Anwendung von Pulveraktivkohle hervorgerufen wird, absinkt. Abbildung 8-2 zeigt die Gegenüberstellung der Entnahme im Filter_b und der Entnahme im System „Adsorptionsstufe + Filter_a“ bei der Anwendung von 10 mg/L PAC einzelner Substanzen. Auffällig ist, dass alle Substanzen im System „Adsorptionsstufe + Filter_a“ eine Entnahme aufweisen, die mindestens genauso groß, in der Regel aber größer ist als im Filter_b. Des Weiteren zeigt der Vergleich der (vertikalen und horizontalen) Spannweitelinien, dass mit dem Betrieb einer Adsorptionsstufe diese Substanzen wesentlich stabiler bzw. "stetiger" aus dem Abwasser entfernt werden können, als durch den alleinigen Betrieb einer Filtration.

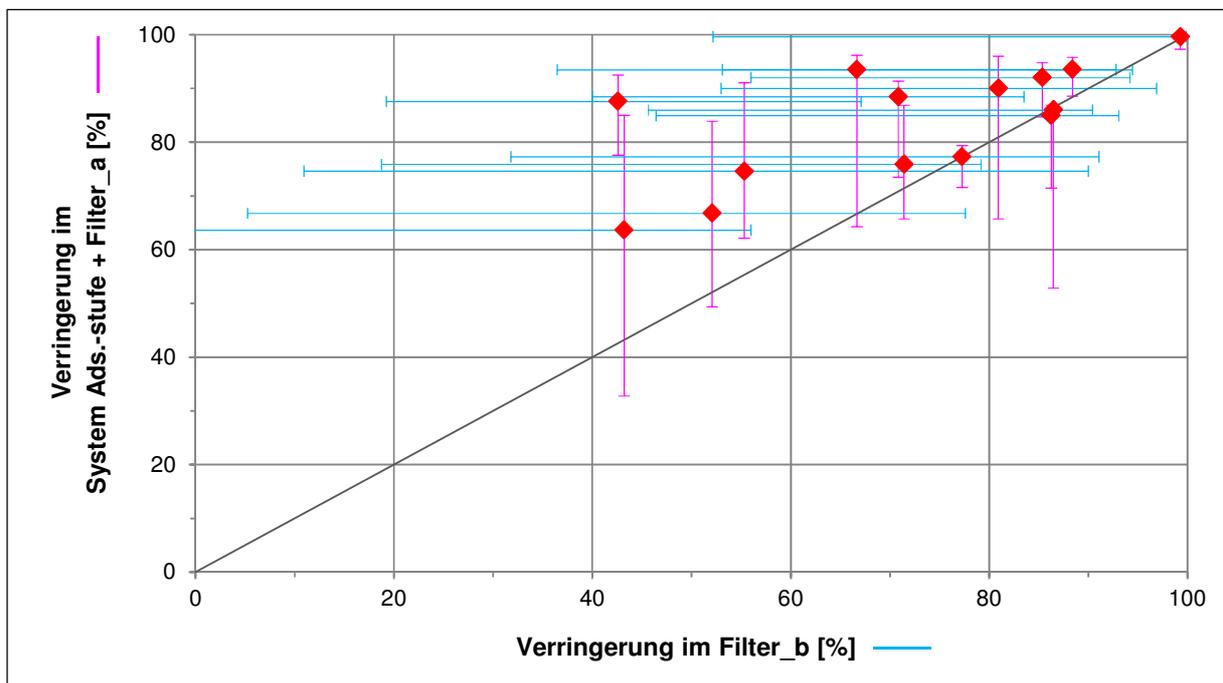


Abbildung 8-2: Vergleich der Entnahme durch die adsorptive Behandlung im nachgeschalteten System (PAC-Dosierung = 10 mg/L, $n = 4$) mit der zusätzlichen Entnahme durch den Filter_b ($n = 10$)

Für Aussagen zur adsorptiven Reinigungsleistung ist zu beachten, dass sich sowohl in der Reinigungsleistung des adsorptiven Verfahrenskonzepts als auch in der Verbesserung der Ablaufqualität für das Klärwerk Mannheim nicht nur die Entnahme in der Adsorptionsstufe widerspiegelt. Vielmehr setzt sich die „Gesamtentnahme“ aus der Entnahme im System „Adsorptionsstufe + Filtration_a“ und der zusätzlichen Entnahme in der Biologie aufgrund der Rückführung von Überschuskkohle und mit Pulveraktivkohle angereichertem Spülabwasser in das Belebungsbecken zusammen. Die Messungen haben gezeigt, dass gerade Substanzen, die in der Adsorptionsstufe ein eindeutiges Entnahmeverhalten aufweisen ($\eta > 60$ Prozent), durch die Rückführung der bereits beladenen Überschuskkohle in der biologischen Stufe zu einem gewissen Umfang entfernt werden. Bei einer Zugabe von 10 mg/L PAC lässt sich somit durch die Führung der Kohle im Gegenstromprinzip eine zusätzliche Entnahme von bis zu 40 Prozent erreichen.

Bei einer Erweiterung des adsorptiven Verfahrenskonzeptes auf den angedachten Volumenstrom von 1.500 L/s kann die Reinigungsleistung des adsorptiven „Gesamtsystems“ künftig

allerdings nicht mehr explizit beziffert werden, da die zusätzliche Entnahme in der Biologie aufgrund des Fehlens einer parallel betriebenen Vergleichsstraße nicht bewertet werden kann.

Die Betrachtung des Adsorptionsverhaltens im Hinblick auf die untersuchten Substanzklassen zeigt, dass neben den Arzneimittelrückständen vor allem Organophosphate, künstliche Moschusduftstoffe, Benzotriazole und hormonell wirksame Stoffe, d.h. bestimmte Vertreter aus der Gruppe der Industriechemikalien, bereits mit einer Dosiermenge von 10 mg/L PAC in einem erheblichen Umfang aus dem Abwasser entfernt werden. Um ähnlich hohe prozentuale Entnahmeraten für Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe sowie die Industriechemikalien Nitrosamine und Naphtaline zu erzielen, ist eine vergleichsweise höhere Dosiermenge an Aktivkohle erforderlich. Pestizidrückstände, synthetische Komplexbildner sowie Kraftstoffadditive und PFT-Verbindungen aus der Gruppe der Industriechemikalien werden selbst mit einer PAC-Dosiermenge von 20 mg/L nicht aus dem Abwasser eliminiert. Eine darüber hinausgehende Erhöhung der Zugabemenge würde bei diesen nicht bzw. kaum adsorbierbaren Substanzen nur in Einzelfällen zu einer erkennbaren Steigerung der Eliminationsleistung führen.

Aus Untersuchungen auf anderen Kläranlagen ist jedoch bekannt, dass die Entnahme von Spurenstoffen mittels Pulveraktivkohle maßgeblich von der im zu reinigenden Abwasser enthaltenen gelösten Restorganik beeinflusst wird. So zeigt sich beispielsweise, dass mit der gleichen Dosiermenge an Pulveraktivkohle bei einem in Bezug auf die gelöste Restorganik verhältnismäßig „dünnen“ Abwasser eine wesentlich höhere Spurenstoffentnahme erzielt wird als bei einem Abwasser, welches nach der biologischen Behandlung vergleichsweise hohe DOC-Werte aufweist [Metzger, 2012].

Bei den hier in Mannheim durchgeführten Untersuchungen auf Spurenstoffe lag der DOC im Ablauf der biologischen Stufe (= NKB_b) praktisch an allen Probenahmetagen bei ca. 11 ± 1 mg/L (vgl. Tabelle 2-1). Somit sind sämtliche Entnahmeleistungen in Bezug auf die gegebene DOC-Hintergrundbelastung vergleichbar und sich ergebende Änderungen in der prozentualen Entnahme sind demnach auch tatsächlich der geänderten PAC-Dosiermenge bzw. dem Adsorptionsvermögen verschiedener Pulveraktivkohleprodukte zuzuschreiben.

Im Zuge der Übertragbarkeit der Ergebnisse von Mannheim auf andere Kläranlagen ist davon auszugehen, dass bei einem Abwasser, welches nach biologischer Behandlung eine geringere gelöste Restorganik als im Klärwerk Mannheim aufweist, mit einer Dosiermenge von 10 mg/L PAC eine höhere bzw. umfangreichere Spurenstoffentnahme erzielt werden kann wie mit der gleichen Adsorbensdosiermenge im Klärwerk Mannheim. Entsprechend bedarf es bei einer höheren organischen Hintergrundbelastung als bei den aktuellen Untersuchungen spezifisch mehr Pulveraktivkohle zur Erlangung von vergleichbaren Spurenstoffentnahmeraten wie im Klärwerk Mannheim.

Darüber hinaus haben die Untersuchungen gezeigt, dass neben der PAC „SAE Super“ von Norit noch mindestens ein weiteres Produkt auf dem Markt zur Verfügung steht, welches sich in gleichem Maße für eine gezielte Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser eignet. Mit der PAC „AquaSorb 5000-P“ von Jacobi Carbons wurden die Einzelsubstanzen min-

destens im selben Umfang, zum Großteil sogar in einem tendenziell etwas höheren Umfang entfernt als mit der Aktivkohle „SAE Super“.

Für die Überprüfung der Reinigungsleistung einer adsorptiven Stufe genügt es die Entnahme einiger weniger Substanzen zu bestimmen. Auf Grundlage deren Entnahmeverhaltens kann abgeschätzt werden, inwieweit Substanzen, die ein ähnliches Entnahmeverhalten aufweisen, eliminiert werden. Tabelle 8-1 zeigt die auf Grundlage der Untersuchungen ausgewählten Indikatorparameter, anhand deren Entnahme der Umfang der Spurenstoffentnahme einer adsorptiven Reinigungsstufe beurteilt werden kann. Allerdings genügt es hierzu nicht eine einzige der in der Tabelle aufgeführten Substanzen zu messen. Vielmehr ist für eine Beurteilung die Kenntnis über die Entnahme sämtlicher ausgewählter Substanzen notwendig. Metoprolol und Carbamazepin stehen hierbei für adsorptiv sehr gut entfernbare Substanzen. Um Diclofenac und Benzotriazol in einem gleichen prozentualen Umfang zu entfernen bedarf es einen vergleichsweise höheren PAC-Einsatz, weshalb diese Stoffe als prinzipiell gut adsorptiv entfernbar einzustufen sind. Sulfamethoxazol und Amidotrizesäure stehen stellvertretend für Substanzen, die als schlecht adsorbierbar gelten. Die Kenntnis über die Entnahme ausgewählter nicht-ionischer Röntgenkontrastmittel komplettiert die Substanzklassen zur Bewertung von schlechter entfernbaren Substanzen.

Tabelle 8-1: Indikatorsubstanzen zur Bewertung der adsorptiven Reinigungsleistung

		Prozentuale Verringerung durch Adsorptionsstufe + Filter $= (NKB_a - F_a) / NKB_a \times 100$ bei PAC-Dosierung von		
Parameter	Substanzklasse	10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L
Amidotrizesäure	RKM	Red	Red	Orange
Sulfamethoxazol	AMR	Orange	Yellow	Green
Iopamidol	RKM	Red	Yellow	Yellow
Iomeprol	RKM	Yellow	Yellow	Green
Iopromid	RKM	Yellow	Yellow	Green
Benzotriazol	IC	Yellow	Green	Green
Diclofenac	AMR	Yellow	Green	Green
Metoprolol	AMR	Green	Green	Green
Carbamazepin	AMR	Green	Green	Green

Legende	
	Red: $\eta \leq 30\%$
	Orange: $30\% < \eta \leq 60\%$
	Yellow: $60\% < \eta \leq 80\%$
	Green: $\eta > 80\%$

Anmerkung: Dargestellt sind jeweils Medianwerte

Substanzklassen
AMR = Arzneimittelrückstände, IC = Industriechemikalien, RKM = Röntgenkontrastmittel

Die Untersuchungen im Klärwerk Mannheim haben gezeigt, dass zur Bewertung der in den bestehenden Reinigungsprozess eingefügten adsorptiven Verfahrenstechnik eine differenzierte Betrachtungsweise notwendig ist.

Anhand der Spurenstoffmessergebnisse wird deutlich, dass mit der Anwendung von Pulveraktivkohle nicht alle Substanzen im gleichen (prozentualen) Umfang entfernt werden können. Jedoch bleibt festzuhalten, dass mit dem angewandten adsorptiven Verfahrensprinzip eine Technik bereit steht, um eine Vielzahl von Spurenstoffen aus dem Abwasser entfernen zu können. Der Umfang der Reinigungsleistung kann dabei gezielt durch die Dosiermenge an Pulveraktivkohle beeinflusst werden.

Die Erweiterung einer Kläranlage um eine adsorptive Reinigungsstufe trägt somit dazu bei den Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer deutlich zu vermindern.

Biberach, 10. Dezember 2012

Dr.-Ing. S. Metzger

- Sachbearbeiter -

Dipl.-Ing. (FH) A. Rößler

- Sachbearbeiterin -

Prof. Dr.-Ing. H. Kapp

Literaturverzeichnis

2000/60/EG, Wasserrahmenrichtlinie:

<http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/wasserrichtlinie.pdf>
(abgerufen am 01.10.12).

Abegglen, C.; Rosenstiel, R.; Ort, C.; Schärer, M. (2009):

Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen. *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 2009 (56), Nr. 6, S. 584-592.

Broschüre Klärwerk Mannheim (1986):

Klärwerk Mannheim. Stadt Mannheim - Dezernat IV – Tiefbauamt.

Broschüre Klärwerk Mannheim (2000):

Klärwerk Mannheim, Ausbau 2000. Stadt Mannheim, Dezernat IV; Stadtentwässerung + Eigenbetrieb.

Eawag (2011):

Mikroverunreinigungen: Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus kommunalem Abwasser; Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU).

Fahlenkamp, H.; Nöthe, T.; Ries, T.; Hannich, C.B.; Peulen, C.; Stock, H.-D.; Reupert, R.; Danzig, J.; Möhle, E.; Spittler, M.; Rolfs, C.-H.; Pehl, B.; Schaaf, O.; Poppe, A. (2004):

Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen – Teil 1. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) des Landes NRW. Greiserdruck, Raststatt (ISBN: 3-9808617-6-7).

Heberer, T.; Feldmann, D. (2005):

Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents - modeling versus measurements, *Journal of Hazardous Materials* 122 (2005), p.211-218.

Fent, K. (2006):

Ökotoxikologische Wirkungen von Pharmazeutikarückständen auf aquatische Organismen. In: Heil-Lasten, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2006, S. 125-153.

Kapp, H.; Röbler, A. (2011):

Untersuchungen zur Entnahme der organischen Restverschmutzung aus kommunalem Abwasser mittels Pulveraktivkohle der Firma Jacobi Carbons. Abschlussbericht zu den im Auftrag der Firma Jacobi Carbons durchgeführten Untersuchungen.

Kümmerer, K. (2006):

Bedeutung von Kliniken als Quellen des Eintrags in die Umwelt. Vortrag beim Kongress „Arzneimittel – Spurenschadstoffe im Wasserkreislauf und Boden“ am 17. Mai 2006 in Stuttgart. <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/24882/> (abgerufen am 03.12.09).

Mertsch, V. (2012):

Spurenstoffelimination in NRW. Vortrag beim Symposium „Aktivkohle“ am 05.07.2012 in Sindelfingen, veranstaltet vom DWA Landesverband Baden-Württemberg, veröffentlicht in den Tagungsunterlagen.

Metzger, S.; Kapp, H. (2008):

Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen. Vortrag bei der VSA-Fachtagung am 28.10.2008 in Regensdorf / Schweiz. Veröffentlicht in den Tagungsunterlagen.

Metzger, S. (2010):

Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Dissertation an der TU Berlin, Oldenbourg Industrieverlag, München.

Metzger, S. (2012):

Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg: Ergebnisse zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen durch den Betrieb einer Adsorptionsstufe. Vortrag beim 87. Siedlungswasserwirtschaftlichen Kolloquium am 11. Oktober 2012 in Stuttgart. Veröffentlicht in: Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Band 211, Oldenbourg Industrieverlag, München, S. 39-48.

Montag, D.; Malms, S.; Benström, F.; Keyzers, C.; Pinnekamp, J. (2011):

Spurenstoffe – Zielsetzung, Vorgehensweise und erste Ergebnisse des Forschungsverbundes in NRW. Vortrag bei der DWA-Landesverbandstagung Nord 2011 am 06. September 2011 in Bremen. Veröffentlicht in den Tagungsunterlagen.

Oehlmann, J.; Hannich C.B.; Magdeburg, A.; Nöthe, T.; Stalter, D.; Wagner, M. (2006):

Erfassung organischer Spurenstoffe im Abwasser durch biologische Wirktests und ökotoxikologische Bewertung der Effekte. Vortrag bei der DWA-Fachtagung „Elimination organischer Spurenstoffe und Mikroorganismen in der Abwasserreinigung zur Verbesserung der Gewässerqualität“ am 18.10.2006 in Koblenz. Veröffentlicht in den Tagungsunterlagen.

Rößler, A. (2007):

Betriebsbedingungen und Leistung einer Sandfilteranlage nach Aktivkohlebehandlung von Abwasser. Diplomarbeit an der Hochschule Biberach, Fachbereich Bauingenieurwesen.

Scheurer, M.; Brauch, H.-J.; Lange, F.T. (2009):

Die süße Seite der Wasseranalytik. GIT Labor-Fachzeitschrift 10/2009, S.660-663.

Ternes, T.A. (2001):

Vorkommen von Pharmaka in Gewässern. Wasser & Boden, 53/4, S.9-14.

Anhang

A Produktspezifikationen der eingesetzten Pulveraktivkohleprodukte	63
A1 Pulveraktivkohle „SAE Super“ der Fa. Norit.....	63
A2 Pulveraktivkohle „AquaSorb 5000-P“ der Fa. Jacobi Carbons.....	65
B Analyseergebnisse des Vorabscreenings	67
C Prioritäre Stoffe	71
D Analyseergebnisse.....	73
E Übersicht: Konzentrationen der Substanzen im Ablauf der Nachklärung und Entnahmesituation	81

A Produktspezifikationen der eingesetzten Pulveraktivkohlen

A1 Pulveraktivkohle „SAE Super“ der Fa. Norit

Norit Digital Library

Norit Electronic Version

Datenblatt

Norit SAE SUPER

Norit SAE SUPER ist ein Aktivkohlepulver, welches speziell für die Abwasserbehandlung entwickelt wurde. Infolge der reichlich vorhandenen Mikro- und Mesoporen ist Norit SAE SUPER eine leistungstarke Vielzweckqualität, die in der Lage ist, organische Substanzen sowohl mit geringem als auch hohem Molekulargewicht (Farbkörper, COD, organische Mikro-Verschmutzer) zu adsorbieren. Für die Trinkwasserbehandlung und für Lebensmittelanwendungen werden andere Norit-Typen empfohlen.

SPEZIFIKATIONEN

Jodzahl	min. 1000	-
Feuchte (verpackt)	max. 6	Gew.-%

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

Jodzahl	1050	-
Methylenblauadsorption	28	g/100 g
Innere Oberfläche (B.E.T.)	1150	m ² /g
Schüttdichte (gestampft)	425	kg/m ³
Korngröße > 150 µm	3	Gew.-%
Korngröße D ₅₀	15	µm
pH	alkaline	-

Wasser

Dokument-Nummer

SAES

Produkt / Anwendung

Aktivkohlepulver

Version

13 Juli 2007

Norit Nederland BV

Nijverheidsweg-Noord 72
3812 PM Amersfoort
P.O. Box 105
3800 AC Amersfoort
The Netherlands

T: +31 33 46 48 911
F: +31 33 46 17 429
E: sales@norit.com
I: www.norit-ac.com




FM 26618


Activated Carbon

leading in purification

HINWEISE

- 1 Alle Analysen basieren auf den Norit-Standardtestverfahren (NSTM)
- 2 Produktqualität: Spezifikationen sind aufgrund losweiser Qualitätskontrolle garantierte Werte im Rahmen der Norit-Zertifizierung gemäß ISO 9001:2000.
- 3 Die allgemeinen Eigenschaften nennen die Durchschnittswerte der Produktqualität.

VERPACKUNG

Norit SAE SUPER ist lieferbar in:

- Mehrlagigen Papiersäcken zu 15 kg, 48 Säcke/Palette, schrumpffolienverpackt (720 kg Nettogewicht/Palette)
- Schüttgutsäcken zu 225 kg Nettogewicht pro Palette, schrumpffolienverpackt
- Schüttgutsäcken zu 450 kg Nettogewicht pro Palette, schrumpffolienverpackt
- Schüttgut-Tankfahrzeugen

Die Produktlieferbarkeit hängt vom Verpackungstyp ab.

Caution: Bezüglich der Gesundheits- und Sicherheitsaspekte beachten Sie bitte auf Anfrage erhältliche Material Sicherheitsdatenblatt (MSDB).

Notes: Alle genannten Produktqualitätsinformationen einschließlich der Spezifikationen galten zum Zeitpunkt der Veröffentlichung. Wir verfolgen jedoch eine Politik ständiger Weiterentwicklung und behalten uns das Recht vor, Produktqualitätsaspekte ohne weitere Mitteilung zu ändern. Alle Daten und Vorschläge hinsichtlich der Verwendung unserer Produkte werden als zuverlässig angesehen und in gutem Glauben veröffentlicht. Sie werden jedoch ohne Gewähr gegeben, da die Anwendung unserer Produkte außerhalb unserer Kontrolle liegt, und sind nicht als Empfehlung oder Veranlassung zur Verletzung bestehender Patente zu verstehen.

☐

Dieses Datenblatt ist auf elektronischem Wege erstellt und ist nur der Einfachheit halber zu gebrauchen. Sollten Abweichungen zwischen diesem Datenblatt und dem in unserem Hauptsitz erhältlichen Datenblatt bestehen, so ist das Original gültig. Kunden sollten bei jeglicher Abweichung sofort Kontakt mit Norit aufnehmen.

Dieses Datenblatt (Ausgabe 13 Juli 2007) ersetzt alle früheren Ausgaben.

A2 Pulveraktivkohle „AquaSorb 5000-P“ der Fa. Jacobi Carbons



TECHNICAL DATASHEET

WWW.JACOBI.NET



AquaSorb® 5000-P

powdered
activated carbon

Features and Benefits

- High activity adsorbent
- Predominately macroporous
- Strictly controlled particle size
- High removal efficiency of geosmin and MIB

Typical Applications

- Municipal drinking water

Certifications and Approvals

- AWWA B600-96

AquaSorb® 5000-P is a high activity activated carbon manufactured from select grades of lignite. This material has a predominantly macroporous structure for efficient diffusion and effective adsorption of high molecular weight organic substances in municipal water treatment applications. The activation process produces an adsorbent with a pore size distribution specifically designed for optimum removal efficiency of geosmin and methylisoborneol (MIB) compounds.




AquaSorb® 5000P is designed for use in municipal drinking water treatment.

Specification*

Iodine number	min. 1100 mg/g
Moisture content (as packed)	max. 5%
Total ash content	max. 18%
Water soluble ash	max. 3%
-100 mesh, US sieve	min. 100%
-200 mesh, US sieve	min. 95%
-325 mesh, US sieve	min. 90%

Typical Properties*

Surface area (BET)	1150 m ² /g
--------------------	------------------------

The multivall paper/PE bag from Jacobi sets the standard in the industry for clean, durable and safe handling.

* Specifications and typical properties are produced using Jacobi Carbons' test methods. They are listed for informational purposes only and not to be used as purchase specifications. Sales specifications can be obtained from your Jacobi Carbons' Technical Sales Representative and should be reviewed before placing an order.

AQUAS009P-A4-DSE-D0910

**CORPORATE OFFICE****Sweden**

Jacobi Carbons AB
Bredbandet 1, Varvsholmen
SE-392 30 Kalmar

Tel: +46 480 417550
Fax: +46 480 417559
info@jacobi.net

EMEA**Germany**

Jacobi Carbons GmbH
Feldbergstrasse 21
D-60323 Frankfurt/Main

Tel: +49 69 719107-0
Fax: +49 69 719107-20
infodel@jacobi.net

Finland

Jacobi Carbons AB (SS)
Ruoholahdenkatu 8
SF-00180 Helsinki

Tel: +358 9 643602
Fax: +358 9 642900
infofin@jacobi.net

Switzerland

Jacobi Carbons AG
Rheinweg 5
CH-8200 Schaffhausen

Tel: +41 52 647 30 00
Fax: +41 52 647 30 09
infochl@jacobi.net

United Kingdom

Jacobi Carbons Ltd.
Craft Court, Moss Estate
Leigh, Lancs, WN7 3PT

Tel: +44 1942 670 600
Fax: +44 1942 670 605
infouk@jacobi.net

www.jacobi.net

AMERICAS**United States**

Jacobi Carbons, Inc.
1518 Walnut Street, 10th Floor
Philadelphia, PA 19102

Tel: [215] 546-3900
Fax: [215] 546-9921
infousa@jacobi.net

ASIA / PACIFIC**Sri Lanka**

Jacobi Carbons Lanka (Pvt) Ltd.
618 Aluthmawatha Road
Colombo 15, Sri Lanka

Tel: +94 11 252 0364-5
Fax: +94 11 252 0366
info.lk@jacobi.net

India

Jacobi Carbons India (Pvt) Ltd.
#122, First Floor, Bharathi Colony
Peelamedu, Coimbatore, 641004

Tel: +91 422 4397208
Fax: +91 422 4397209
infoin@jacobi.net

China

Jacobi Carbons Industry (Tianjin) Co. Ltd.
No. 31, 5th Coastal Way, TJPFTZ
Tanggu, Tianjin, 300456

Tel: +86 22 25763228
Fax: +86 22 25763228
info.cn@jacobi.net

Malaysia

Jacobi Carbons (Asia) Sdn Bhd
Lot 12070-F, Jalan Usahajaya,
Kawasan Perusahaan Ringan Usahajaya,
14100 Permatang Tinggi, Bukit Mertajam, Penang

Tel: +604 588 2122
Fax: +604 588 6122
infoasia@jacobi.net



CAUTION Activated carbon is a strong oxidizing agent and can remove oxygen from air under wet or humid conditions. Care should be taken when entering confined spaces where wet activated carbon is present. Ensure the use of correct breathing apparatus. Material Safety Data Sheets should be consulted for further details on procedures in the event of contact with activated carbon.

NOTICE Due to the progressive nature of the Jacobi Carbons Group and the continually improving design and performance of our products, we reserve the right to change product specifications without prior notification. The information contained in this datasheet is intended to assist a customer in the evaluation and selection of products supplied by Jacobi Carbons. The customer is responsible for determining whether products and the information contained in this document are appropriate for customer's use. Jacobi Carbons assumes no obligation or liability for the usage of the information in this datasheet, no guarantees or warranties, expressed or implied, are provided. Jacobi Carbons disclaims responsibility and the user must accept full responsibility for performance of systems based on this data.

WORLDWIDE DISTRIBUTORS A diverse network of agents, strategically located around the world. Please contact any Jacobi Carbons office to locate your nearest distributor. AquaSorb®, EcoSorb®, GoldSorb®, ColorSorb®, DexSorb®, AddSorb® and Jacobi are registered trademarks of Jacobi Carbons.
© Jacobi Carbons, 2009.

S.67 – S.70 sind in dieser Version
des Berichts nicht enthalten

C Prioritäre Stoffe

Tabelle C-1 zeigt die in die Liste prioritärer Stoffe aufgenommenen Substanzen bzw. Substanzgruppen. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Schwermetalle und deren Verbindungen, Industriechemikalien, Pestizide und „Nebenprodukte“ (bspw. polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die überwiegend bei der Verbrennung fossiler Rohstoffe mit den Abgasen in die Luft gelangen).

Tabelle C-1: Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16.12.2008

Nr.	Name des Stoffs bzw. der Stoffgruppe	Typischer Vertreter als Indikatorparameter	Prioritärer gefährlicher Stoff
1	Alachlor		
2	Anthracen		x
3	Atrazin		
4	Benzol		
5	Bromierte Diphenylether ⁽¹⁾		x ⁽²⁾
6	Cadmium und Cadmiumverbindungen		x
7	C ₁₀₋₁₃ -Chloralkane ⁽¹⁾		x
8	Chlorfenvinphos		
9	Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-Ethyl)		
10	1,2-Dichlorethan		
11	Dichlormethan		
12	Bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)		
13	Diuron		
14	Endosulfan		x
15	Fluoranthren		
16	Hexachlorbenzol		x
17	Hexachlorbutadien		x
18	Hexachlorcyclohexan		x
19	Isoproturon		
20	Blei und Bleiverbindungen		
21	Quecksilber und Quecksilberverbindungen		x
22	Naphthalin		
23	Nickel und Nickelverbindungen		
24	Nonylphenol	4-Nonylphenol	x
25	Octylphenol	4-(1,1',3,3'-Tetramethylbutyl)-phenol	
26	Pentachlorbenzol		x
27	Pentachlorphenol		
28	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	Benzo(a)pyren, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(k)fluoranthren, Indeno(1,2,3-cd)pyren	x
29	Simazin		
30	Tributylzinnverbindungen	Tributylzinn-Kation	x
31	Trichlorbenzole	1,2,4-Trichlorbenzol	
32	Trichlormethan (Chloroform)		
33	Trifluralin		

⁽¹⁾ Diese Stoffgruppen umfassen in der Regel eine große Anzahl einzelner Verbindungen. Zum jetzigen Zeitpunkt können keine geeigneten Indikatorparameter angegeben werden.

⁽²⁾ Nur Pentabromdiphenylether

Die EU-Kommission hat am 31. Januar 2012 einen Vorschlag zur Erweiterung der bisherigen Liste prioritärer Stoffe unternommen. Demnach sollen 15 weitere Stoffe (siehe Tabelle C-2), darunter mit 17 α -Ethinylestradiol und 17 β -Estradiol erstmals auch Hormone sowie mit Diclofenac ein Arzneimittelwirkstoff, in die Liste aufgenommen werden.

Tabelle C--2: Durch die EU-Kommission vorgeschlagene Stoffe zur Ergänzung der Liste prioritärer Stoffe

Substanzklasse	Einzelsubstanz
Hormonell wirksame Stoffe	17 α -Ethinylestradiol *
	17 β -Estradiol *
Pestizide und deren Metabolite	Aclonifen
	Bifenox
	Cybutryn
	Cypermethrin
	Dichlorvos
	Dicofol
	Heptachlor / Heptachlorepoxyd
	Quinoxifen
Terbutryn	
Arzneimittelrückstände	Diclofenac *
	Dioxine (und dioxin-ähnliche PCBs)
Industriechemikalien	HBCDD
	PFOS *

* In der Liste der in Mannheim untersuchten Substanzen enthalten

S.73 – S.80 sind in dieser Version
des Berichts nicht enthalten

E Übersicht: Konzentrationen der Substanzen im Ablauf der Nachklärung und Entnahmesituation

Parameter	Häufigkeit des Auftretens [%]				Prozentuale Verringerung durch						Leistung des adsorptiven "Gesamtsystems"		Prozentuale Verringerung durch Filter_b	Prozentuale Verbesserung für Klärwerk Mannheim	
	0 < c < 0,1	0,1 ≤ c < 1,0	1,0 ≤ c < 10	c ≥ 10	Adsorptionsstufe + Filter = (NKB_a - F_a) / NKB_a x 100 bei PAC-Dosierung von			Rückführung der Überschussschle = (NKB_b - NKB_a) / NKB_b x 100 bei PAC-Dosierung von			= (NKB_b - F_a) / NKB_b x 100 bei PAC-Dosierung von		= (NKB_b - F_b) / NKB_b x 100	= (F_b - F_a) / F_b x 100 bei PAC-Dosierung von	
					10 mg/L	20 mg/L	30 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	10 mg/L	20 mg/L		10 mg/L	20 mg/L	
Pestizide und Pestizidmetabolite															
Glyphosat	100		X												
AMPA	100		X												
Bentazon	89	X													
Synthetische Komplexbildner															
EDTA (Ethyldinitrilotetraacetat)	100			X											
DTPA (Diethylentriaminpentaacetat)	100		X												
NTA (Nitritotriacetat)	100		X												
Industriechemikalien															
2-Aminonaphthalin-1,5-disulfonat	80		X												
Naphthalin-1,5-disulfonat	100		X												
Naphthalin-1,6-disulfonat	100		X												
Naphthalin-2,6-disulfonat	100		X												
Naphthalin-1,7-disulfonat	100		X												
Naphthalin-2,7-disulfonat	100		X												
3-Aminonaphthalin-1,5-disulfonat	70		X												
Naphthalin-2-sulfonat	100		X												
HHCB	100		X												
AHTN	100	X													
Triethylphosphat	100		X												
Tris-(2-chlorethyl)-phosphat	70		X												
Tris-(2-chlorpropyl)-phosphat	100			X											
MTBE	60		X												
NMOR	100	X													
NDMA	90	X													
Perfluorhexanoat (PFHxA)	100	X													
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	80	X													
Perfluorpentanoat (PFPA)	100	X													
Perfluorheptanoat (PFHpA)	70	X													
Perfluorbutanoat (PFBA)	90	X													
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	100	X													
Perfluoroctanoat (PFOA)	100	X													
Perfluoroctansulfonat (PFOS)	100	X													
1H,1H,2H,2H-Perfluoroctansulfonat (H4PFOS)	100	X													
Benzotriazol	100			X											
5-Methylbenzotriazol	100		X												
4-Methylbenzotriazol	100			X											

Legende	η ≤ 30 %	η < 0 %	η ≤ 30 %	η < 0 %	η ≤ 30 %
	30 % < η ≤ 60 %	0 % ≤ η < 20 %	30 % < η ≤ 60 %	0 % ≤ η < 40 %	30 % < η ≤ 60 %
	60 % < η ≤ 80 %	20 % ≤ η < 40 %	60 % < η ≤ 80 %	40 % ≤ η < 80 %	60 % < η ≤ 80 %
	η > 80 %	η ≥ 40 %	η > 80 %	η ≥ 80 %	η > 80 %

Anmerkung: Dargestellt sind jeweils Medianwerte

Parameter	Aufreten der Substanzen nach biologischer Reinigung				Prozentuale Verringerung durch						Leistung des adsorptiven "Gesamtsystems"		Prozentuale Verringerung durch Filter_b	Prozentuale Verbesserung für Klärwerk Mannheim					
	Häufigkeit des Auftretens [%]	Konzentration c [µg/L]				Adsorptionsstufe + Filter			Rückführung der Überschuskkohle			"Gesamtsystems"		Filter_b	Klärwerk Mannheim				
		0 < c < 0,1	0,1 ≤ c < 1,0	1,0 ≤ c < 10	c ≥ 10	= (NKB_a - F_a) / (NKB_a x 100)			= (NKB_b - NKB_a) / (NKB_b x 100)			= (NKB_b - F_a) / (NKB_b x 100)		= (NKB_b - F_b) / (NKB_b x 100)	= (F_b - F_a) / (F_b x 100)				
bei PAC-Dosierung von				10 mg/L			20 mg/L			30 mg/L			10 mg/L		20 mg/L		10 mg/L	20 mg/L	

Süßstoffe																			
Acesulfam	100				X														
Sucralose	100					X													
Saccharin	90		X																

Hormonell wirksame Stoffe																			
Bisphenol A	80		X																

Arzneimittelrückstände																			
Gabapentin	100				X														
Sulfamethoxazol	90		X																
Metformin	100					X													
Clindamycin	90	X																	
Losartan	80	X																	
Naproxen	90		X																
Valsartan	90		X																
Dehydrato-Erythromycin A	80		X																
Bezafibrat	90		X																
Hydrochlorothiazid	100				X														
Irbesartan	100				X														
Fenofibrinsäure	60		X																
Venlafaxin	100		X																
Sotalol	100		X																
Diclofenac	100				X														
Ofloxacin	90		X																
Bisoprolol	100		X																
Trimethoprim	90		X																
Ciprofloxacin	90		X																
Atenolol	100		X																
Azithromycin	100		X																
Metoprolol	100				X														
Carbamazepin	100				X														
4-Acetylaminoantipyrin	100				X														
Phenazon	100		X																
Guanylharnstoff	100																	X	
4-Formylaminoantipyrin	100				X														

Röntgenkontrastmittel																			
Amidotrizoesäure	100				X														
Iopamidol	100				X														
Iohexol	100		X																
Iomeprol	100																	X	
Iopromid	100				X														

Legende					
Anmerkung: Dargestellt sind jeweils Medianwerte	η ≤ 30 %	η < 0 %	η ≤ 30 %	η < 0 %	η ≤ 30 %
	30 % < η ≤ 60 %	0 % ≤ η < 20 %	30 % < η ≤ 60 %	0 % ≤ η < 40 %	30 % < η ≤ 60 %
	60 % < η ≤ 80 %	20 % ≤ η < 40 %	60 % < η ≤ 80 %	40 % ≤ η < 80 %	60 % < η ≤ 80 %
	η > 80 %	η ≥ 40 %	η > 80 %	η ≥ 80 %	η > 80 %