

Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg

– Untersuchungsbericht –

UM-Vorhaben Nr. 367/2014

Dipl.-Ing. W. Rau
Dr.-Ing. S. Metzger

Juli 2017

Anlass und Zielsetzungen der Messungen

In Baden-Württemberg wurden zwischenzeitlich mehrere Kläranlagen unterschiedlicher Größenordnung um eine Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination erweitert. Weitere Anlagen befinden sich im Bau bzw. in der Planung. Gemäß der in den „Handlungsempfehlungen zur Vergleichskontrolle und zur Betriebsüberwachung der 4. Reinigungsstufe“ [KomS, 2014] beschriebenen Vorgehensweise wurde der Großteil dieser Anlagen während der Planungsphase auf deren Spurenstoffsituation hin untersucht. Die Messungen dienen dazu den Umfang der Belastung einer Kläranlage mit unterschiedlichen Spurenstoffen sowie deren Emission festzustellen. Zugleich bilden sie den Vergleichsmaßstab, um nach Inbetriebnahme der neuen Verfahrenstechnik die Reinigungsleistung einer Kläranlage zu ermitteln. Gegenwärtig liegen von 11 Kläranlagen die Spurenstoffergebnisse des sogenannten „Nullzustandes“ vor. Diese geben einen ersten Anhaltspunkt zum Vorliegen von Spurenstoffen in Kläranlagen.

Darüber hinaus wurden im Rahmen einer Messkampagne in den Jahren 2012 und 2013 der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz in Baden-Württemberg (LUBW) die Zu- und Abläufe von sechs Kläranlagen in Baden-Württemberg auf deren Spurenstoffvorkommen untersucht. Die Ergebnisse wurden im „Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg“ [LUBW, 2014] publiziert.

Um die bislang vorliegenden Daten zu verdichten, wurde das Kompetenzzentrum Spurenstoffe (KomS) Baden-Württemberg vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg mit der Durchführung einer landesweiten Messkampagne zur Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation auf Kläranlagen beauftragt. Hierbei wurde der Zu- und Ablauf von 40 Kläranlagen unterschiedlicher Größenordnung auf das Vorliegen von 50 Einzelsubstanzen untersucht. Die Substanzauswahl beinhaltete u. a. Stoffe, welche auf der aktuellen Beobachtungsliste („EU-Watchliste“) der Europäischen Kommission [EU, 2015] geführt sind.

Ziel dieser Bestandsaufnahme war es, den Umfang der Belastung von Kläranlagen mit unterschiedlichen Spurenstoffen sowie deren Emission zu ermitteln. Dabei sollte geprüft werden, welche Spurenstoffe im Zu- und Ablauf nahezu aller Kläranlagen in quantifizierbaren Konzentrationen enthalten sind und somit „flächendeckend“ in die Gewässer eingetragen werden. Darüber hinaus galt es anhand der Ergebnisse der Messkampagne abzuleiten, in welchen Konzentrationen die Substanzen „typischerweise“ im Abwasser vorliegen, um somit überdurchschnittliche, mit Spurenstoffen belastete Kläranlagen zu identifizieren.

Der vorliegende Bericht gliedert sich in zwei Teile: Der erste Teil des Berichts beinhaltet neben einer Beschreibung der Durchführung des Untersuchungsvorhabens die Auswertungen zum Vorkommen und der Elimination von Spurenstoffen in den Kläranlagen sowie eine Gegenüberstellung der Ergebnisse mit denjenigen der Messkampagne der LUBW.

Im zweiten Teil sind weiterführende Auswertungen zu möglichen Einflüssen auf die Spurenstoffsituation, eine Darstellung der Ergebnisse der Einzelsubstanzen in Abhängigkeit der tatsächlichen Belastung der untersuchten Kläranlagen in Form von Steckbriefen sowie die Ergebnisse zum Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagen und deren Eliminationsleistung in tabellarischer Form enthalten.

Kurzfassung

Für die Bestandsaufnahme wurden 40 Kläranlagen in Baden-Württemberg auf deren Spurenstoffsituation im Zu- sowie im Ablauf hin untersucht. Der Untersuchungsumfang umfasste 50 Substanzen bestehend aus den Substanzen der Stoffliste_A der KomS-Handlungsempfehlungen, ergänzt um einige Substanzen der Beobachtungsliste der Europäischen Union.

Wesentliche Einzelergebnisse des Untersuchungsvorhabens sind:

- **Vorkommen der Substanzen im Zulauf**

In den Zuläufen von über 90 % der Kläranlagen wurde etwa die Hälfte der analysierten Substanzen quantifiziert. Für fünf Substanzen konnte in keinem Kläranlagenzulauf eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Bei vier dieser Substanzen handelte es sich um Stoffe aus der Klasse der Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, die fünfte war das Estrogen 17- α -Ethinylestradiol.

Die höchsten Konzentrationen im Zulauf der Kläranlagen wies das Antidiabetikum Metformin mit Konzentration von 100 bis rund 250 $\mu\text{g/L}$ auf. Zu den Substanzen mit den geringsten Konzentrationen im Zulauf zählten das Estrogen 17-beta-Estradiol mit Konzentrationen von weniger als 25 ng/L , als auch die Substanzen der Gruppe der perfluorierten Tenside. Diese lagen, sofern sie in den Proben quantifiziert werden konnten, in Konzentration von weniger als 20 ng/L vor.

- **Vorkommen der Substanzen im Ablauf**

40 % der Substanzen wurden in den Abläufen nahezu aller Kläranlagen nachgewiesen. Für 9 der 50 untersuchten Substanzen konnte in keinem der Kläranlagenabläufe eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden

Die höchsten Konzentrationen wiesen die Substanzen Guanylharstoff und EDTA mit jeweils rund 20 bis 80 $\mu\text{g/L}$ auf.

- **Elimination der Substanzen in den Kläranlagen**

Lediglich die vier Substanzen Ibuprofen, Metformin, 17-beta-Estradiol und Estron wurden in den Kläranlagen im Mittel bereits zu mehr als 90 % aus dem Abwasser eliminiert, während der weitaus größte Teil der Substanzen lediglich mäßig bis hin zu gar nicht mit den heutigen, dem Stand der Technik entsprechenden Reinigungsverfahren aus dem Abwasser entfernt werden konnte.

- **Vorkommen der Substanzen der EU-Beobachtungsliste in Kläranlagen**

Bei jenen 5 der 50 untersuchten Substanzen, welche weder im Zu- noch Ablauf der Kläranlagen bestimmt wurden, handelte es sich um Stoffe von der EU-Beobachtungsliste. Die Substanzen Diclofenac, Clarithromycin, Azithromycin, sowie Estron lagen hingegen in mindestens 90 % der Kläranlagenzuläufe sowie -abläufe vor.

Das Estrogen 17-beta-Estradiol wurde in sämtlichen Kläranlagenzuläufen sowie in 80 % der Kläranlagenabläufe quantifiziert.

- **Spezifische Emissionen**

Ein Vergleich der errechneten spezifischen Emissionsfaktoren der Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen mit denen aus dem Bericht des „Spurenstoffinventars der Fließgewässer“ ergab, dass diese die gleiche Größenordnung aufweisen. Auffällig war, dass nahezu alle Emissionsfaktoren des „Spurenstoffinventars“ größer sind als diejenigen der Bestandsaufnahme. Als Grund hierfür werden die zur Berechnung der Emissionsfaktoren herangezogenen unterschiedlichen Bezugsgrößen angesehen.

- **Einfluss der Probennahmestelle auf den Umfang der Verringerung von Spurenstoffen**

Es war kein Einfluss der Position der Zulaufprobennahmestelle auf die Verringerung der Spurenstoffe durch die Kläranlage erkennbar.

- **Auftreten von Substanzen im Zulauf der Kläranlagen in Abhängigkeit von deren mittleren Belastung**

In keinem Kläranlagenzulauf konnte für alle 45 der im Rahmen der Messkampagne quantifizierten Spurenstoffe eine Konzentration bestimmt werden. Die Anzahl der je Kläranlage quantifizierten Substanzen lag zwischen 27 und 38. Eine Tendenz zur Abhängigkeit der Auftretenshäufigkeit der Substanzen von der Kläranlagengröße war lediglich für die Humanarzneimittel sowie für die fünf Röntgenkontrastmittel gegeben. So lagen in nahezu allen Zuläufen der Kläranlagen mit einer mittleren Belastung von mehr als 100.000 E alle fünf Röntgenkontrastmittel vor.

- **Einfluss von Krankenhausabwasser auf das Vorkommen von Spurenstoffen im Zulauf der Kläranlagen**

Die Kläranlagen mit starker Prägung des Abwassers durch Gesundheitseinrichtungen zeigten keine besonderen Belastungen durch nicht verschreibungspflichtige Humanarzneimittel sowie Röntgenkontrastmittel. Die Belastung dieser Kläranlagen durch die antibiotischen Wirkstoffe Clarithromycin sowie Ciprofloxacin hingegen wich in Abhängigkeit der angeschlossenen Einrichtung deutlich von denen der anderen Kläranlagen ab.

Inhaltsverzeichnis

Teil 1

Inhaltsverzeichnis – Teil 1.....	1 II
Abbildungsverzeichnis	1 III
Tabellenverzeichnis	1 IV
1 Übersicht der beprobten Kläranlagen	1 1
2 Vorgehensweise	1 4
3 Auswertung	1 9
4 Vergleich mit den Ergebnissen aus der Messkampagne zum „Spurenstoffinventar“ der LUBW	1 31
5 Zusammenfassung	1 36
Literaturverzeichnis.....	1 40

Teil 2

Inhaltsverzeichnis – Teil 2.....	2 II
Abbildungsverzeichnis	2 III
Tabellenverzeichnis	2 IV
1 Zusätzliche Angaben und Auswertungen zu möglichen Einflüssen auf die Spurenstoffsituation	2 1
2 Substanzsteckbriefe	2 18
3 Übersichtstabelle	2 162

**Der zweite Teil des Berichts ist nicht
Bestandteil dieser Veröffentlichung**

Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg

– Untersuchungsbericht –

UM-Vorhaben Nr. 367/2014

- Teil 1 -

Dipl.-Ing. W. Rau
Dr.-Ing. S. Metzger

Juli 2017

Inhaltsverzeichnis - Teil 1

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	IV
1 Übersicht über die beprobten Kläranlagen.....	1
2 Vorgehensweise	4
2.1 Beprobung.....	4
2.2 Probenbehandlung.....	5
2.3 Substanzliste.....	5
2.4 Angaben zur Spurenstoffanalyse	6
2.5 Grundlage für die Datenauswertung.....	6
2.6 Hinweis zur weiteren Darstellung	6
3 Auswertung.....	9
3.1 Zulaufsituation.....	9
3.1.1 Häufigkeit des Vorkommens von Substanzen im Zulauf.....	9
3.1.2 Zulaufkonzentrationen der Substanzen.....	10
3.1.3 Fracht der Substanzen im Zulauf	15
3.2 Ablaufsituation.....	17
3.2.1 Häufigkeit des Vorkommens von Substanzen im Ablauf.....	17
3.2.2 Ablaufkonzentrationen der Substanzen	19
3.2.3 Fracht der Substanzen im Ablauf.....	25
3.3 Eliminationsleistung.....	27
4 Vergleich der Ergebnisse mit denen der Messkampagne zum „Spurenstoffinventar“ der LUBW	31
4.1 Zulaufsituation.....	31
4.2 Ablaufsituation.....	32
4.3 Frachten	33
4.4 Eliminationsleistung.....	35
5 Zusammenfassung	36
Literaturverzeichnis.....	40

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Übersicht über die untersuchten Kläranlagenstandorte	1
Abbildung 1-2:	Ausbaugröße der untersuchten Kläranlagen.....	2
Abbildung 2-1:	Probennahmestellen auf Kläranlagen ohne Filter	4
Abbildung 2-2:	Probennahmestellen auf Kläranlagen mit Filter	4
Abbildung 3-1:	Häufigkeit des Nachweises der Substanzen im Zulauf der Kläranlagen.....	9
Abbildung 3-2:	Aufteilung der Substanzgruppen nach Nachweishäufigkeit im Zulauf	10
Abbildung 3-3:	Konzentrationsbereiche „bis 500 µg/L“ und „bis 100 µg/L“ im Zulauf	11
Abbildung 3-4:	Konzentrationsbereich „bis 10 µg/L“ im Zulauf.....	12
Abbildung 3-5:	Konzentrationsbereich „bis 1,0 µg/L“ im Zulauf.....	13
Abbildung 3-6:	Konzentrationsbereich bis „0,1 µg/l“ im Zulauf.....	14
Abbildung 3-7:	Konzentrationsbereiche der Substanzklassen im Zulauf	15
Abbildung 3-8:	Spezifische Zulauffrachten mit ≤ 50 und $\leq 5,0$ mg/(E*d)	16
Abbildung 3-9:	Spezifische Zulauffrachten mit $\leq 0,8$ und $\leq 0,016$ mg/(E*d)	17
Abbildung 3-10:	Häufigkeit des Nachweises der Substanzen im Ablauf der Kläranlagen	18
Abbildung 3-11:	Verteilung der Substanzgruppen nach Nachweishäufigkeit im Ablauf.....	19
Abbildung 3-12:	Konzentrationsbereiche „bis 100 µg/L“ und „bis 10 µg/L“	20
Abbildung 3-13:	Konzentrationsbereich „bis 1,0 µg/L“ im Ablauf.....	22
Abbildung 3-14:	Konzentrationsbereich „bis 0,10 µg/L“ im Ablauf	23
Abbildung 3-15:	Verteilung der Substanzgruppen auf ausgewählte Konzentrationsbereiche im Ablauf	24
Abbildung 3-16:	Spezifische Ablauffrachten mit ≤ 20 und $\leq 2,5$ mg/(E*d).....	25
Abbildung 3-17:	Spezifische Ablauffrachten mit $\leq 0,14$ und $\leq 0,0014$ mg/(E*d).....	26
Abbildung 3-18:	Mittlere Eliminationsraten der Spurenstoffe	29
Abbildung 4-1:	Zulaufkonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe im Vergleich mit dem „Spurenstoffinventar“ der LUBW	31
Abbildung 4-2:	Ablaufkonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe im Vergleich mit denen aus dem „Spurenstoffinventar“ der LUBW	33
Abbildung 4-3:	Mittlere Eliminationsrate ausgewählter Spurenstoffe der „Bestandsaufnahme“ im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem „Spurenstoffinventar“ der LUBW	35

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Überblick über die Größe der Kläranlagen und Angaben zum Verfahren	3
Tabelle 2-1:	Liste der 50 untersuchten Substanzen	7
Tabelle 3-1:	Elimination der Spurenstoffe durch die Klärtechnik.....	28
Tabelle 4-1:	Spezifische Emissionsfaktoren ausgewählter Spurenstoffe der Messprogramme im Vergleich.....	34

1 Übersicht über die beprobten Kläranlagen

Im Rahmen des UM-Vorhaben Nr. 367/2014 wurden 40 Kläranlagenstandorte in Baden-Württemberg auf deren Spurenstoffbelastung im Zulauf, Spurenstoffentnahme sowie Spurenstoffemission hin untersucht. Zusätzlich wurden Angaben zur Größe und Auslastung der Kläranlage, zur Durchführung des Abwasserreinigungsverfahrens sowie der Fällmitteldosierung dokumentiert.

Abbildung 1-1 zeigt die Standorte der ausgewählten Kläranlagen und deren Größenklasse.

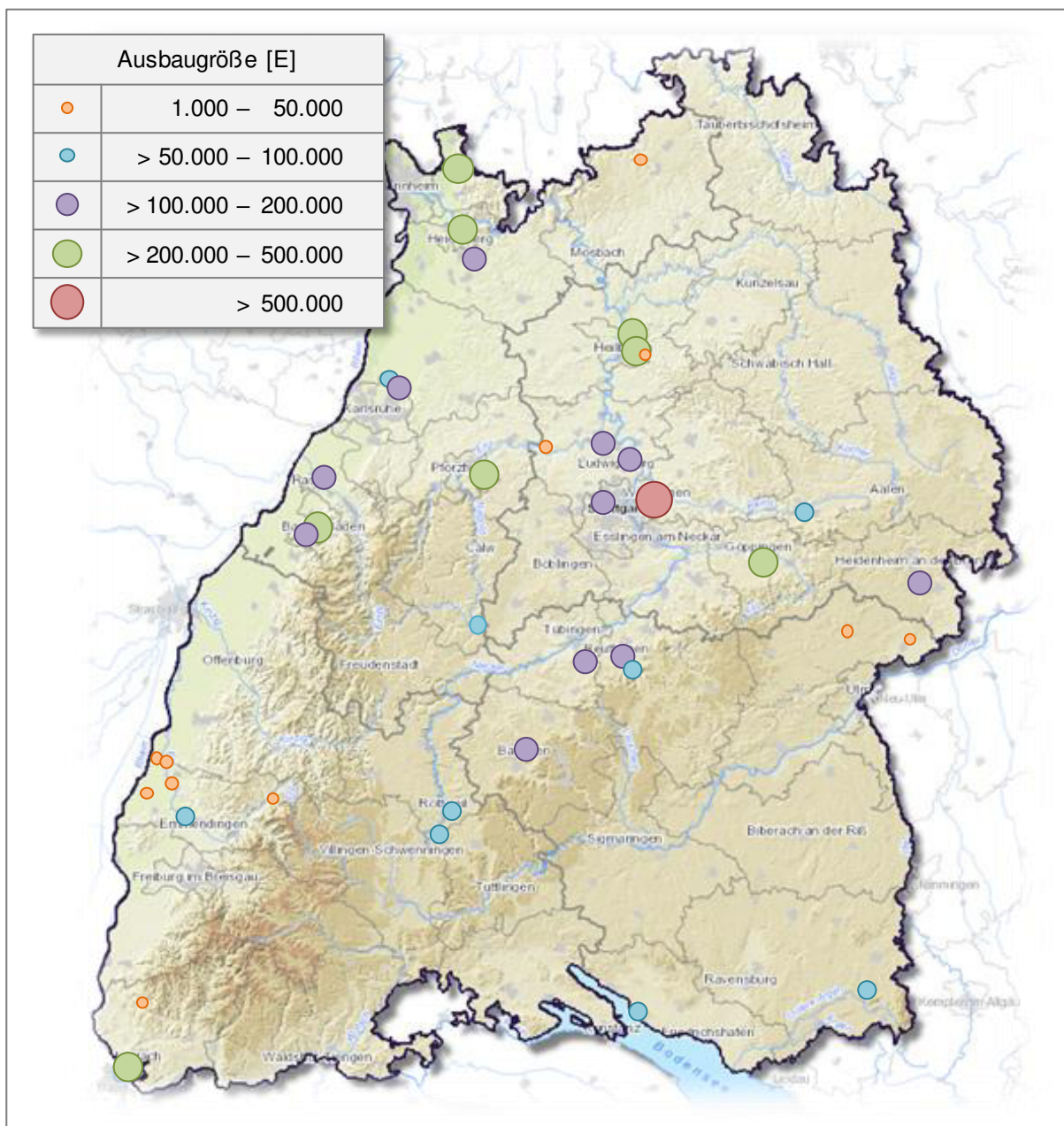


Abbildung 1-1: Übersicht über die untersuchten Kläranlagenstandorte

Im Bezirk jedes Regierungspräsidiums wurde nahezu die gleiche Anzahl an Kläranlagen untersucht. Bei 39 der 40 beprobten Anlagen handelt es sich um kommunale Kläranlagen,

während eine die Betriebskläranlage eines Klinikums ist. Gemäß Abbildung 1-2 weist die kleinste Kläranlage eine Ausbaugröße von 1.000 E auf, die größte 1.200.000 E. Bei der Hälfte der beprobten Kläranlagen handelt es sich um Anlagen der Größenklasse V.

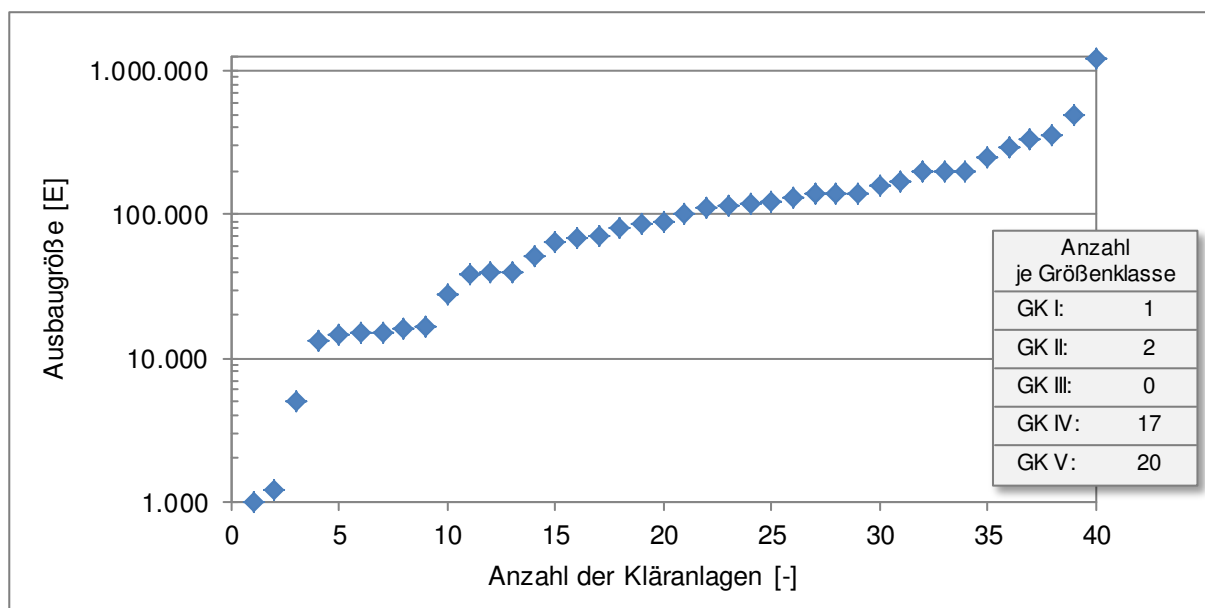


Abbildung 1-2: Ausbaugröße der untersuchten Kläranlagen

Neben der Ausbaugröße wurde die mittlere Belastung der Kläranlagen zur besseren Einschätzung der tatsächlichen Belastungssituation bestimmt. Die mittlere Belastung der Kläranlagen wurde mit Hilfe von Werten aus den DWA-Leistungsvergleichen der Jahre 2011-2014 errechnet. Hierzu wurde gemäß der Formel 1-1, welche die durchschnittliche Konzentration des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Zulauf der Kläranlagen eines Jahres sowie die Jahresabwassermenge berücksichtigt, die durchschnittliche Belastung eines jeden Jahres ermittelt und aus den Belastungswerten der Jahre 2011 bis 2014 der Mittelwert gebildet.

Formel 1-1: Berechnung der mittleren Kläranlagenbelastung

$$\text{Belastung} = \frac{\text{CSB}_{\text{Zulauf, Mittel}} \times (\text{Jahresabwassermenge} / 365 \text{ d})}{120 \text{ g CSB}/(\text{E} \times \text{d})}$$

Eine Übersicht über die beprobten Kläranlagen und deren Ausbaugröße sowie tatsächlichen Belastung zeigt Tabelle 1-1. Des Weiteren beinhaltet die Tabelle Angaben zum angewandten Verfahren. Bei zwei der Anlagen erfolgt die biologische Reinigung mittels Aufwuchskörpern für Mikroorganismen in Form von Tropfkörpern oder Scheibentauchkörpern, alle anderen Kläranlagen sind mit dem Belebungsverfahren ausgestattet. Bei zwei Anlagen wird das Abwasser zusätzlich in einem Filter gereinigt. Bis auf eine Anlage verfügen alle beprobten Kläranlagen über eine Phosphatfällung.

Übersicht der beprobten Kläranlagen

Tabelle 1-1: Überblick über die Größe der Kläranlagen und Angaben zum Verfahren

Nr.	Ausbaugröße [E]	Mittlere Belastung [E]	RP	Angaben zum Verfahren			
				Belebungs- verfahren	Aufwuchs- körper	Filter	Phosphat- fällung
1	1.000	1.024	Fr	x			x
2	1.200	457	St		x		x
3	5.000	3.325	Fr	x			x
4	13.000	11.325	Fr	x			x
5	14.300	8.346	Fr	x			x
6	15.000	8.625	Fr	x			x
7	15.000	9.741	Fr	x			x
8	16.000	17.469	Tü	x			x
9	16.600	14.197	Tü	x			x
10	28.000	8.501	Ka	x			
11	38.000	28.895	St	x			x
12	39.000	42.430	Fr	x			x
13	40.000	30.523	Tü	x		x	x
14	52.000	42.553	Fr	x			x
15	65.000	39.201	Ka	x			x
16	68.000	61.277	Tü	x			x
17	70.000	62.397	Tü	x			x
18	80.000	67.297	Ka	x			x
19	85.000	54.376	Fr	x			x
20	90.000	109.346	St	x			x
21	100.000	113.766	Ka	x			x
22	110.000	84.967	Ka	x			x
23	115.000	57.761	Tü	x			x
24	120.000	94.552	St	x			x
25	124.000	60.448	Tü	x			x
26	130.000	71.547	St		x		x
27	140.000	110.542	Tü	x			x
28	140.000	125.517	Ka	x			x
29	140.000	129.495	St	x			x
30	160.000	65.090	Ka	x			x
31	167.000	100.632	St	x			x
32	200.000	80.490	Ka	x			x
33	200.000	138.950	Ka	x			x
34	200.000	170.583	St	x			x
35	250.000	230.315	Ka	x			x
36	290.000	143.732	Fr	x			x
37	330.000	236.331	St	x			x
38	360.000	234.515	Ka	x			x
39	500.000	318.630	St	x			x
40	1.200.000	796.775	St	x		x	x

RP = Regierungspräsidium / St = Stuttgart; Tü = Tübingen; Fr = Freiburg; Ka = Karlsruhe

2 Vorgehensweise

2.1 Beprobung

Zur Beprobung wurden die auf den Kläranlagen bereits vorhandenen Probennehmer für die Probennahme herangezogen. Abbildungen 2-1 und 2-2 zeigen die Standorte der Probennehmer auf den Kläranlagen. Hierbei gilt es anzumerken, dass die Zulaufprobennahme der Kläranlagen jeweils an unterschiedlichen Stellen erfolgte. So wurde auf 4 Kläranlagen die Zulaufprobe vor der Rechenanlage, auf 14 Kläranlagen zwischen der Rechenanlage und dem Sand- und Fettfang, auf 19 Kläranlagen vor dem Vorklärbecken und auf weiteren 3 Kläranlagen nach dem Vorklärbecken gezogen. Die Ablaufprobe wurde stets im Ablauf der Kläranlagen gezogen.

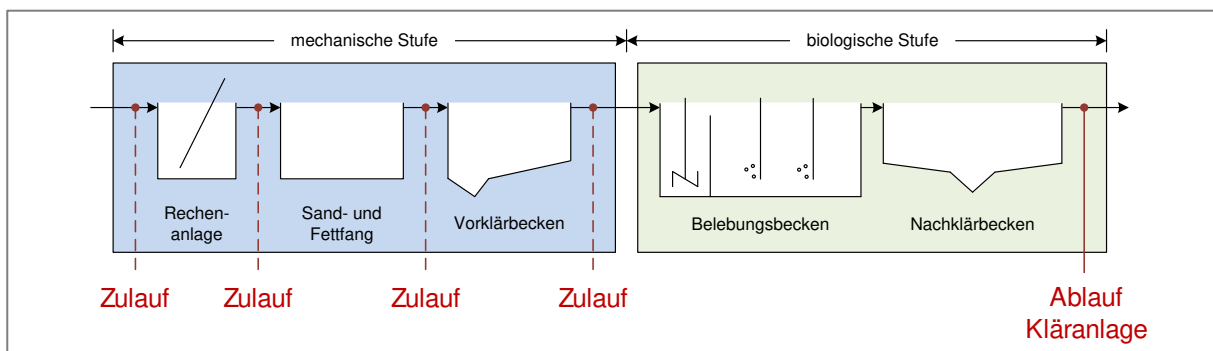


Abbildung 2-1: Probennahmestellen auf Kläranlagen ohne Filter

Für die beiden Kläranlagen mit Filter wurden zur Beurteilung der Reinigungsleistung des Filters zusätzlich Proben im Ablauf des Nachklärbeckens genommen (vgl. Abbildung 2-2). Die Messergebnisse dieser Probenahmestelle sind ausschließlich in den Einzelberichten für die Kläranlagenbetreiber dokumentiert. In der weiteren Auswertung dieses Untersuchungsvorhabens finden sie aufgrund der geringen Anzahl an Kläranlagen mit Filtern keine Berücksichtigung.

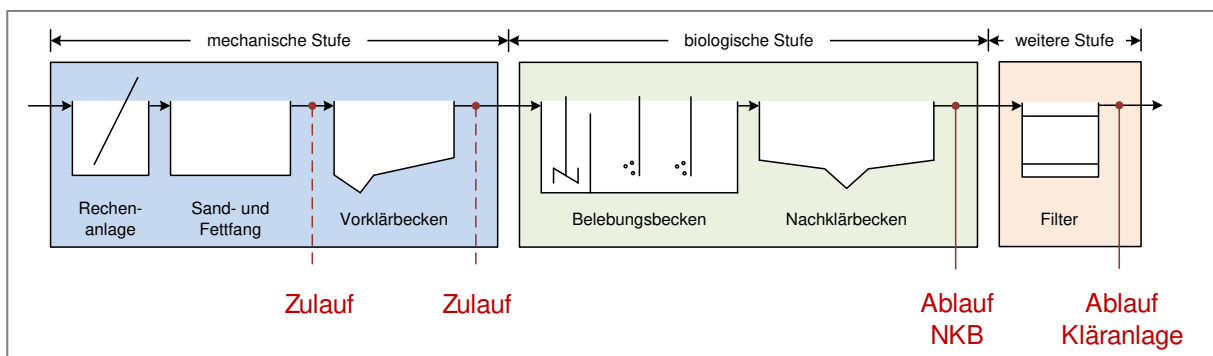


Abbildung 2-2: Probennahmestellen auf Kläranlagen mit Filter

Die Messkampagne sah eine einmalige Probennahme an drei aufeinanderfolgenden Tagen bei Trockenwetter vor. Bei der Auswahl der Beprobungstage wurden die Wochentage Sonntag und Montag ausgeschlossen. Während der drei aufeinanderfolgenden Tage wurden an den genannten Probenahmestellen jeweils drei dem Durchflussvolumen proportionale

24-h-Mischproben gezogen. Sofern dies nicht möglich war, wurden zeitproportionale 24-h-Mischproben genommen. Die Proben wurden nicht angesäuert oder anderweitig stabilisiert.

Die 24-h-Mischproben wurden nach Ende der Probenahme zeitnah in die durch KomS bereitgestellten Glasflaschen umgefüllt. Bis zur Probenmischung und -aufbereitung wurden die Proben gekühlt gelagert.

Die weitaus meisten Probennahmen erfolgten im Zeitraum von Oktober 2015 bis Februar 2016.

2.2 Probenbehandlung

Aus den 24-h-Mischproben wurden, unter Kenntnis der zugehörigen Abwassermengen während der Probenahme, volumenproportionale 72-h-Mischproben hergestellt. Die Mischung der Proben erfolgte durch das KomS.

Die 72-h-Mischproben wurden gemäß der in den „Handlungsempfehlungen zur Vergleichskontrolle und zur Betriebsüberwachung der 4. Reinigungsstufe“ [KomS, 2014] des KomS beschriebenen Vorgehensweise zur Probenaufbereitung vor der Analyse mit Membranfiltern der Porenweite 0,45 µm filtriert. Hierbei wurden die Proben direkt in die durch die Analyseninstitute zur Verfügung gestellten Gefäße filtriert.

2.3 Substanzliste

Die Substanzauswahl für die Bestandsaufnahme wurde vom Spurenstoffarbeitskreis des KomS erarbeitet. Als Basis für die Substanzauswahl wurde die Stoffliste_A der „KomS-Handlungsempfehlungen“ herangezogen. Diese wurde um ausgewählte Substanzen der „EU-Watchlist“ [EU, 2015] erweitert. Damit soll überprüft werden, inwieweit und in welcher Menge diese Substanzen überhaupt über Kläranlagen in die Gewässer eingetragen werden. Zusätzlich wurde die Substanzauswahl um Stoffe komplettiert, die bereits bei der Untersuchungskampagne zum Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg [LUBW, 2014] in vergleichsweise hohen Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen zu finden waren. Hierbei handelt es sich um die drei Humanarzneimittel Gabapentin, Metformin und Guanylharnstoff.

Insgesamt wurden die Proben auf die in der Tabelle 2-1 genannten 50 Einzelsubstanzen untersucht. Hierbei handelt es sich um Substanzen unterschiedlicher Einsatzgebiete bzw. Klassen. Die anzahlmäßig größte Substanzklasse bildet die der Humanarzneimittel, welche sich im Wesentlichen aus Wirkstoffen von Schmerzmitteln, Antibiotika, Psychopharmaka, Antidiabetika und β -Blockern zusammensetzt. Eine weitere große Gruppe mit insgesamt zwölf Einzelstoffen bilden die Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe. Des Weiteren wurden die Abwasserproben auf Einzelsubstanzen aus den Gruppen der Röntgenkontrastmittel, Estrogene, Korrosionsschutzmittel, Komplexbildner, Industriechemikalien, perfluorierte Tenside (PFT), synthetische Duft- und Süßstoffe sowie Flammschutzmittel analysiert.

Für die Analyse der Ablaufproben wurde für die einzelnen Substanzen eine mindestens zu erreichende Bestimmungsgrenze vorgegeben. Diese sind ebenfalls in der Tabelle 2-1 mit aufgeführt.

2.4 Angaben zur Spurenstoffanalyse

Die Spurenstoffe wurden ausschließlich vom Filtrat des Abwassers analysiert. Aus praktischen Gründen wurde ein Teil der Proben beim Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe zur Analyse gegeben, der andere Teil der Proben wurde beim Forschungslabor der Landeswasserversorgung in Langenau analysiert. Die Auswahl der Labore begründet sich auf dem Ergebnis einer Marktanalyse zur Eignung von Laboren für die Analyse der 50 ausgewählten Spurenstoffe in kommunalem Abwasser. Neben den Referenzen zur Analyse spielte bei der Auswahl auch die Entfernung zur Probenanlieferung sowie das benötigte Probenvolumen eine Rolle.

Um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse gewährleisten zu können, wurden im Vorfeld der Messkampagne Vergleichsmessungen durchgeführt. Die Vergleichsmessungen haben ergeben, dass unter Einbezug einer Messunsicherheit von $\pm 30\%$ die Messergebnisse als vergleichbar angesehen werden können [KomS, 2016].

2.5 Grundlage für die Datenauswertung

In die weitere Auswertung wurden nur die Messergebnisse der Kläranlagen miteinbezogen, bei denen im Zu- und Ablauf der Kläranlage volumenproportionale Proben genommen werden konnten. Dies war bei 34 der 40 beprobten Kläranlagen der Fall.

Die Messergebnisse der zeitproportional genommenen Proben wurden indes nicht weiter ausgewertet, da keine Korrelation zwischen der Abwassermenge und der Probenmenge gegeben ist und somit die Stoffkonzentrationen nicht mit denen der volumenproportional gezogenen Proben vergleichbar sind.

2.6 Hinweis zur weiteren Darstellung

Im nachfolgenden Teil des Berichts wird das in Tabelle 2-1 gewählte Farbschema der Überschriften der Substanzklassen beibehalten, um in den Abbildungen eine Zuordnung der Einzelsubstanzen zur jeweiligen Substanzklasse zu ermöglichen.

Tabelle 2-1: Liste der 50 untersuchten Substanzen

Humanarzneimittel	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
Ibuprofen	0,025
Metoprolol	0,025
Carbamazepin	0,025
Diclofenac ¹	0,025
Sulfamethoxazol	0,025
Gabapentin	0,050
Metformin	0,050
Guanylharnstoff	0,25
Erythromycin A ¹	0,050
Dehydrato-Erythromycin A	0,050
Clarithromycin ¹	0,050
Azithromycin ¹	0,050
Ciprofloxacin	0,050
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,025
Röntgenkontrastmittel	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
Amidotrizoesäure	0,050
Iohexol	0,050
Iomeprol	0,050
Iopromid	0,050
Iopamidol	0,050
Estrogene	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
17-alpha-Ethinylestradiol ¹	0,0001
17-beta-Estradiol ¹	0,0001
Estron ¹	0,0001
Biozide / Pflanzenschutzmittel (PSM) -Wirkstoffe	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
Carbendazim	0,025
Mecoprop	0,025
DEET	0,025
Terbutryn	0,025
Methiocarb ¹	0,050
Imidacloprid ¹	0,010
Thiacloprid ¹	0,010
Thiamethoxam ¹	0,010
Clothianidin ¹	0,010
Acetamiprid ¹	0,010
Oxadiazon ¹	0,050
Triallat ¹	0,050

Korrosionsschutzmittel	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
Benzotriazol	0,050
Σ 4+5-Methylbenzotriazol	0,050
Komplexbildner	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
EDTA	1,0
NTA	1,0
Industriechemikalien	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
Melamin	0,025
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol ¹	0,25
2-Ethylhexy-4-methoxycinnamat ¹	0,10
perfluorierte Tenside (PFT)	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
PFBA	0,005
PFOA	0,005
PFBS	0,005
PFOS	0,005
synthetische Duftstoffe	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
AHTN	0,025
HHCB	0,025
Flammschutzmittel	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
TCEP	0,050
TCP	0,050
synthetische Süßstoffe	
<i>Substanz</i>	<i>Bestimmungsgrenze im Ablauf [$\mu\text{g/L}$]</i>
Acesulfam	0,050

¹ Substanzen der „EU-Watchlist“

3 Auswertung

3.1 Zulaufsituation

3.1.1 Häufigkeit des Vorkommens von Substanzen im Zulauf

Die zur Auswertung herangezogenen Messdaten von 34 volumenproportional beprobten Kläranlagen wurden auf die Häufigkeit des Auftretens der Einzelsubstanzen oberhalb der Bestimmungsgrenze im Zulauf der Kläranlagen hin untersucht. In den Abbildungen 3-1 und 3-2 sind die Ergebnisse dieser Auswertung dargestellt. Daraus geht hervor, dass knapp die Hälfte aller Substanzen in mehr als 90 % aller Kläranlagenzuläufe oberhalb deren Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte. 50 % dieser Substanzen stellen Wirkstoffe von Humanarzneimitteln dar. Von den weiteren Substanzklassen ist bis auf die Gruppe der PFT-Verbindungen mindestens eine Substanz ebenfalls in dieser Häufigkeitsklasse vertreten. Die Substanzen der Klassen Korrosionsschutzmittel und Komplexbildner sowie der untersuchte Süßstoff finden sich ausschließlich in dieser Häufigkeitsklasse wieder.

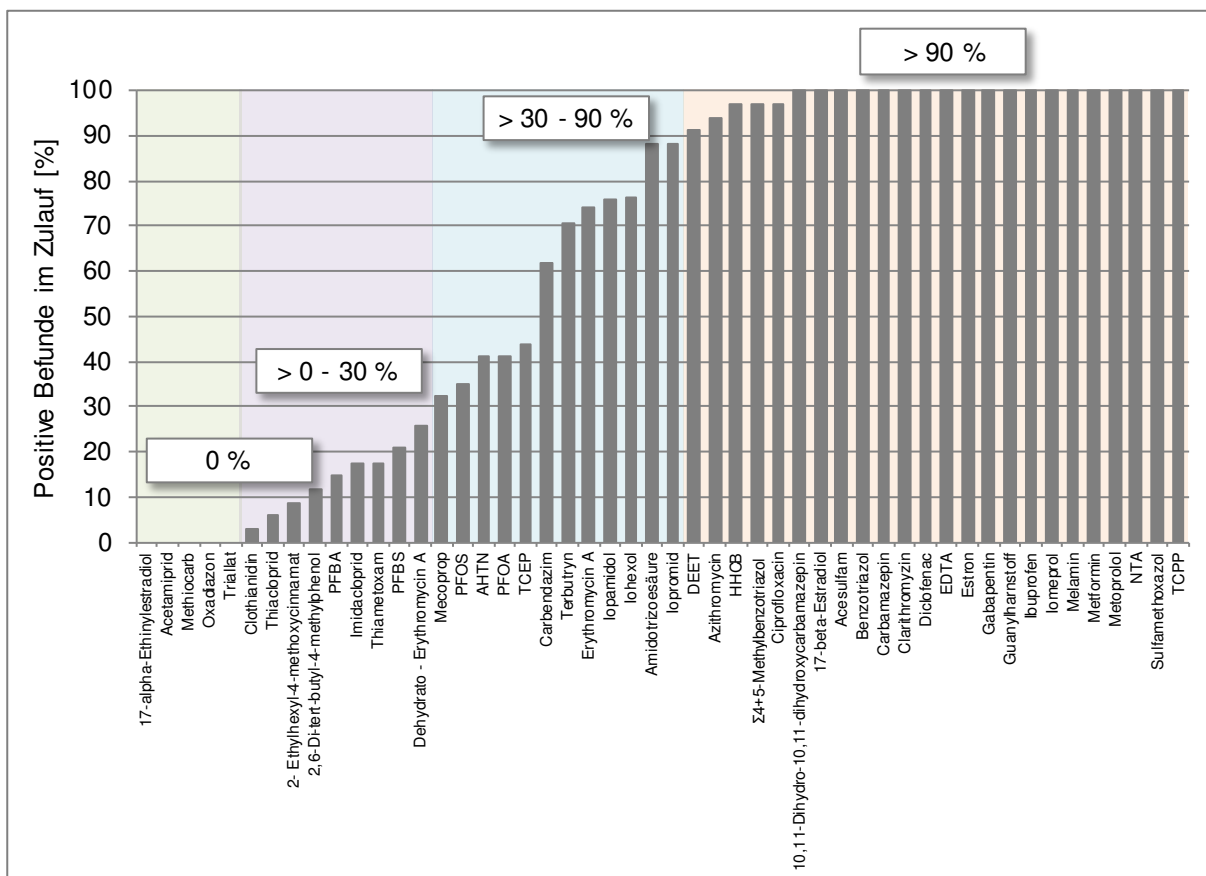


Abbildung 3-1: Häufigkeit des Nachweises der Substanzen im Zulauf der Kläranlagen

Zwölf Substanzen wurden in den Zuläufen in einer Häufigkeit von mehr als 30 bis 90 % aller Kläranlagen quantitativ bestimmt. Hierzu gehören u.a. die Biozide/ PSM-Wirkstoffe Mecoprop, Carbendazim und Terbutryn, die PFT-Verbindungen PFOA und PFOS sowie die

beiden Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iohexol. Von der Substanzklasse der Humanarzneimittel findet sich lediglich der Antibiotikawirkstoff Erythromycin A in dieser Häufigkeitsklasse wieder.

Neun Substanzen waren in den Kläranlagenzuläufen vergleichsweise selten nachweisbar. Dabei handelt es sich um den Metaboliten Dehydrato-Erythromycin A die Biozide/ PSM-Wirkstoffe Clothianidin, Thiacloprid, Imidacloprid und Thiamethoxam, die beiden perfluorierten Tenside PFBA und PFBS sowie die Industriechemikalien 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 2-Ethylhexy-4-methoxycinnamat.

Lediglich fünf Substanzen konnten in keiner Zulaufprobe quantitativ bestimmt werden. Neben dem Estrogen 17-alpha-Ethinylestradiol handelt es sich hierbei um die Biozide / PSM-Wirkstoffe Methiocarb, Acetamiprid, Oxadiazon und Triallat.

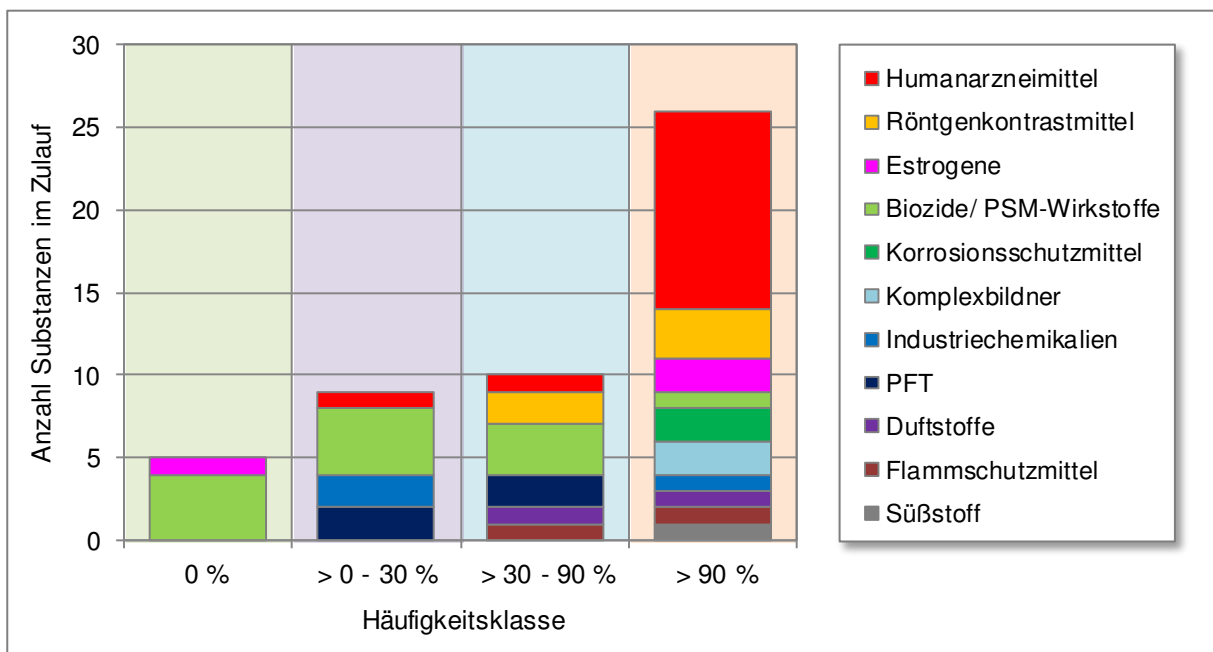


Abbildung 3-2: Aufteilung der Substanzgruppen nach Nachweishäufigkeit im Zulauf

Von den beiden anzahlmäßig größten Substanzklassen waren die Substanzen der Humanarzneimittel in den Zulaufproben der Kläranlagen zumeist sehr häufig vertreten. Von den Substanzen der Biozide und PSM-Wirkstoffe hingegen waren mehr als die Hälfte in weniger als 30 % der Kläranlagenzuläufe quantitativ bestimmbar. Lediglich das Insektenabwehrmittel DEET konnte im Zulauf nahezu aller Kläranlagen quantitativ nachgewiesen werden.

3.1.2 Zulaufkonzentrationen der Substanzen

Die 45 im Zulauf nachgewiesenen Substanzen lagen in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vor. In den Abbildungen 3-3 bis 3-5 sind die Konzentrationen für die einzelnen Substanzen dargestellt, wobei nur Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze abgebildet sind. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die

Substanzen gemäß deren mittlerer Konzentration in fünf verschiedene Konzentrationsbereiche aufgeteilt und in verschiedenen Diagrammen dargestellt. Zusätzlich zu den Konzentrationen ist in den Diagrammen die Häufigkeit für den Nachweis einer Substanz sowie die Zugehörigkeit zu einer Substanzklasse farbig vermerkt.

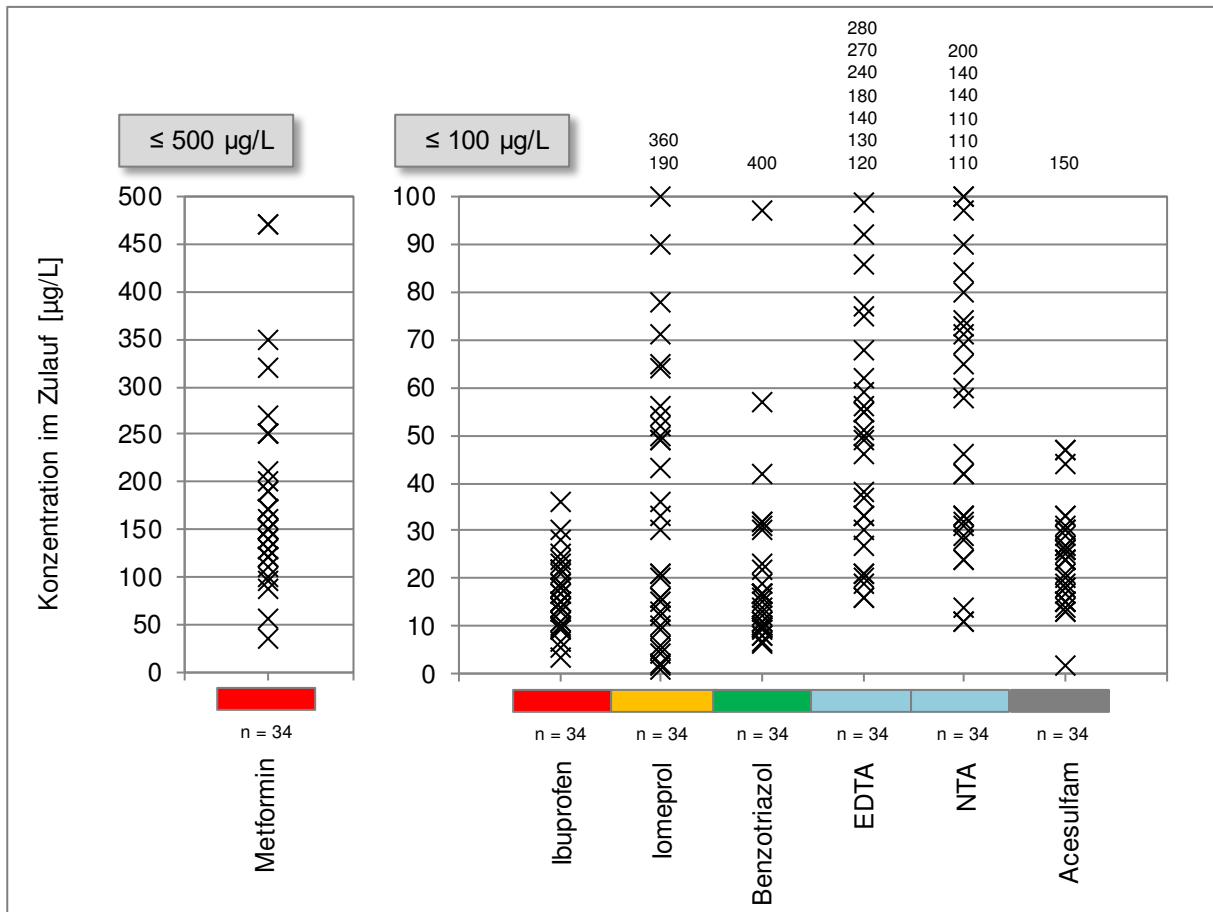


Abbildung 3-3: Konzentrationsbereiche „bis 500 µg/L“ und „bis 100 µg/L“ im Zulauf

Die Abbildung 3-3 zeigt die Konzentrationsverteilung der Substanzen mit den höchsten Konzentrationen im Zulauf, wobei die Konzentrationen für die Substanz Metformin aufgrund der hohen Messwerte in einer separaten Grafik abgebildet sind.

Die Zulaufkonzentrationen von Ibuprofen, Benzotriazol und Acesulfam zeigen jeweils relativ geringe Abweichungen voneinander. Anders hingegen stellt sich die Situation bei den beiden Komplexbildnern als auch dem Röntgenkontrastmittel lomeprol dar. So kann anhand der Abbildung 3-3 keine „typische“ Zulaufkonzentration für diese Substanzen ausgemacht werden. Beispielweise ist der Komplexbildner EDTA im Zulauf der Kläranlagen in Konzentrationen von rund 15 bis hin zu knapp 300 µg/L vorhanden. Die Substanzen der Abbildung 3-3 wurden in allen 34 zur Auswertung herangezogenen Kläranlagenzuläufen oberhalb der Bestimmungsgrenze bestimmt.

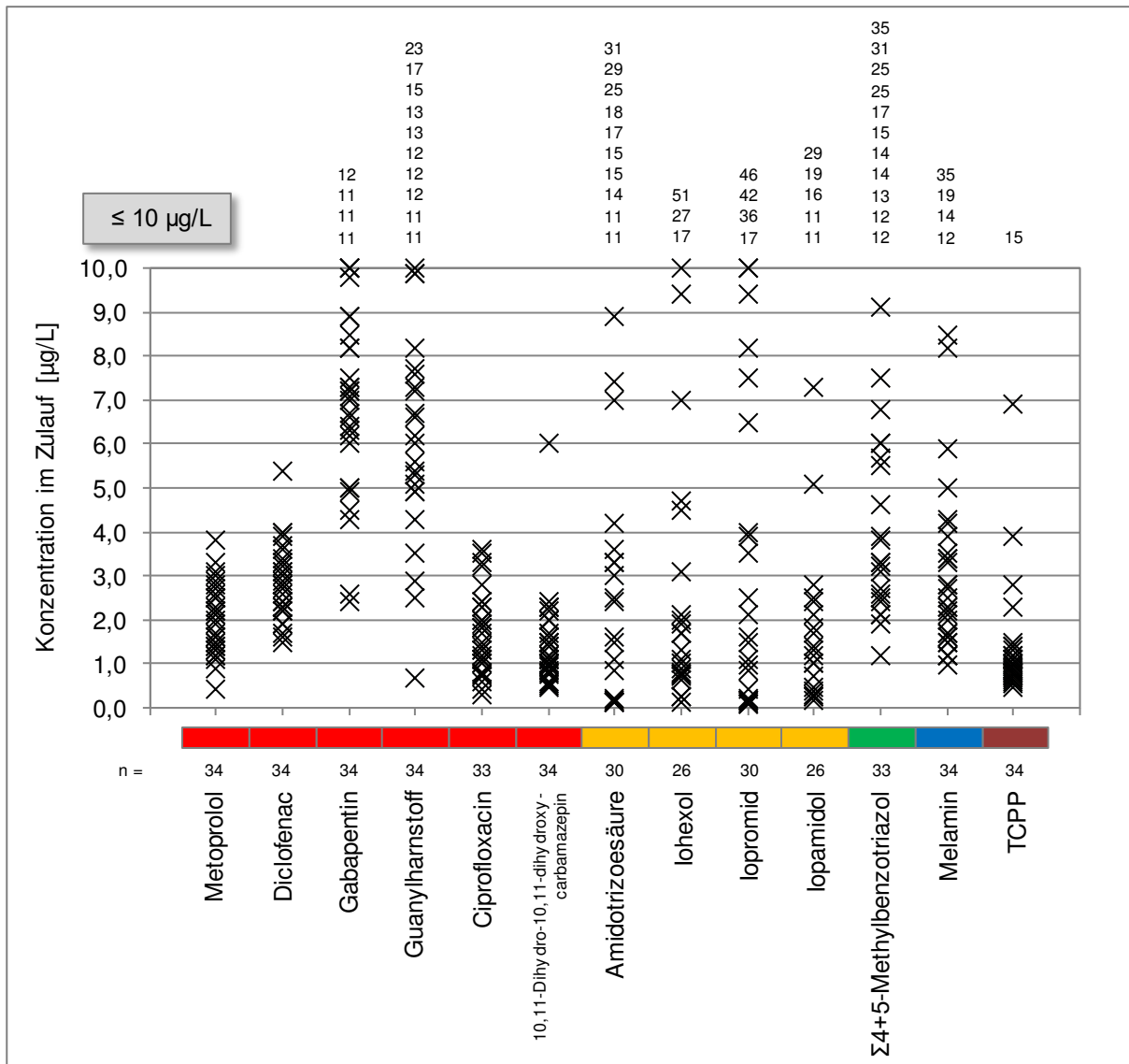


Abbildung 3-4: Konzentrationsbereich „bis 10 µg/L“ im Zulauf

In Abbildung 3-4 sind die Konzentrationen der Substanzen, welche im Mittel eine Konzentration von weniger als 10 µg/L aufweisen, dargestellt. Daraus geht hervor, dass die Zulaufkonzentrationen der Humanarzneimittel Metoprolol, Diclofenac, Ciprofloxacin und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin relativ gering gestreut sind, während die Konzentrationen von Gabapentin sowie Guanylarnstoff eine deutliche Streuung aufweisen. So erstrecken sich beispielsweise die Konzentrationen für den β-Blocker Metoprolol gerade einmal von 0,4 bis 3,8 µg/L, während die Substanz Guanylarnstoff in Konzentrationen von 0,69 bis 23 µg/L nachgewiesen wurde. Die Konzentrationen der einzelnen Röntgenkontrastmittel erstrecken sich ebenfalls über einen vergleichsweise großen Konzentrationsbereich. Allerdings zeigt sich, dass die Konzentration der drei nicht-ionischen Röntgenkontrastmittel in mehr als 70 % der Fälle weniger als 5 µg/L beträgt, für die Substanz Amidotrizoesäure trifft diese Aussage für etwa 60 % der Fälle zu. Die Summe der Korrosionsschutzmittel 4- und 5-Methylbenzotriazol ist im Zulauf von mehr als 35 % der Kläranlagen in einer Konzentration zwischen 2 und 4 µg/L vorhanden. Jedoch ist diese „Substanz“ im Zulauf von elf Kläranlagen auch in einer Konzentration von mehr als 10 µg/L

vertreten. Melamin findet sich typischerweise im Zulauf der Kläranlagen in Konzentrationen von rund 1 bis etwa 4,5 µg/L wieder, während das Flammschutzmittel TCPP im Kläranlagenzulauf meist in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 1,5 µg/L vorhanden ist. Unter den Substanzen der Abbildung 3-4 wurden vor allem die Röntgenkontrastmittel nicht in allen 34 Kläranlagenzuläufen gefunden.

Die Substanzen, deren mittlere Konzentration weniger als 1 µg/L bzw. 0,1 µg/L beträgt, sind in den Abbildungen 3-5 und 3-6 dargestellt. Im Vergleich zu den anderen drei „Konzentrationsbereichen“ konnte lediglich für fünf der insgesamt in den beiden Abbildungen dargestellten 25 Substanzen im Zulauf aller Kläranlagen eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um drei Substanzen aus der Klasse der Humanarzneimittel sowie um zwei Estrogene.

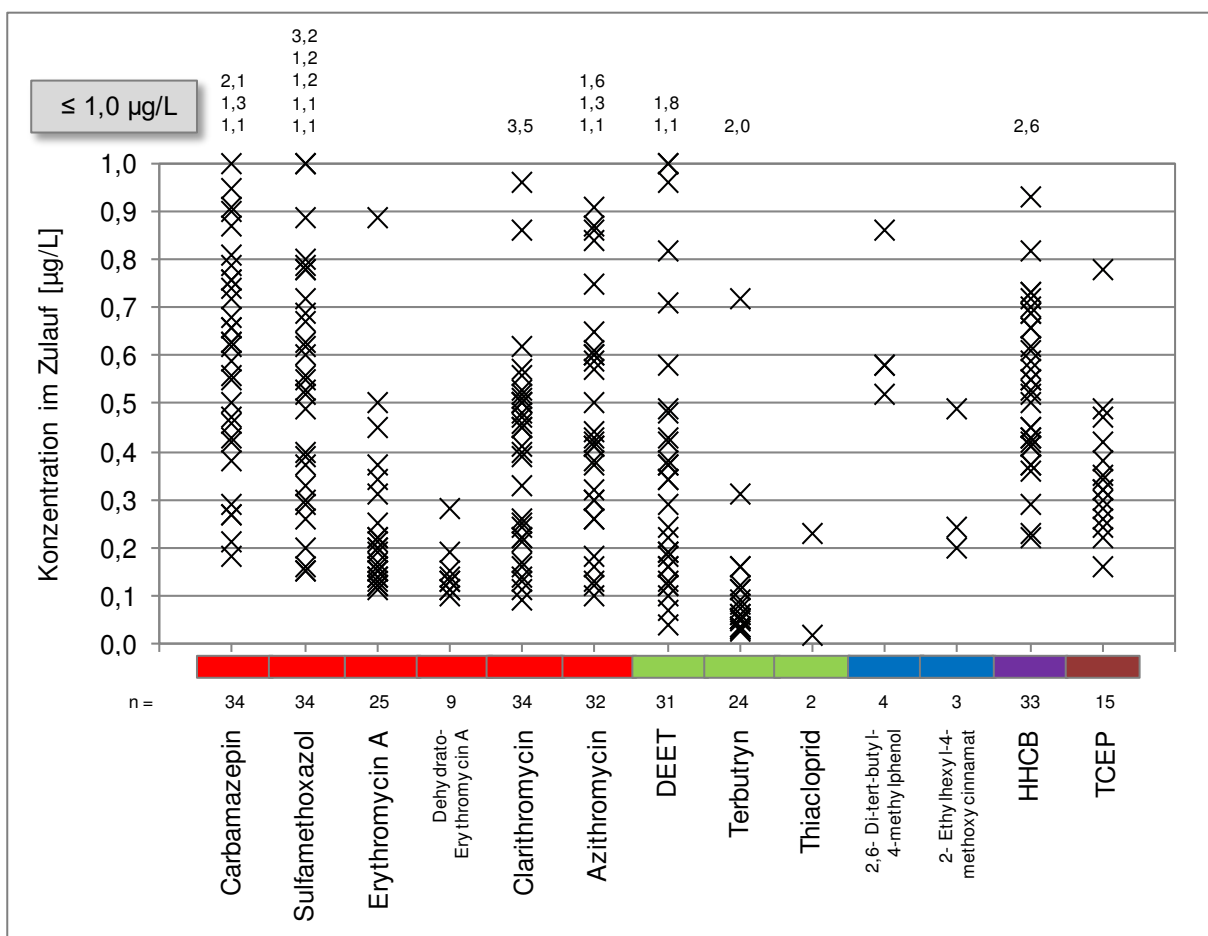


Abbildung 3-5: Konzentrationsbereich „bis 1,0 µg/L“ im Zulauf

Bei den Substanzen aus Abbildung 3-5, die mindestens in der Hälfte aller Kläranlagenzuläufe in einer quantifizierbaren Konzentration vorliegen, zeigt sich lediglich bei den Substanzen Erythromycin A und Terbutryn dass deren Konzentrationen eine relativ geringe Streubreite von etwa 0,15 µg/L aufweisen. Des Weiteren fällt auf, dass die Anzahl der Konzentrationen je Substanz, die größer sind als die Konzentration, die zur Definition des Konzentrationsbereichs herangezogen wird, geringer ist als bei den zuvor diskutierten

Abbildungen. Lediglich Sulfamethoxazol bildet hier mit fünf Konzentration größer 1,0 µg/L die Ausnahme.

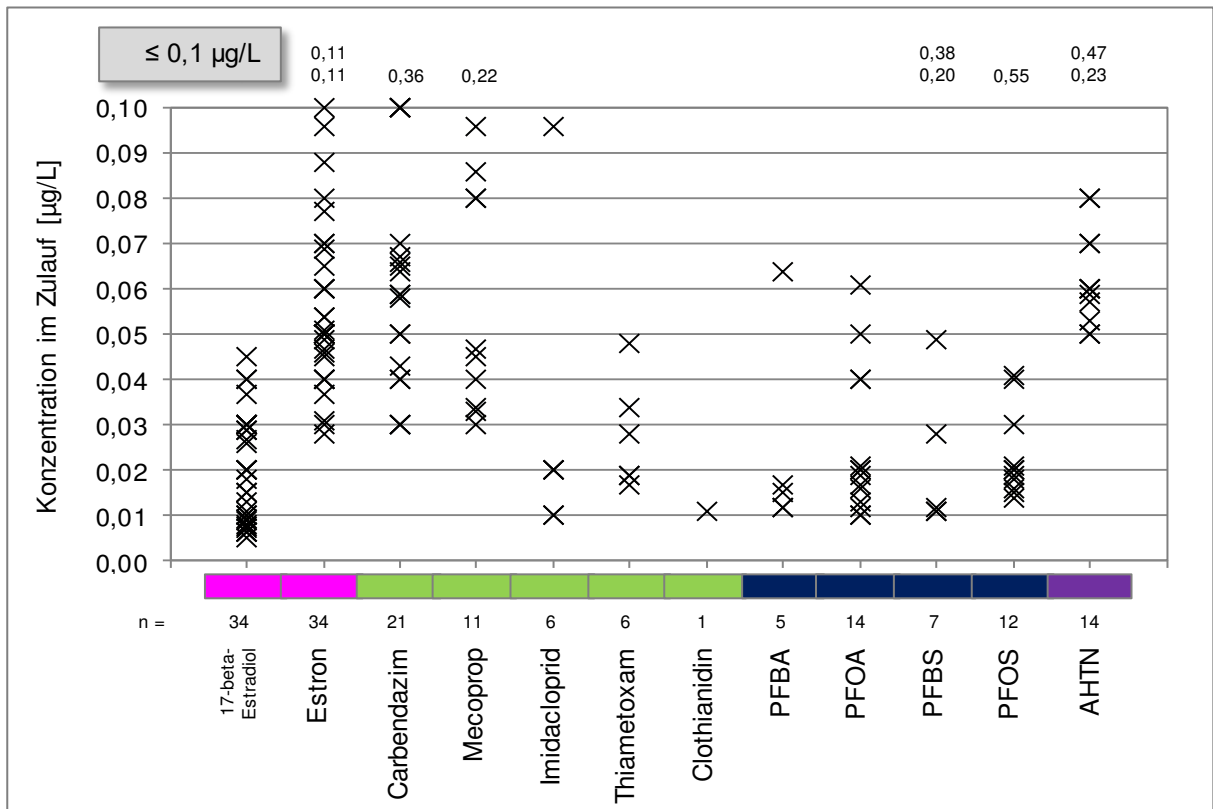


Abbildung 3-6: Konzentrationsbereich bis „0,1 µg/l“ im Zulauf

Die perfluorierten Tenside sind, sofern deren Konzentration quantifiziert werden konnte, in den Kläranlagenzuläufen meist in Konzentrationen von 0,01 bis 0,02 µg/L vertreten. Für den Duftstoff AHTN zeigt sich eine derartige Häufung der Konzentrationen für den Bereich zwischen 0,05 und 0,06 µg/L.

In Abbildung 3-7 ist für jede Substanzklasse die Anzahl an Substanzen je „Konzentrationsbereich“ dargestellt. Dieser Auswertung liegen die jeweiligen Mittelwerte, gebildet aus den quantifizierbaren Konzentrationen, zugrunde.

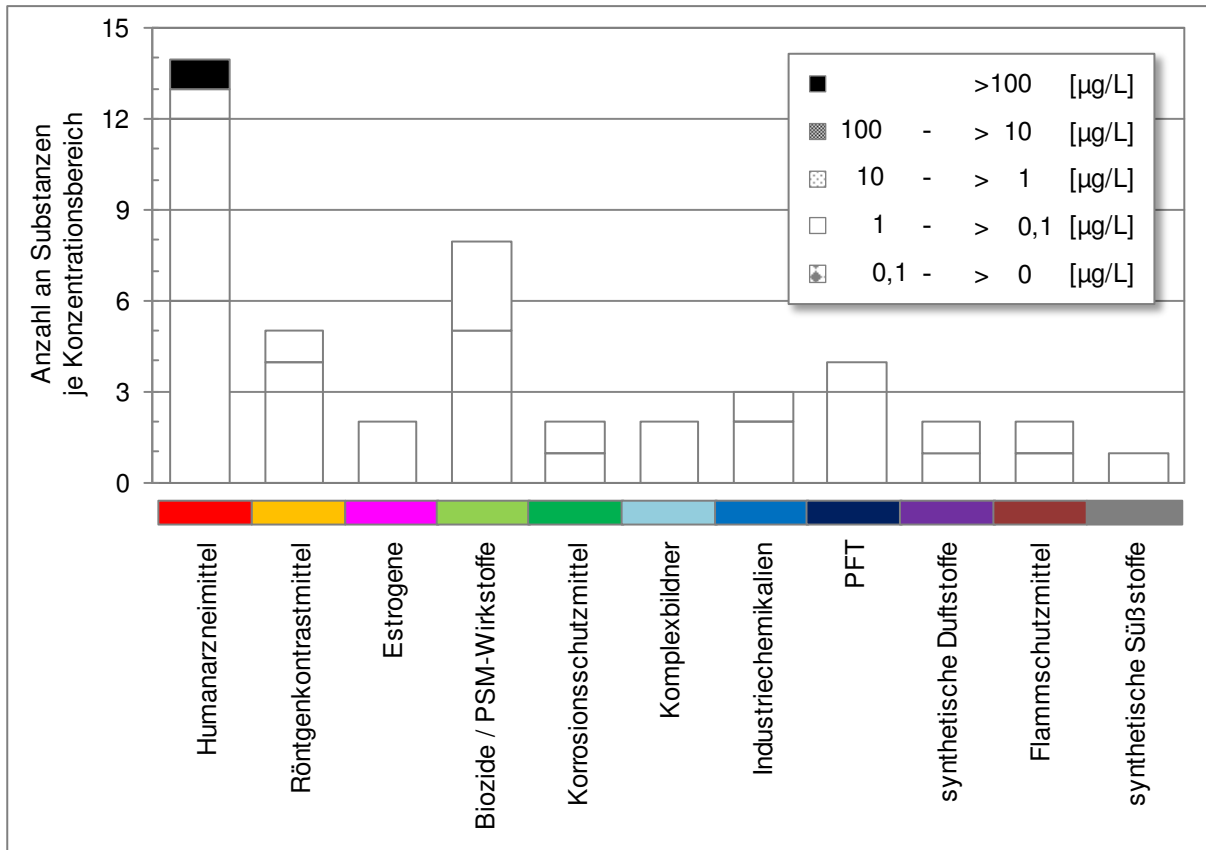


Abbildung 3-7: Konzentrationsbereiche der Substanzklassen im Zulauf

Daraus geht hervor, dass die Estrogene sowie PFT ausschließlich in Konzentrationen des niedrigsten Konzentrationsbereichs nachgewiesen wurden, während die Konzentrationen für einige Substanzen aus der Klasse der Biozide / PSM-Wirkstoffe sowie einer der beiden synthetischen Duftstoffe zusätzlich auch im nächst höheren Konzentrationsbereich zu finden waren. Ein Großteil der Humanarzneimittel lag ebenso wie die Röntgenkontrastmittel als auch die beiden Korrosionsschutzmittel in Konzentration von mehr als 1 µg/L in den Zulaufen der Kläranlagen vor. Die beiden Komplexbildner als auch der synthetische Süßstoff wies im Mittel eine Konzentration von mehr als 10 µg/L auf. Die Substanz mit der höchsten Zulaufkonzentration findet sich in der Substanzklasse der Humanarzneimittel wieder. Die Substanzen der Klassen Industriechemikalien und Flammschutzmitteln traten typischerweise in Konzentrationen von mehr als 0,1 bis 10 µg/L auf.

3.1.3 Fracht der Substanzen im Zulauf

In den Abbildungen 3-8 und 3-9 sind die spezifischen Zulaufmengen je Einwohner und Tag für die Substanzen dargestellt, die in einer Häufigkeit von mehr als 90 % in den Zulaufen der Kläranlagen messbar waren. Für die Berechnung der einwohnerspezifischen Fracht einer Substanz wurde je Kläranlage die gemessene Konzentration, die mittlere Belastung der Kläranlage sowie die während des Zeitraums der Probenahme durchschnittlich behandelte Tagesabwassermenge herangezogen.

Die aufgezeigte Spannweite der Frachten resultiert aus den 25 und 75 %-Quantilwerten der Frachten einer jeden Substanz. Zusätzlich ist der Medianwert der Fracht mit angegeben. Insgesamt lassen sich die Substanzen in vier spezifische Frachtbereiche untergliedern.

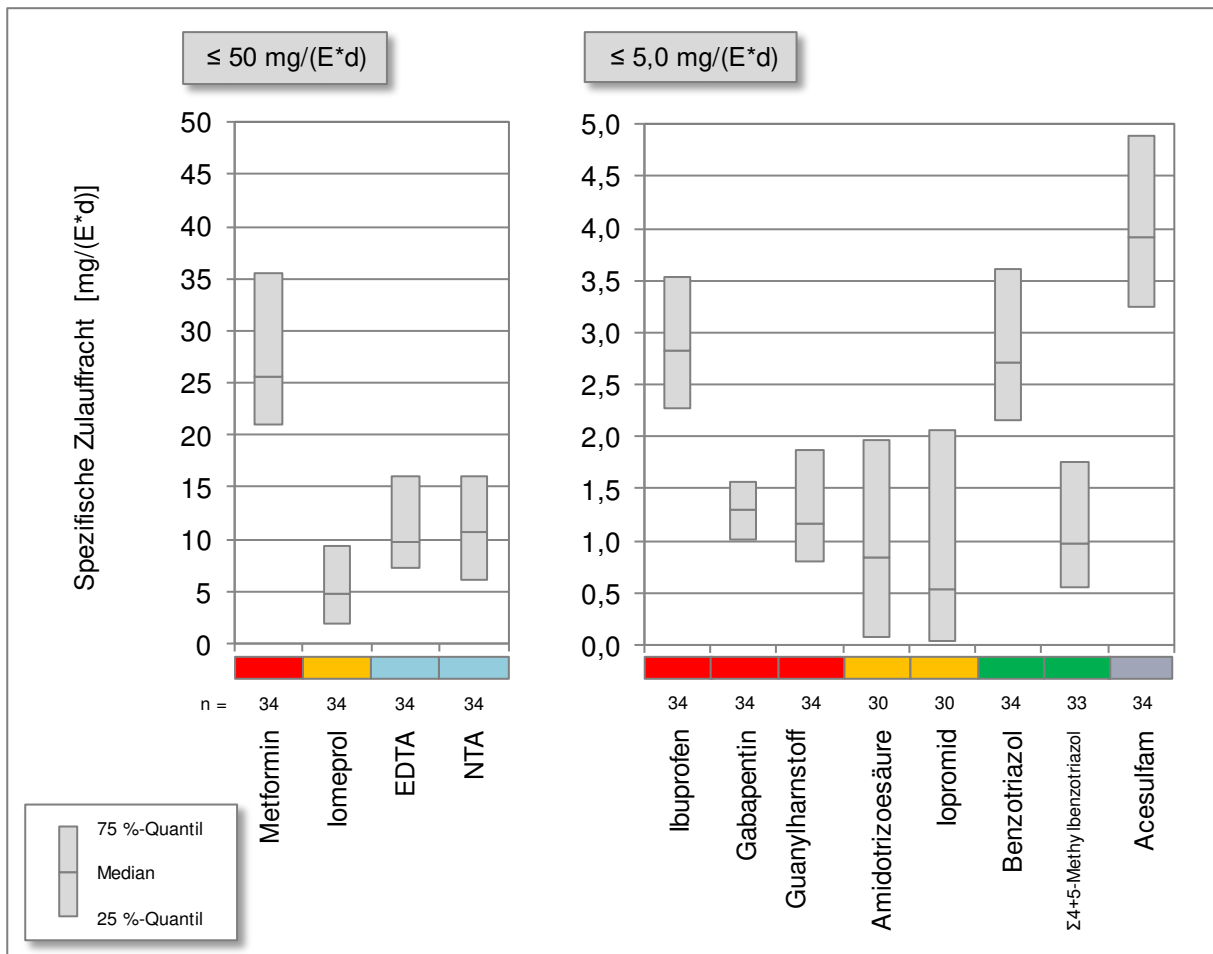


Abbildung 3-8: Spezifische Zulaufmengen mit ≤ 50 und $\leq 5,0$ mg/(E*d)

Für die Substanzen Metformin, lomeprol, EDTA und NTA ergeben sich die höchsten Zulaufmengen, wobei sich der Frachtumfang für Metformin nochmals deutlich von dem der anderen drei Frachten unterscheidet. So beträgt der Medianwert von Metformin rund 25 mg/(E*d), während die anderen drei Substanzen Medianwerte von 5 bzw. rund 10 mg/(E*d) aufweisen.

In der „Frachtklasse $\leq 5,0$ mg/(E*d)“ lassen sich die Substanzen in drei Bereiche aufteilen. Acesulfam weist mit Abstand die höchsten Frachten in dieser Klasse auf, Ibuprofen und Benzotriazol sind in den Kläranlagenzuläufen in einem ähnlich hohen Frachtumfang vertreten und von den weiteren fünf Substanzen werden pro Einwohner und Tag weniger als 2 mg der Kläranlage zugeleitet.

In der „Frachtklasse $\leq 0,8$ mg/(E*d)“ ergibt sich ein ähnlich untergliedertes Bild. Diclofenac und Melamin sind in den Kläranlagenzuläufen im Median zu etwa 0,45 mg/(E*d) enthalten, wobei sich für Melamin eine deutlich größere Spannweite der Zulaufmengen darstellt. Die Frachten von Metoprolol, Ciprofloxacin und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin bilden den nächst geringeren Bereich und die restlichen sieben Substanzen finden sich im

Zulauf der Kläranlagen meist in einer spezifischen Fracht von weniger als 0,2 mg/(E*d) wieder.

Die beiden Estrogene 17-beta-Estradiol und Estron sind in den Kläranlagenzuläufen in deutlich geringen Frachten als die bislang betrachteten Substanzen enthalten. So beträgt die einwohnerspezifische Fracht von 17-beta-Estradiol im Median rund 0,003 mg/(E*d), während der Wert von Estron ungefähr um den Faktor 3 höher liegt.

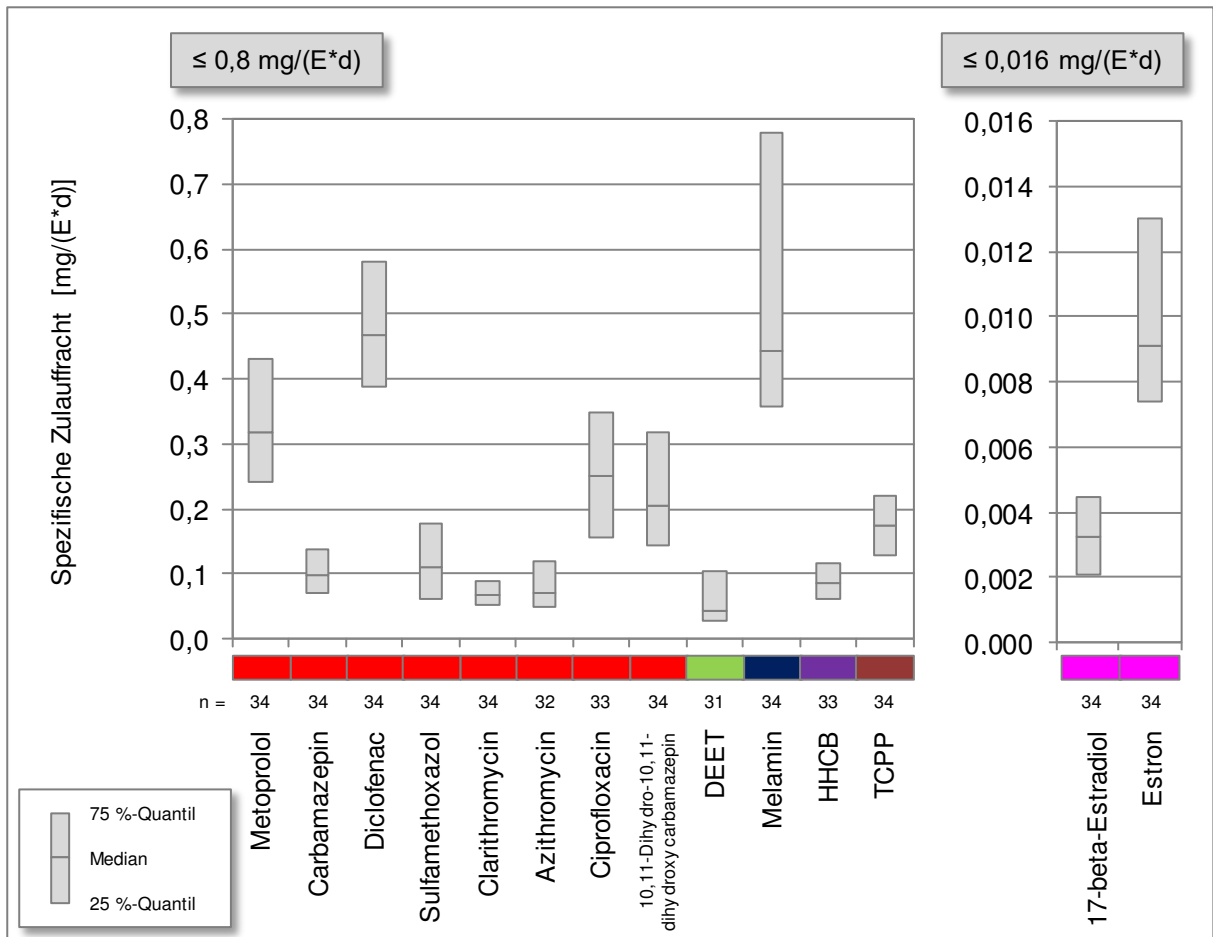


Abbildung 3-9: Spezifische Zulauffrachten mit $\leq 0,8$ und $\leq 0,016$ mg/(E*d)

3.2 Ablaufsituation

3.2.1 Häufigkeit des Vorkommens von Substanzen im Ablauf

Analog zum Zulauf wurden für die Beurteilung der Spurenstoffsituation im Kläranlagenablauf die Messergebnisse der in die Auswertung einbezogenen 34 Kläranlagen auf die Häufigkeit des Auftretens der Einzelsubstanzen oberhalb der Bestimmungsgrenze untersucht. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in den Abbildungen 3-10 und 3-11 dargestellt.

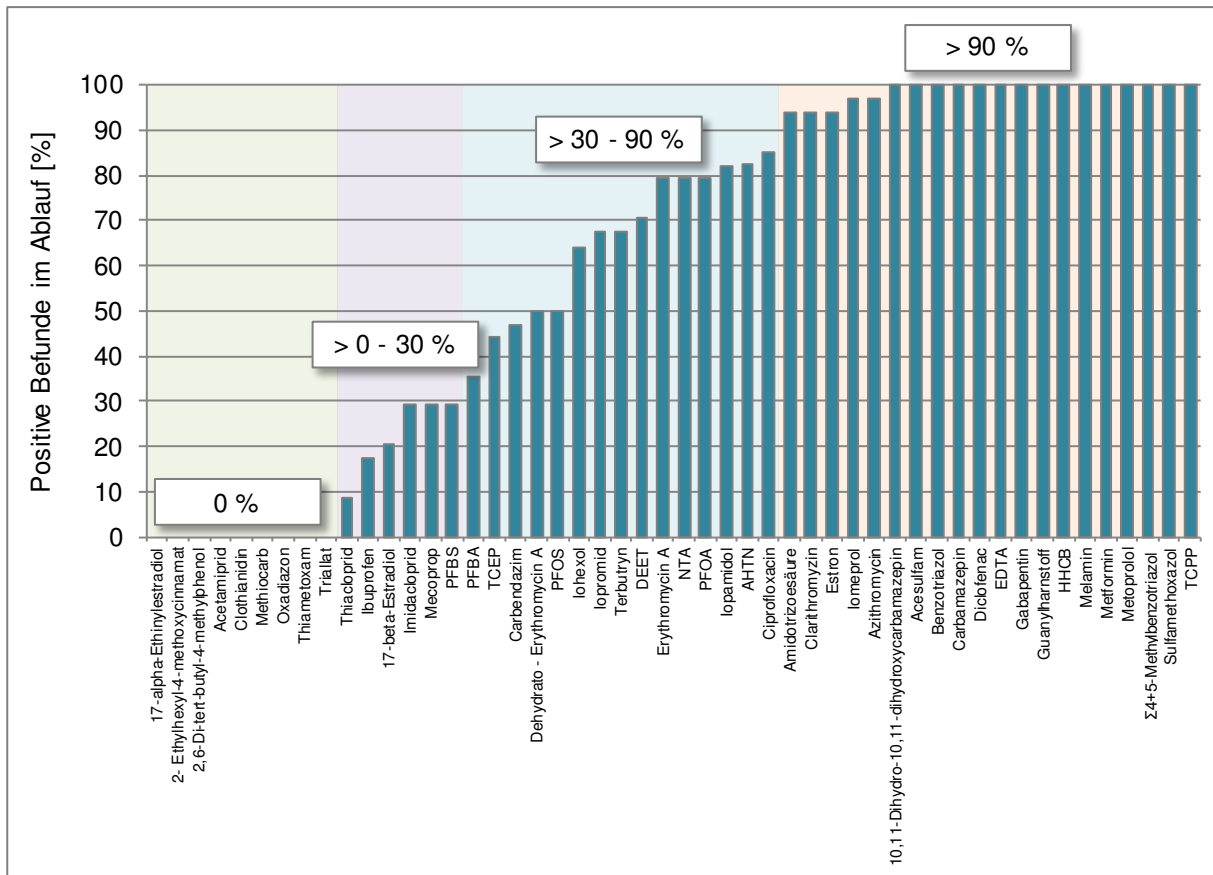


Abbildung 3-10: Häufigkeit des Nachweises der Substanzen im Ablauf der Kläranlagen

20 Substanzen wurden in nahezu allen Kläranlagenabläufen oberhalb deren Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Analog zum Zulauf bilden die Substanzen der Gruppe der Humanarzneimittel den größten Anteil dieser Häufigkeitsklasse, wobei sie mit 10 Einzelsubstanzen genau die Hälfte dieser Häufigkeitsklasse ausmachen.

15 Substanzen waren im Ablauf der Kläranlagen „häufig“ vorhanden. So konnten für diese im Ablauf von mindestens 30 bis hin zu 90 % aller Kläranlagen eine Konzentration quantitativ bestimmt werden. Jeweils drei Substanzen stammen dabei aus den Substanzklassen der Röntgenkontrastmittel, Biozide und PSM-Wirkstoffe sowie aus der Klasse der PFT. Darüber hinaus wird diese Häufigkeitsklasse durch jeweils einen Vertreter der Humanarzneimittel, der Komplexbildner, der Duftstoffe sowie der Flammenschutzmittel komplettiert.

Sechs Substanzen wurden in weniger als 30 % der Kläranlagenzuläufe quantitativ nachgewiesen. Bei drei dieser Substanzen handelt es sich um die Biozide und PSM-Wirkstoffe Thiacloprid, Imidacloprid und Mecoprop. Zudem sind in dieser Häufigkeitsklasse jeweils eine Substanz aus der Klasse der Humanarzneimittel, Estrogene und PFT vertreten.

Neun Substanzen konnten in keiner Zulaufprobe quantitativ bestimmt werden. Hierbei handelt es sich um das Estrogen 17-alpha-Ethinylestradiol, die Biozide und PSM-Wirkstoffe Acetamidiprid, Clothianidin, Methiocarb, Oxadiazon, Triallat und Thiamethoxam sowie um die Industriechemikalien 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat. Alle neun Substanzen sind Bestandteil der „EU-Watchliste“.

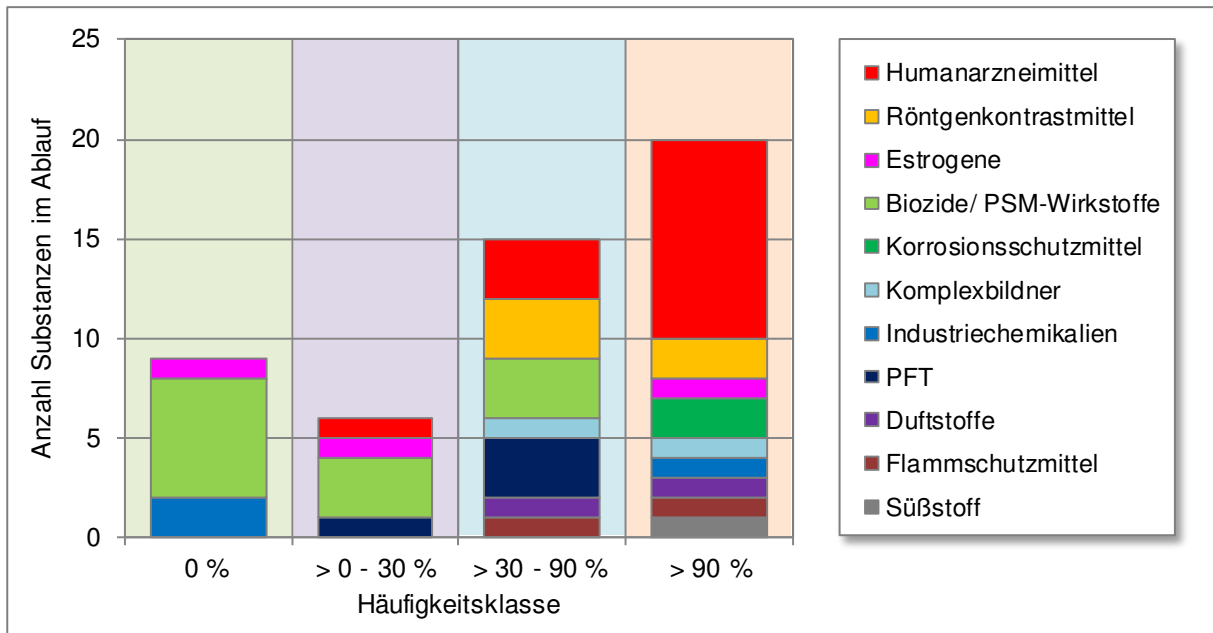


Abbildung 3-11: Verteilung der Substanzgruppen nach Nachweishäufigkeit im Ablauf

3.2.2 Ablaufkonzentrationen der Substanzen

Die im Ablauf nachgewiesenen 41 Substanzen waren analog zur Zulaufsituation in sehr unterschiedlichen Konzentrationen im Abwasser enthalten. Zur Darstellung aller Messergebnisse wurden die Substanzen in Gruppen vergleichbarer Konzentrationsbereiche aufgeteilt, wie die Abbildungen 3-12 bis 3-14 zeigen. Die Aufteilung wurde anhand der Mittelwerte der Substanzen vorgenommen. Zusätzlich zu den Konzentrationen ist in den Diagrammen die Häufigkeit für den Nachweis einer Substanz sowie die Zugehörigkeit zu einer Substanzklasse farblich vermerkt.

in nur knapp 70 % der Kläranlagenabläufe quantitativ nachgewiesen werden konnte. Die anderen drei Röntgenkontrastmittel sind in vielen Kläranlagenabläufen in Konzentration von 0,1 bis zu 3 bzw. 5 µg/L enthalten. Deutliche Konzentrationsunterschiede lassen sich bei Iomeprol feststellen. Ähnlich stellt es sich auch bei dem Komplexbildner NTA dar. Dieser wurde in rund 80 % der untersuchten Kläranlagenabläufe in Konzentrationen zwischen 1 und 24 µg/L nachgewiesen. Auffällig ist, dass bei den Konzentrationen des beta-Blockers Metoprolol und des Schmerzmittels Diclofenac kein „Ausreißer“ vorhanden ist. Ähnlich stellt es sich auch bei Metformin, 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin, Melamin und TCPP dar. Bei diesen Substanzen weist ein Großteil der Ablaufkonzentrationen eine ähnliche Größenordnung auf. Beispielsweise war Metformin in knapp 80 % der Kläranlagenabläufe in Konzentrationen zwischen rund 0,4 und knapp 3,0 µg/L enthalten. Für TCPP waren in nur zwei Abläufen deutlich höhere Konzentrationen nachzuweisen als in den restlichen Kläranlagen. Selbst bei Gabapentin zeigt sich, dass diese Substanz in rund 75 % der Kläranlagenabläufe in Konzentrationen zwischen 2,5 und 6,5 µg/L enthalten war.

Aus dem Vergleich der Konzentrationen der beiden Korrosionsschutzmittel geht hervor, dass Benzotriazol im Mittel um den Faktor 3 höhere Konzentrationen aufweist als die Summe von 4- und 5-Methylbenzotriazol.

Auffällig ist, dass bei den 15 Substanzen des „Konzentrationsbereichs ≤ 10 µg/L“ lediglich zwei der Röntgenkontrastmittel sowie der Komplexbildner NTA nicht im Ablauf nahezu aller Kläranlagen quantifiziert werden konnte.

Anders stellt sich die Ablaufsituation zum Vorkommen der Substanzen, deren mittlere Konzentration maximal 1,0 µg/L beträgt, dar. So geht aus der Abbildung 3-13 hervor, dass lediglich die vier Humanarzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Azithromycin sowie der Duftstoff HHCB im Ablauf nahezu aller Kläranlagen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte.

Bei fünf der insgesamt zwölf in Abbildung 3-13 aufgeführten Substanzen handelt es sich um Antibiotika.

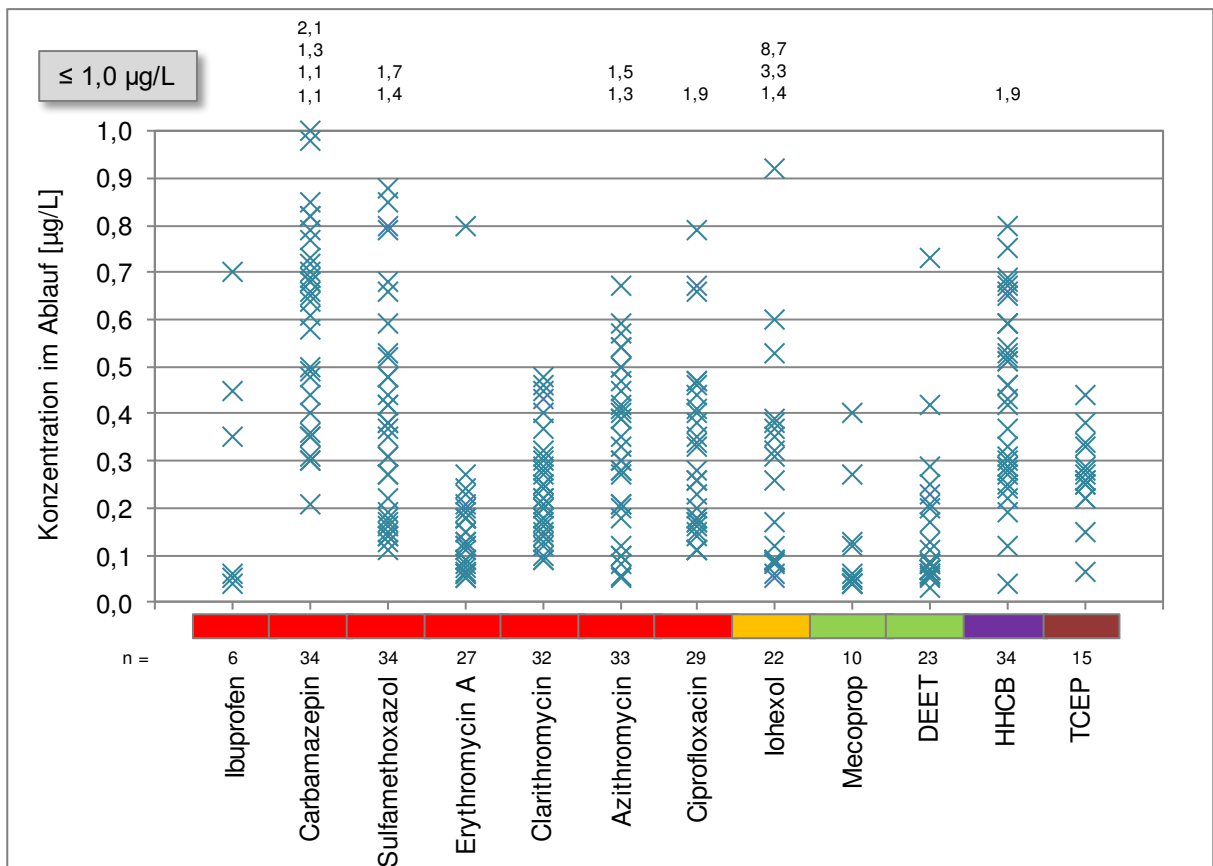


Abbildung 3-13: Konzentrationsbereich „bis 1,0 µg/L“ im Ablauf

Die Konzentrationen der drei Humanarzneimittelwirkstoffe Carbamazepin, Sulfamethoxazol und Azithromycin weisen ebenso wie die Konzentrationen des Röntgenkontrastmittels Iohexol sowie des synthetischen Duftstoff HHCB eine vergleichsweise große Spannweite auf. Dennoch gilt es anzumerken, dass in rund 80 % der Kläranlagenabläufe Carbamazepin in Konzentrationen zwischen 0,3 und knapp 0,9 µg/L vorlag und sich damit die Konzentrationen nicht mal um den Faktor 3 unterscheiden. Ähnlich verhält es sich auch bei HHCB: In mehr als 85 % der Kläranlagenabläufe war dieser Duftstoff in einer Konzentration zwischen 0,2 und 0,7 µg/L enthalten.

Ein Großteil der Konzentrationen von den restlichen Substanzen, welche mindestens in 70 % der Kläranlagenabläufe nachgewiesen werden konnten, weist eine vergleichsweise geringe Variabilität auf. Der Wirkstoff Ibuprofen konnte lediglich in sechs der 34 Kläranlagenabläufe in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Eine ähnliche Situation stellt sich für Mecoprop dar: Lediglich in zehn Kläranlagenabläufen konnte diese Substanz quantifiziert werden. In 80 % der Proben war sie in Konzentrationen zwischen 0,05 und 0,15 µg/L enthalten.

In Abbildung 3-14 sind die Konzentrationen jener Substanzen aufgeführt, deren mittlere Konzentration maximal 0,1 µg/L beträgt. Etwa 30 % der mindestens einmal in einem Kläranlagenablauf nachgewiesenen Substanzen lassen sich diesem Konzentrationsbereich zuordnen.

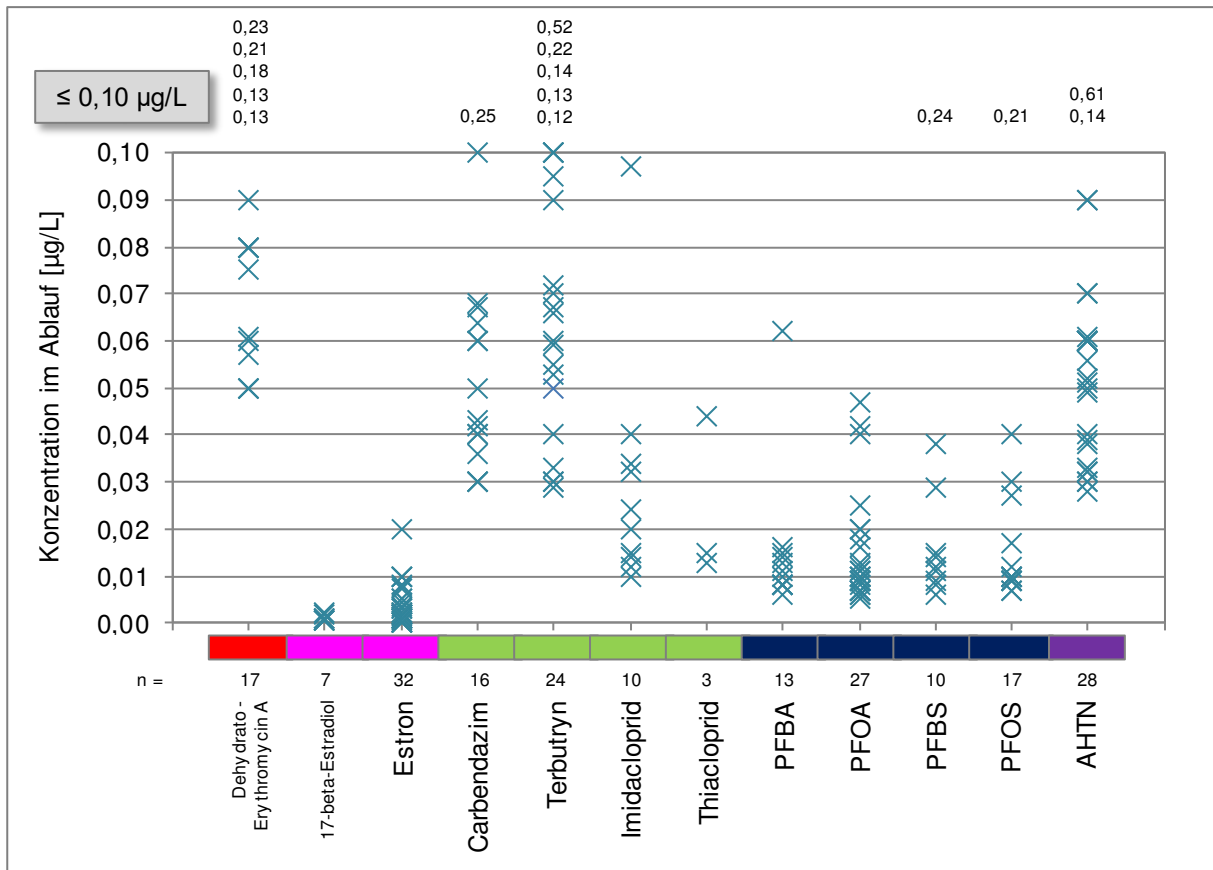


Abbildung 3-14: Konzentrationsbereich „bis 0,10 µg/L“ im Ablauf

Auffällig ist, dass lediglich Estron im Ablauf nahezu aller Kläranlagen quantifiziert werden konnte. Diese Substanz liegt in Kläranlagenabläufen typischerweise in Konzentrationen von weniger als 0,01 µg/L vor. Die Maximalkonzentration des Estrogen 17-beta-Estradiol hingegen betrug 0,0023 µg/L.

Die Konzentrationen der Substanzen Dehydrato-Erythromycin A, Terbutryn und AHTN weisen eine vergleichsweise große Variabilität auf. So beträgt die Spannweite der Konzentrationen von Dehydrato-Erythromycin A 0,18 µg/L. Eine deutlich geringe Spannweite zeigt sich für die Mehrzahl der Konzentrationen des Pflanzenschutzmittels Carbendazim und des Insektizids Imidacloprid. Diese beträgt etwa 0,03 bzw. 0,04 µg/L. Für das Insektizid Thiacloprid kann festgehalten werden, dass es im Ablauf der Kläranlagen nahezu nicht quantifiziert werden konnte.

In mehr als 80 % der Kläranlagenabläufe, in denen für die perfluorierten Tenside eine Konzentration nachgewiesen werden konnte, waren diese Substanzen in Konzentration von 0,005 bis knapp 0,02 µg/L enthalten. PFOA konnte in knapp 80 % der Kläranlagenabläufe oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,005 µg/L nachgewiesen werden, wohingegen PFBS lediglich in 30 % der Kläranlagenabläufe quantifiziert werden konnte.

In Abbildung 3-15 ist für jede Substanzklasse die Anzahl an Substanzen je „Konzentrationsbereich“ dargestellt. Dieser Auswertung liegen die jeweiligen Mittelwerte, gebildet aus den quantifizierbaren Konzentrationen, zugrunde.

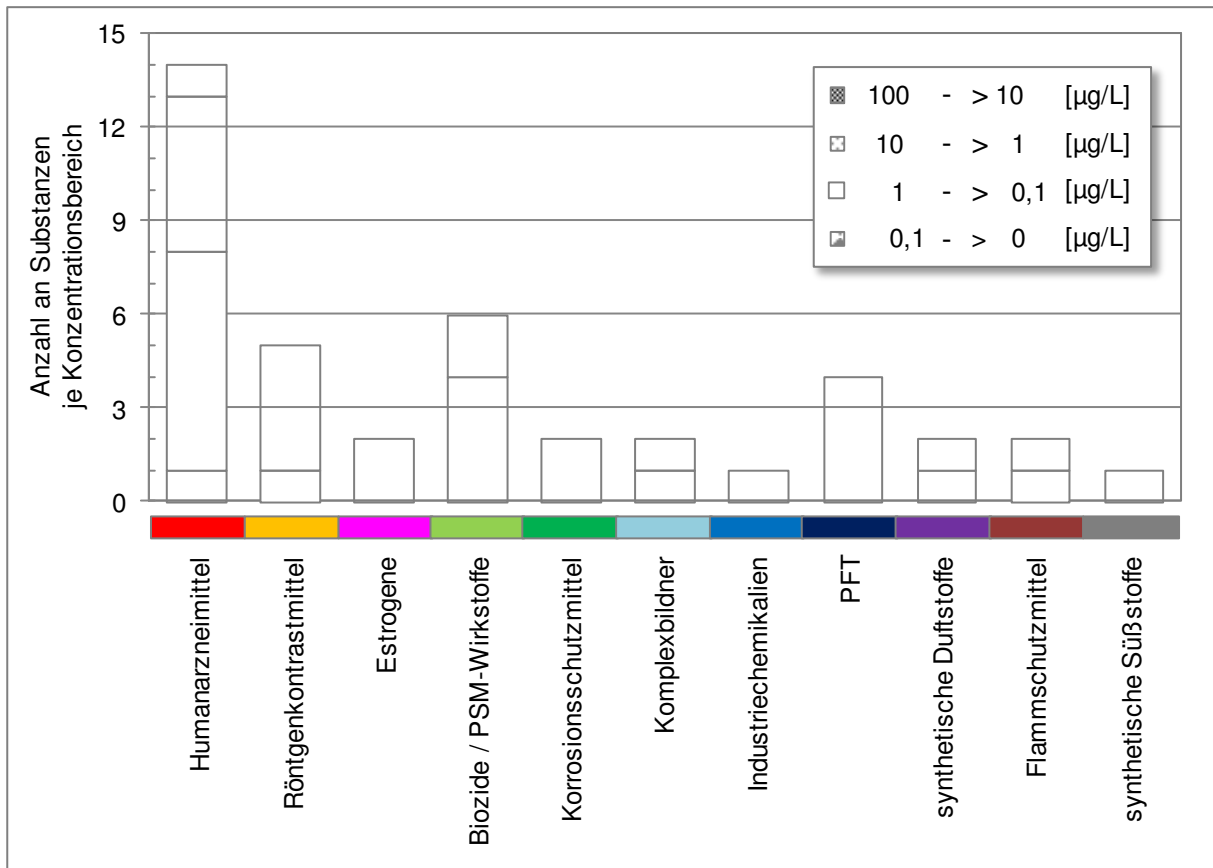


Abbildung 3-15: Verteilung der Substanzgruppen auf ausgewählte Konzentrationsbereiche im Ablauf

Daraus geht hervor, dass sowohl die Estrogene als auch die perfluorierten Tenside in den Abläufen der Kläranlagen ausschließlich in Konzentrationen von weniger als 0,1 µg/L vorlagen.

Die Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe sowie die synthetischen Duftstoffe waren in den Kläranlagenabläufen sowohl in Konzentrationen von maximal bis zu 0,1 µg/L sowie von 0,1 bis 1 µg/L vertreten. Die Röntgenkontrastmittel sowie die Flammschutzmittel waren in den Abläufen sowohl in Konzentrationen von 0,1 bis 1 µg/L als auch 1 bis 10 µg/L zu finden. Die beiden Korrosionsschutzmittel, einer der beiden Komplexbildner sowie der Süßstoff lagen ebenfalls in Konzentrationen von 1 bis 10 µg/L vor. Die höchsten Ablaufkonzentrationen wies jeweils eine Substanz aus der Gruppe der Humanarzneimittel als auch ein Komplexbildner auf.

Substanzen aus der Gruppe der Humanarzneimittel sind in allen „Konzentrationsbereichen“ vertreten. Die Hälfte dieser Wirkstoffe war in den Kläranlageabläufen in Konzentrationen, von mehr als 0,1 bis 1,0 µg/L enthalten, während weitere 35 % der Substanzen dieser Gruppe typischerweise in einer mittlere Konzentration von mehr als 1 bis 10 µg/L vorlag.

3.2.3 Fracht der Substanzen im Ablauf

In den Abbildungen 3-16 und 3-17 sind die spezifischen Ablauffrachten jener Substanzen dargestellt, welche in einer Häufigkeit von mehr als 90 % in den Ablaufproben der Kläranlagen nachgewiesen wurden. Für die Berechnung der einwohnerspezifischen Fracht einer Substanz wurde je Kläranlage die gemessene Konzentration, die mittlere Belastung der Kläranlage sowie die während des Zeitraums der Probennahme durchschnittlich behandelte Tagesabwassermenge herangezogen.

Die aufgezeigte Spannweite der Frachten resultiert aus den 25 und 75 %-Quantilwerten der Frachten einer jeden Substanz. Zusätzlich ist der Medianwert der Fracht mitangegeben. Insgesamt lassen sich die Substanzen für den Kläranlagenablauf in vier spezifische Frachtbereiche untergliedern.

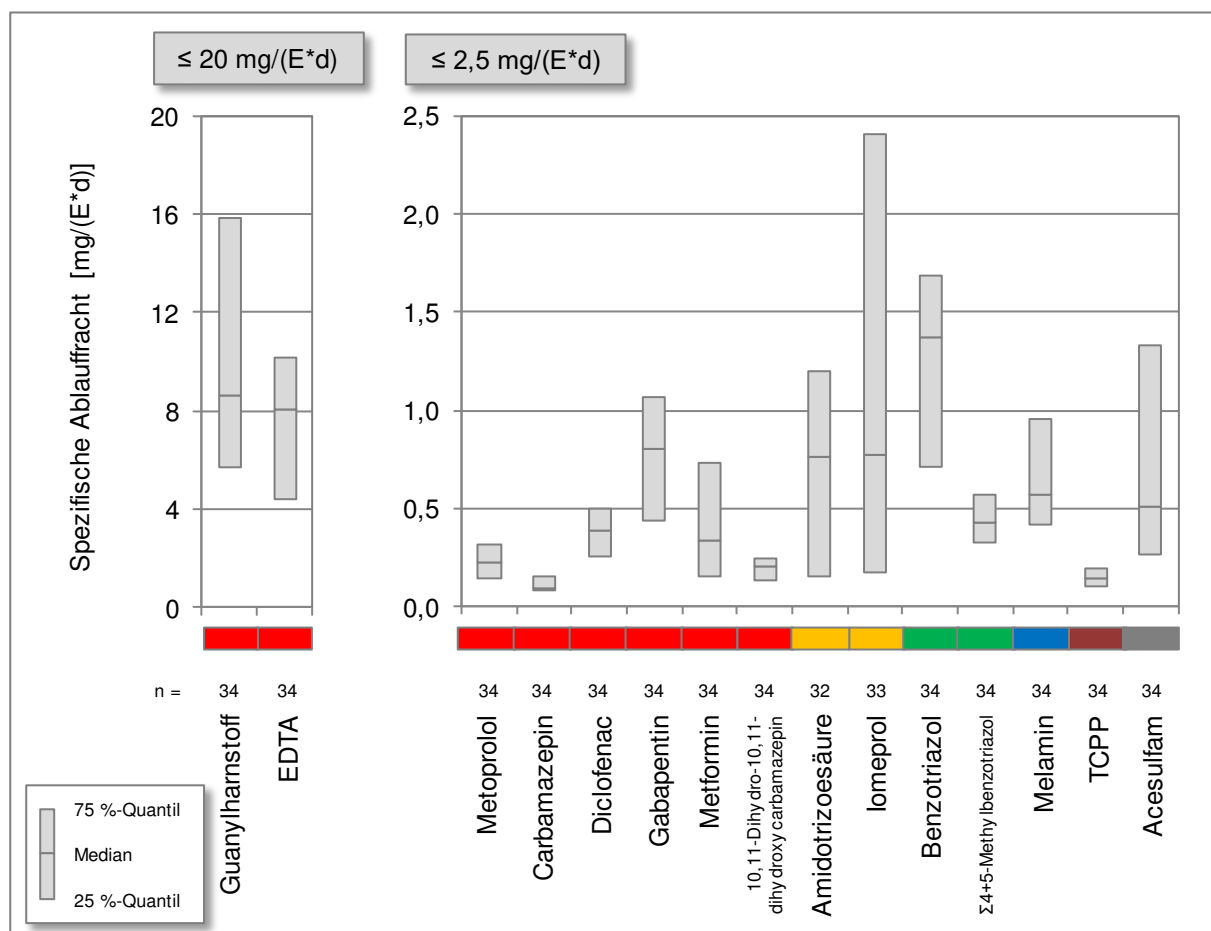


Abbildung 3-16: Spezifische Ablauffrachten mit ≤ 20 und $\leq 2,5$ mg/(E*d)

Die Substanzen mit den höchsten Frachten sind der Guanylhamstoff und der Komplexbildner EDTA. Die Mediane der Frachten beider Substanzen betragen etwa 8 mg je Einwohner und Tag. Während für Guanylhamstoff eine Spannweite an Frachten von etwa 10 mg/(E*d) vorliegt, ergibt sich bei den Frachten von EDTA eine Spannweite von rund 6 mg/(E*d).

In der „Frachtklasse $\leq 2,5$ mg/(E*d)“ weist das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol mit rund 1,4 mg/(E*d) den höchsten Medianwert auf.

Die Substanzen Gabapentin, Amidotrizoesäure, lomeprol, Melamin und Acesulfam waren im Ablauf der Kläranlagen in ähnlich hohen Frachten vertreten. Lediglich von lomeprol lagen zum Teil auch größere Frachten vor.

Die Spannweite der Frachten von Metformin ist in etwa genauso groß wie die von Gabapentin oder Melamin.

Diclofenac und die Summe aus 4- und 5-Methylbenzotriazol waren in den Kläranlagenabläufen im Median zu etwa 0,4 mg/(E*d) enthalten. Die Substanzen mit den in diesem Diagramm geringsten Frachten im Median von 0,1 bis 0,2 mg/(E*d) sind die drei Humanarzneimittelwirkstoffe Metoprolol, Carbamazepin, 10, 11-Dihydro-10,11-dihydroxy-carbamazepin und das Flammschutzmittel TCPP.

Die spezifischen Ablauffrachten der Substanzen in den „Frachtbereichen $\leq 0,14$ und $\leq 0,0014$ mg/(E*d)“ sind in Abbildung 3-17 dargestellt.

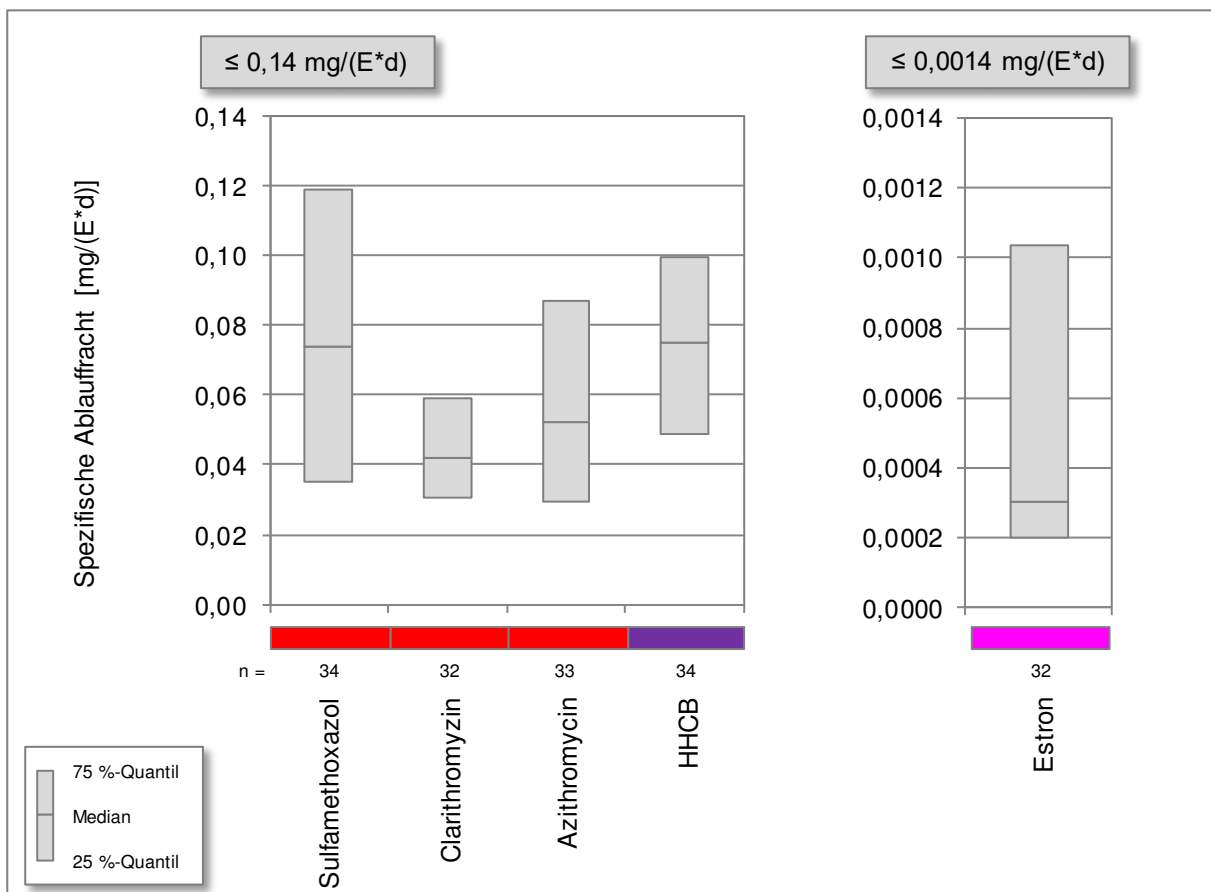


Abbildung 3-17: Spezifische Ablauffrachten mit $\leq 0,14$ und $\leq 0,0014$ mg/(E*d)

In der „Frachtklasse $\leq 0,14$ mg/(E*d)“ weisen Sulfamethoxazol und HHCB mit etwa 0,07 bis 0,08 mg/(E*d) die höchsten Medianwerte auf, während der von Azithromycin bei 0,05 mg/(E*d) und von Clarithromycin bei 0,04 mg/(E*d) liegt. Die größte Spannweite der Ablauffracht ist bei Sulfamethoxazol zu beobachten, die geringste Spannweite ist bei Clarithromycin gegeben.

Die Substanz mit den geringsten, quantitativ erfassbaren, spezifischen Ablauffrachten ist Estron, welches im Median zu rund 0,0003 mg/(E*d) in die Gewässer eingetragen wurde. In einzelnen Kläranlagen waren für diese Substanz jedoch auch Ablauffrachten von rund 0,001 mg/(E*d) gegeben.

3.3 Eliminationsleistung

Die Berechnung der Eliminationsrate der in Tabelle 3-1 und Abbildung 3-18 dargestellten Substanzen erfolgte nur für diejenigen Substanzen, welche im Zulauf mindestens einmal in quantifizierbarer Konzentration vorlagen. Bei Ablaufkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde zur Berechnung der Eliminationsrate die halbe Bestimmungsgrenze angesetzt. Die Einstufung der Spurenstoffe bezüglich ihrer Eliminierbarkeit in konventionellen kommunalen Kläranlagen erfolgte anhand der Mittelwerte der Eliminationsraten. Substanzen, für die sich im Mittel eine negative Eliminationsrate ergeben hatte, wurden der Gruppe der „schlecht eliminierbaren Substanzen“ zugeordnet.

Tabelle 3-1: Elimination der Spurenstoffe durch die Klärtechnik

Stoffgruppe	Schlecht (< 25 %)	Mäßig (25-75 %)	Gut (> 75-90 %)	Sehr gut (> 90 %)
Humanarzneimittel	Carbamazepin Diclofenac Sulfamethoxazol Guanylharnstoff Dehydrato - Erythromycin A Azithromycin 10,11-Dihydro- 10,11-dihydroxy- carbamazepin	Metoprolol Gabapentin Erythromycin A Clarithromycin	Ciprofloxacin	Ibuprofen Metformin
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure Iopamidol		Iohexol Iomeprol Iopromid	
Estrogene				17-beta-Estradiol Estron
Biozide / PSM – Wirkstoffe	Mecoprop Terbutryn Imidacloprid	Carbendazim DEET Clothianidin Thiacloprid	Thiamethoxam	
Korrosionsschutzmittel		Benzotriazol Σ4, 5- Methylbenzotriazol		
Komplexbildner	EDTA		NTA	
Industriechemikalien	Melamin		2,6-Di-tert-butyl-4- methylphenol 2-Ethylhexyl-4- methoxycinnamat	
PFT	PFBA PFOA	PFBS PFOS		
synthetische Duftstoffe	AHTN HHCB			
Flammschutzmittel	TCPP	TCEP		
synthetische Süßstoffe		Acesulfam		

Das Ergebnis für die Eliminationsrate von Guanylharnstoff wurde aufgrund der hohen negativen Werte nicht in der Abbildung 3-18 dargestellt. So ist für diese Substanz eine mittlere Eliminationsrate von -1425 % zu verzeichnen, der 25 %-Quantilwert beträgt -863 %, der des 75 % Quantils -247 %. Diese hohen negativen Eliminationsraten sind auf einen biologischen Abbau des Antidiabetikums Metformin, welcher mit der Bildung des stabilen Metaboliten Guanylharnstoff verbunden ist, zurückzuführen.

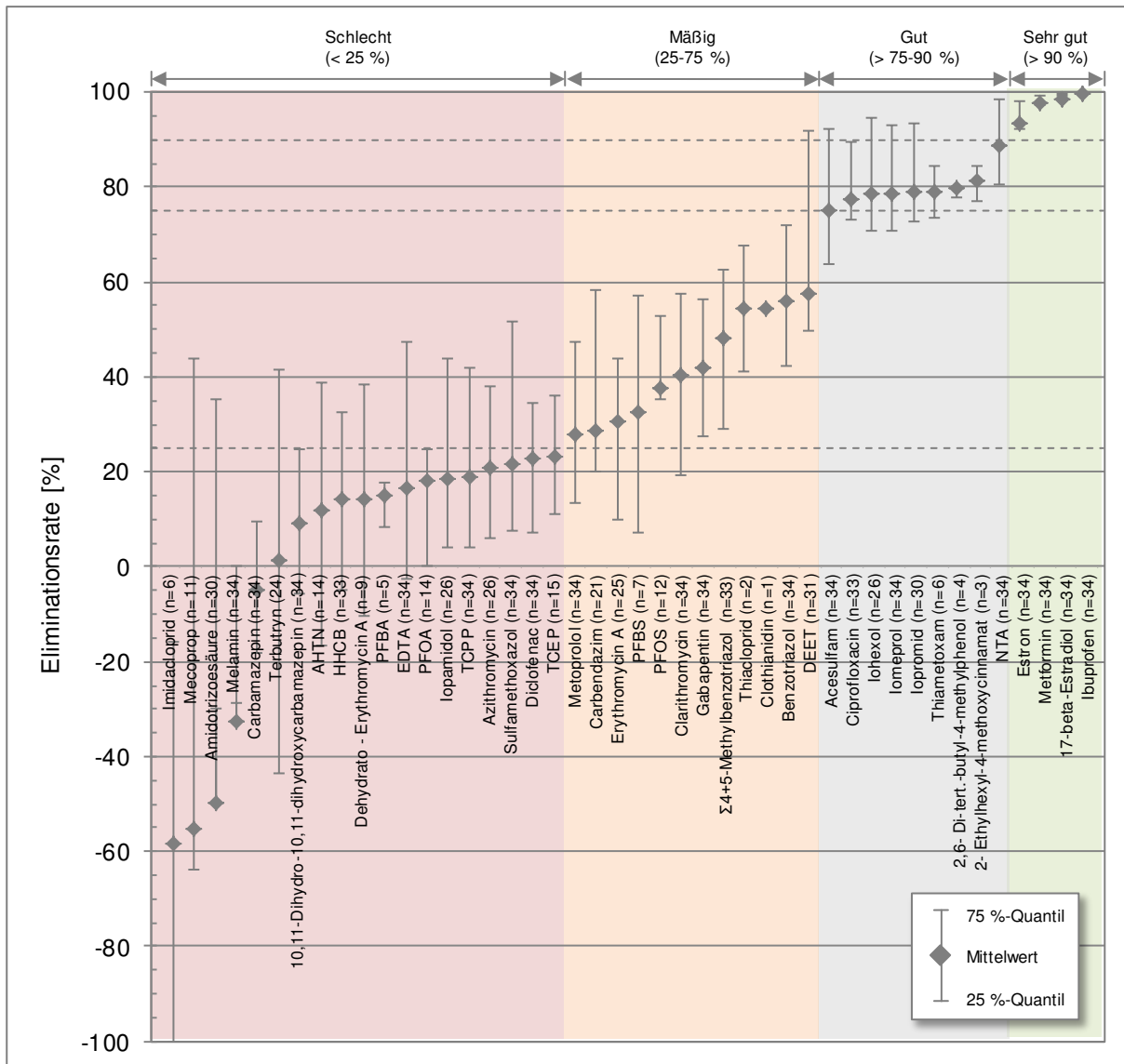


Abbildung 3-18: Mittlere Eliminationsraten der Spurenstoffe

Grundsätzlich lässt sich für die Entfernung der Spurenstoffe in den Kläranlagen eine große Bandbreite an Eliminationsraten erkennen. Zugleich werden die Substanzen in den Kläranlagen unterschiedlich gut entfernt, was sich an der Spannweite zwischen dem 25 und 75 %-Quantil der Eliminationsrate einer Substanz zeigt.

40 % der Substanzen werden im Mittel nur schlecht, d.h. zu weniger als 25 % mit der bestehenden Kläranlagentechnik aus dem Abwasser eliminiert. Hierbei handelt es sich um Substanzen nahezu aller Klassen. Lediglich die beiden Estrogene sowie die beiden Korrosionsschutzmittel und der Süßstoff Acesulfam weisen ein besseres Eliminationsverhalten auf. Gründe für die sich zum Teil ergebenden negativen Eliminationsraten können neben der Neubildung einer Substanz während des Klärprozesses, nicht gänzlich korrespondierende Zu- und Ablaufproben, Messunsicherheiten sowie die Desorption von Substanzen, welche an Feststoffen angelagert waren, sein.

Rund 30 % der Substanzen werden durchschnittlich zu 25 bis 75 % in der Kläranlage eliminiert. Anders als bei den Substanzen, welche gut bzw. sehr gut aus dem Abwasser

entfernt werden, ist auch hier pro Substanz eine vergleichsweise große Variabilität zwischen den Eliminationsraten auf den Kläranlagen gegeben. Dies bedeutet, dass die Elimination einer Substanz in einer Kläranlage sehr stark von den Randbedingungen abhängt. So wird ein Teil dieser Substanzen auf einzelnen Kläranlagen auch nur zu weniger als 25 % aus dem Abwasser eliminiert.

Knapp 20 % der Substanzen werden mit den bestehenden Reinigungsverfahren im Mittel zu einem Umfang von mehr als 75 bis hin zu 90 % aus dem Abwasser eliminiert. Hierzu zählen das Antibiotikum Ciprofloxacin, die drei nicht-ionischen Röntgenkontrastmittel Iohexol, Iomeprol und Iopromid, das Pflanzenschutzmittel Thiamethoxam sowie der Komplexbildner NTA und zwei der Substanzen aus der Gruppe der Industriechemikalien.

Lediglich vier der aufgeführten 45 Substanzen werden bereits heute zu mehr als 90 % in den Kläranlagen eliminiert. Dabei handelt es sich um die beiden Estrogene 17-beta-Estradiol und Estron sowie um das Schmerzmittel Ibuprofen und das Antidiabetikum Metformin.

In Summe betrachtet zeigt sich, dass ein Großteil der in Tabelle 3-1 aufgeführten Substanzen nur mäßig bis schlecht in den Kläranlagen eliminiert wird. So werden gerade einmal 20 % der untersuchten Wirkstoffe aus der Gruppe der Humanarzneimittel mit der bestehenden Klärtechnik durchschnittlich zu mehr als 75 % aus dem Abwasser entfernt.

4 Vergleich der Ergebnisse mit denen der Messkampagne zum „Spurestoffinventar“ der LUBW

4.1 Zulaufsituation

Die LUBW hat im Rahmen des Messprogramms für das „Spurestoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg“ (SSI_{LUBW}) das Abwasser des Zu- und Ablaufs von sechs Kläranlagen auf das Vorkommen von Spurenstoffen untersucht. Hierzu wurde auf den Kläranlagen über einen Zeitraum von einem Jahr einmal je Monat 24-h-Mischproben gezogen und das Abwasser auf 86 Substanzen hin untersucht. 35 Substanzen wurden ebenfalls im Messprogramm zur „Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation“ untersucht.

Die folgenden Abbildungen zeigen einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der beiden Messprogramme. Dargestellt sind die jeweiligen mittleren Konzentrationen der einzelnen Substanzen. Dem Mittelwert aus dem „Spurestoffinventar“ liegen dabei bis zu 72 Messwerte von insgesamt sechs Kläranlagen zugrunde, während der Mittelwert der „Bestandsaufnahme“ auf den Messwerten von 34 Kläranlagen, die jeweils einmal beprobt wurden, basiert.

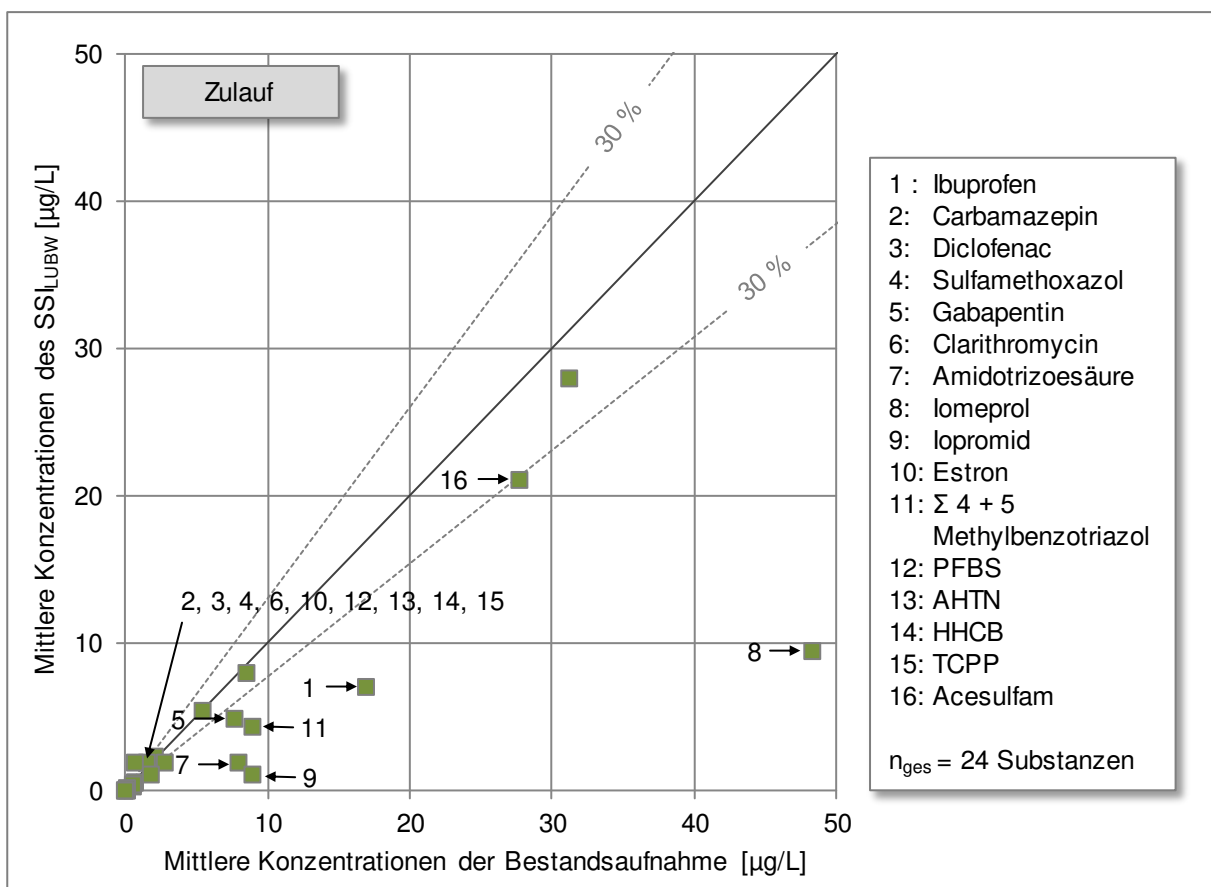


Abbildung 4-1: Zulaufkonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe im Vergleich mit dem „Spurestoffinventar“ der LUBW

Abbildung 4-1 beinhaltet die Gegenüberstellung von insgesamt 24 Mittelwerten im Kläranlagenzulauf. Daraus geht hervor, dass sich die Konzentration von 16 Substanzen aus unterschiedlichen Substanzklassen um mehr als 30 % voneinander unterscheidet. Dieses Phänomen ist konzentrationsunabhängig zu beobachten. Abweichungen von mehr als 50 % sind bei den Substanzen Ibuprofen, Clarithromycin, Amidotrizoesäure, lomeprol, Iopromid, Estron, Σ 4 + 5 Methylbenzotriazol und PFBS zu beobachten.

Meist sind die Zulaufkonzentrationen der „Bestandsaufnahme“ größer als jene des „Spurenstoffinventars“. Eine Ursache hierfür kann der Probennahmezeitraum und die generelle Vorgehensweise für die Probennahme der „Bestandsaufnahme“ sein. Während im Rahmen des Messprogramms für das „Spurenstoffinventar“ zwölf Proben, verteilt über ein Jahr genommen wurden, wurde bei der Messkampagne für die „Bestandsaufnahme“ eine Mehrzahl an Proben im überdurchschnittlich trockenen 4. Quartal des Jahres 2015 genommen. Zudem wurde darauf geachtet, dass die Probennahme nur an Trockenwettertagen erfolgte.

4.2 Ablaufsituation

Abbildung 4-2 zeigt die Gegenüberstellung der mittleren Substanzkonzentrationen von den Ablaufproben der beiden Messkampagnen. Anders als bei der Zulaufsituation zeigt sich hier keine Tendenz zu höheren Konzentrationen seitens eines Messprogramms. Insgesamt weichen auch hier die mittleren Konzentrationen von 19 Substanzen um mehr als 30 % voneinander ab.

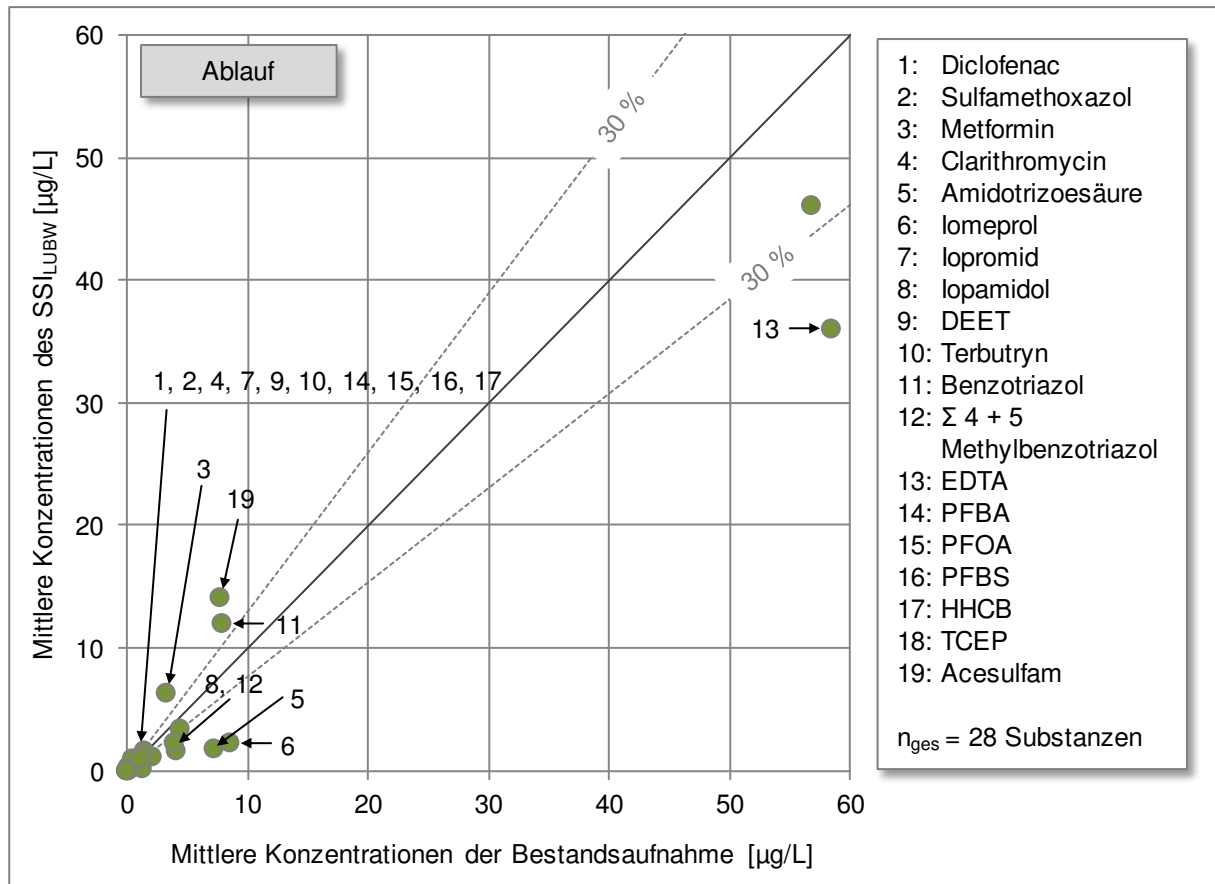


Abbildung 4-2: Ablaufkonzentrationen ausgewählter Spurenstoffe im Vergleich mit denen aus dem „Spurestoffinventar“ der LUBW

4.3 Frachten

Tabelle 4-1 gibt eine Übersicht über die spezifischen Emissionsfaktoren ausgewählter Spurenstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen, welche sich aus den Daten der beiden Messkampagnen ableiten lassen. Daraus geht hervor, dass die ermittelten spezifischen Emissionsfaktoren für eine Substanz im Zu- als auch im Ablauf jeweils die gleiche Größenordnung aufweisen. Die größten prozentualen Unterschiede sind im Zulauf bei den Substanzen Metoprolol und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin zu beobachten. Bei diesen beiden Substanzen beträgt der Emissionsfaktor des „Spurestoffinventars“ jeweils in etwa das 2,5-fache wie der, welcher sich aus den Daten der „Bestandsaufnahme“ ableiten lässt. Abweichungen zwischen den Emissionsfaktoren beider Untersuchungsvorhaben im Zulauf von weniger als 10 % sind bei den Substanzen Clarithromycin und der Summe von 4+5-Methylbenzotriazol gegeben.

Tabelle 4-1: Spezifische Emissionsfaktoren ausgewählter Spurenstoffe der Messprogramme im Vergleich

Substanz	Zulauf		Ablauf	
	Bestandsaufnahme	Spurenstoffinventar	Bestandsaufnahme	Spurenstoffinventar
	[mg/(E * a)]	[mg/(E * a)]	[mg/(E * a)]	[mg/(E * a)]
Ibuprofen	1.048 (n=34)	851	20 (n=6)	101
Metoprolol	130 (n=34)	301	93 (n=34)	189
Carbamazepin	44 (n=34)	65	44 (n=34)	63
Diclofenac	179 (n=34)	236	138 (n=34)	137
Sulfamethoxazol	45 (n=34)	61	32 (n=34)	34
Gabapentin	491 (n=34)	617	296 (n=34)	425
Metformin	11.907 (n=34)	23.785	220 (n=34)	458
Guanylharnstoff	616 (n=34)	984	3.776 (n=27)	5.731
Clarithromycin	30 (n=34)	31	15 (n=32)	24
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	100 (n=34)	229	85 (n=34)	166
Benzotriazol	1.797 (n=34)	2.271	503 (n=34)	1.108
Σ4+5-Methylbenzotriazol	535 (n=34)	566	226 (n=34)	328
Acesulfam	1.758 (n=34)	2.642	503 (n=34)	1.610

Eine ähnliche Situation ist bei den Emissionsfaktoren im Ablauf zu beobachten. Mit Ausnahme von Diclofenac resultieren bei allen Substanzen aus den Daten der „Bestandsaufnahme“ geringe Emissionsfaktoren als aus den Daten des „Spurenstoffinventars“. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in einer unterschiedlichen Bezugsgröße für die Berechnung der spezifischen Emissionsfaktoren begründet. Im Bericht zum „Spurenstoffinventar“ wird angegeben, dass zur Berechnung der mittleren Konzentration eines Spurenstoffs im Zu- oder Ablauf einer Kläranlage der spezifische Emissionsfaktor der Substanz mit der Anzahl an natürlichen Einwohnern (= Einwohnerzahl) im Einzugsgebiet der Kläranlage zu multiplizieren und das Ergebnis durch die Jahresabwassermenge zu dividieren ist. Demzufolge basieren die spezifischen Emissionsfaktoren des „Spurenstoffinventars“ auf den Einwohnerzahlen der Kläranlagen.

Der Ermittlung der spezifischen Emissionsfaktoren der „Bestandsaufnahme“ hingegen liegen die mittleren Belastungen der Kläranlagen, ausgedrückt als Einwohnerwert, zugrunde. Da der Einwohnerwert die Belastung einer Kläranlage durch die natürlichen Einwohner und des Gewerbes sowie der Industrie im Einzugsgebiet widerspiegelt, ergeben sich somit bei der Ermittlung über den Einwohnerwert spezifisch geringere Emissionsfaktoren als unter Ansatz der reinen Einwohnerzahl einer Kläranlage.

Aus beiden Messprogrammen resultieren im Zulauf für das Antidiabetikum Metformin die mit Abstand größten Emissionsfaktoren. Bei dieser Substanz weisen die beiden Emissionsfaktoren an beiden Probenahmestellen in etwa das gleiche Verhältnis zueinander auf. So beträgt der Emissionsfaktor der „Bestandsaufnahme“ im Zu- als auch im Ablauf in etwa der Hälfte des Faktors des „Spurenstoffinventars“. Für Carbamazepin ergeben sich zwar aus beiden Messprogrammen für den Zu- als auch den Ablauf unterschiedliche

Emissionsfaktoren, dennoch wird anhand dieser deutlich, dass Carbamazepin in den Kläranlagen nicht eliminiert wird.

4.4 Eliminationsleistung

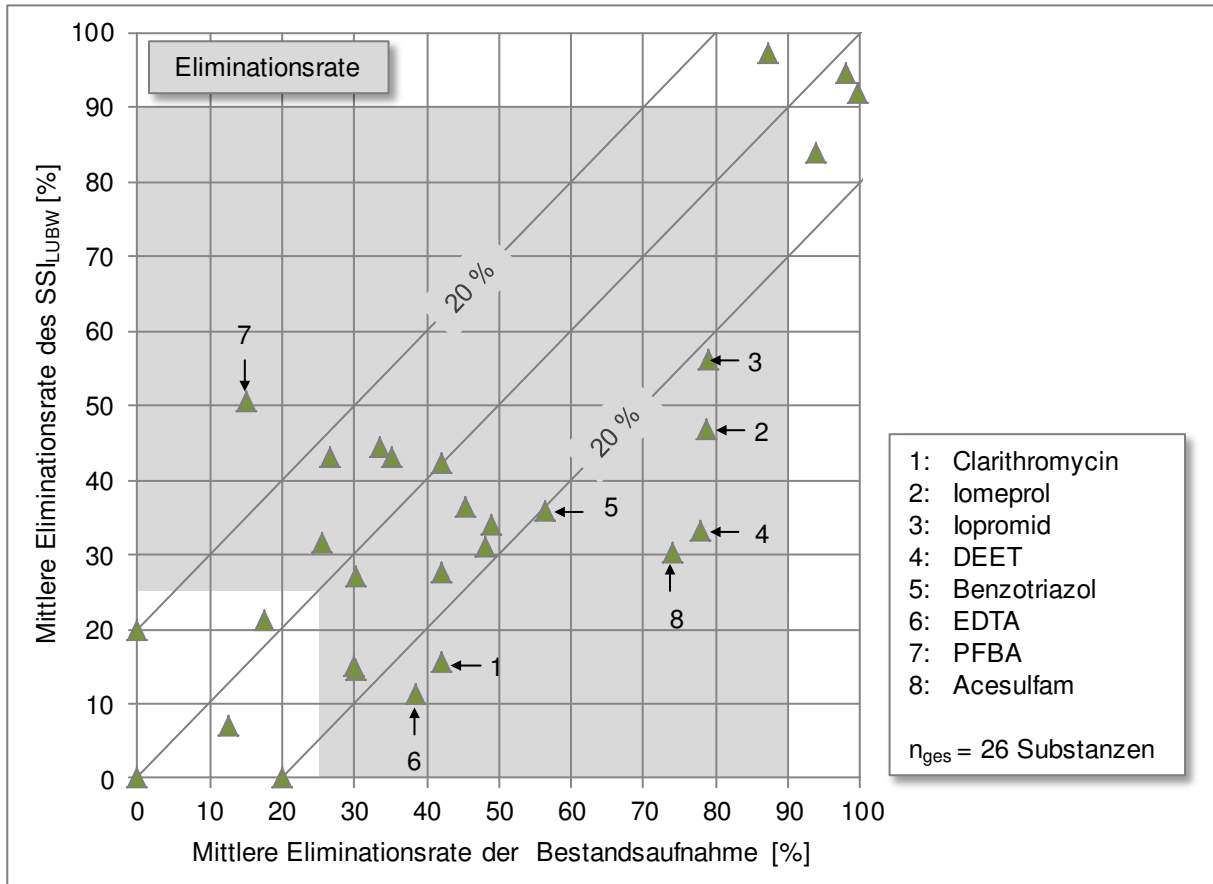


Abbildung 4-3: Mittlere Eliminationsrate ausgewählter Spurenstoffe der „Bestandsaufnahme“ im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem „Spurestoffinventar“ der LUBW

In Abbildung 4-3 sind die mittleren Eliminationsraten von einzelnen Stoffen aus den beiden Messprogrammen gegenübergestellt. Aus dem Vergleich geht hervor, dass für rund 70 % der Spurenstoffe die Abweichung zwischen den mittleren Eliminationsraten einer Substanz weniger als 20 % beträgt. Diese Aussage gilt vor allem für Substanzen, die besonders gut bzw. nahezu nicht eliminiert werden. Lediglich bei elf Substanzen ist eine größere Abweichung zu verzeichnen. Auffällig ist, dass die meisten dieser Substanzen während der Untersuchungen zur „Bestandsaufnahme“ deutlich besser in den Kläranlagen eliminiert wurden als zu den Zeiträumen der Probennahmen zum „Spurestoffinventar“. Ausnahme hiervon bildet die Substanz PFBA.

Insgesamt betrachtet ist, unter Berücksichtigung der Variabilität der Eliminationsraten einer Substanz (vgl. Kap. 3.3), jedoch eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Untersuchungsvorhabens zum „Spurestoffinventar der Fließgewässer“ gegeben.

5 Zusammenfassung

Für die Bestandsaufnahme wurden 40 Kläranlagen in Baden-Württemberg auf deren Spurenstoffsituation im Zu- sowie im Ablauf hin untersucht. Hierbei wurden 20 Kläranlagen der Größenklasse fünf beprobt. Das Abwasser wird in allen Kläranlagen mechanisch-biologisch behandelt. In zwei Anlagen wird das Abwasser zusätzlich in einem Filter gereinigt. Die biologische Reinigung erfolgt nahezu in allen Anlagen mit dem Belebungsverfahren, lediglich auf zwei Anlagen wird das Abwasser mittels Aufwuchskörpern gereinigt.

Der Untersuchungsumfang umfasste 50 Substanzen bestehend aus den Substanzen der Stoffliste_A der KomS-Handlungsempfehlungen, ergänzt um einige Substanzen der Beobachtungsliste der Europäischen Union. Die größte Anzahl an Substanzen, mit insgesamt 14 Einzelstoffen, weist dabei die Gruppe der Humanarzneimittel auf. In dieser sind Wirkstoffe aus Schmerzmitteln, Antibiotika, Psychopharmaka, Antidiabetika sowie beta-Blockern enthalten. Eine weitere große Gruppe bilden die Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe mit insgesamt zwölf Substanzen. Darüber hinaus wurden fünf Röntgenkontrastmittel, drei Estrogene, zwei synthetische Duftstoffe, ein Süßstoff, zwei Korrosionsschutzmittel, zwei Komplexbildner, vier perfluorierte Tenside, zwei Flammschutzmittel sowie drei weitere Industriechemikalien untersucht.

Wesentliche Einzelergebnisse des Untersuchungsvorhabens sind:

- **Vorkommen der Substanzen im Zulauf**

In den Zuläufen von über 90 % der Kläranlagen wurde mehr als die Hälfte der analysierten Substanzen quantifiziert. Den größten Anteil der dauerhaft vorkommenden Substanzen bildeten die Wirkstoffe von Humanarzneimitteln. So konnten 12 von 14 Humanarzneimittelwirkstoffen im Zulauf nahezu aller Kläranlagen nachgewiesen werden. Die beiden Korrosionsschutzmittel, die untersuchten Komplexbildner sowie der Süßstoff waren ebenfalls in allen Kläranlagenzuläufen nachweisbar. Für mehr als die Hälfte der Biozide und Pflanzenschutzmittel konnte in den Zuläufen keine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Zwei der Substanzen aus der Gruppe der perfluorierten Tenside waren im Zulauf von rund 40 % der Kläranlagen nachweisbar, die anderen beiden Vertreter waren lediglich im Zulauf von 20 % der Kläranlagen quantifizierbar. Für fünf Substanzen konnte in keinem Kläranlagenzulauf eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Die höchsten Konzentrationen im Zulauf der Kläranlagen wies das Antidiabetikum Metformin auf. Typischerweise war diese Substanz in den Kläranlagenzuläufen in einer Konzentration von 100 bis rund 250 µg/L vorhanden.

Zu den Substanzen mit den geringsten Konzentrationen im Zulauf zählten das Estrogen 17-beta-Estradiol, welches häufig in Konzentrationen von weniger als 25 ng/L auftrat, als auch die Substanzen der Gruppe der perfluorierten Tenside, die, sofern sie in den Proben quantifiziert werden konnten, ebenfalls meist in Konzentration von weniger als 20 ng/L nachzuweisen waren.

Bei deutlich mehr als der Hälfte der Substanzen, die in nahezu allen Kläranlagenzuläufen quantifiziert werden konnte, zeigte sich, dass die Konzentrationen der einzelnen Substanzen eine vergleichsweise geringe Variabilität aufweisen. So unterscheiden sich der 25 und 75 %-Quantilwert gerade mal um den Faktor 1,5 bis 3.

Auffallend ist, dass die Substanzen, welche typischerweise in vergleichsweise hohen Konzentrationen im Zulauf vorkamen ($> 1 \mu\text{g/L}$), im Zulauf aller Kläranlagen enthalten waren. Ausnahme hiervon bildeten die Röntgenkontrastmittel. So waren in jedem Kläranlagenzulauf jedoch mindestens zwei der fünf untersuchten Röntgenkontrastmittel in einer quantifizierbaren Konzentration enthalten. Von den Substanzen, welche in den Zulaufproben in einer Konzentration von durchschnittlich weniger als $0,1 \mu\text{g/L}$ vorlagen, konnte lediglich für die beiden Estrogene 17-beta-Estradiol und Estron in den Zuläufen aller Kläranlagen eine Konzentration bestimmt werden.

- **Vorkommen der Substanzen im Ablauf**

40 % der Substanzen wurden in den Abläufen nahezu aller Kläranlagen nachgewiesen. Bei der Hälfte dieser Substanzen handelt es sich um Wirkstoffe von Humanarzneimitteln. Die beiden Korrosionsschutzmittel Benzotriazol und die Summe von 4- und 5-Methylbenzotriazol sowie der synthetische Süßstoff Acesulfam waren ebenfalls in nahezu allen Kläranlagenabläufen in einer quantitativen Konzentration enthalten. Für 9 der 50 untersuchten Substanzen konnte in keinem der Kläranlagenabläufe eine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Bei zwei Drittel dieser Substanzen handelt es sich um Stoffe aus der Klasse der Biozide und Pflanzenschutzmittelwirkstoffe.

Die höchsten Konzentrationen wiesen die Substanzen Guanylharnstoff und EDTA auf. Für den Guanylharnstoff, welcher aus der Transformation des Antidiabetikums Metformin resultiert, wurden Konzentrationen von rund 20 bis $80 \mu\text{g/L}$ nachgewiesen. EDTA wurde in vergleichbaren Konzentrationen gefunden. Dies ist wiederum darauf zurückzuführen, dass diese Substanz in den Kläranlagenzuläufen in hohen Konzentrationen vorhanden war und im Reinigungsprozess zu weniger als 20 % eliminiert wird.

Rund 25 % der untersuchten Substanzen waren in den Kläranlagenabläufen typischerweise in Konzentrationen zwischen 1 und $4 \mu\text{g/L}$ enthalten, für die Substanzen Gabapentin und Benzotriazol war eine mittlere Konzentration von 5 bzw. $7 \mu\text{g/L}$ festzustellen. Knapp 30 % der in den Kläranlagenabläufen nachweisbaren Substanzen wies typischerweise Konzentrationen von rund $0,1$ bis etwa $1 \mu\text{g/L}$ auf. Fünf der sechs analysierten Antibiotika lagen in den Kläranlagenabläufen in derartigen Konzentrationen vor. Knapp 25 % der untersuchten Substanzen waren in den Kläranlagenabläufen typischerweise in Konzentrationen von weniger als $0,1 \mu\text{g/L}$ enthalten. Auffällig war, dass keine dieser Substanzen in allen Kläranlagenabläufen nachgewiesen werden konnte. Lediglich für Estron konnte in 95 % aller Kläranlagenabläufe eine Konzentration bestimmt werden.

- **Elimination der Substanzen in den Kläranlagen**

Lediglich die vier Substanzen Ibuprofen, Metformin, 17-beta-Estradiol und Estron wurden in den Kläranlagen im Mittel bereits zu mehr als 90 % aus dem Abwasser eliminiert, während der weitaus größte Teil der Substanzen lediglich mäßig bis hin zu gar nicht mit den heutigen, dem Stand der Technik entsprechenden Reinigungsverfahren aus dem Abwasser entfernt werden konnte. So wurden rund 40 % aller 50 untersuchten Substanzen zu durchschnittlich weniger als 25 % aus dem Abwasser eliminiert, für weitere 30 % der Substanzen betrug die mittlere Eliminationsrate weniger als 60 %. Etwa knapp 20 % der Substanzen wies im Mittel eine Eliminationsrate von 75 bis 90 % auf.

- **Vorkommen der Substanzen der EU-Beobachtungsliste in Kläranlagen**

Insgesamt wurden im Rahmen des Untersuchungsvorhabens 17 Substanzen der EU-Beobachtungsliste untersucht. Von diesen wurden die fünf Substanzen 17-alpha-Ethinylestradiol, Acetamiprid, Methiocarb, Oxadiazon und Triallat in keinem der Kläranlagenzuläufe quantitativ nachgewiesen. Die Industriechemikalien 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 2-Ethylhexy-4-methoxycinnamat sowie die Substanzen Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Clothianidin waren in weniger als 20 % aller Zuläufe in einer Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze enthalten. Das Antibiotikum Erythromycin A hingegen konnte in rund 75 % der Kläranlagenzuläufe quantifiziert werden, während für die Substanzen Diclofenac, Clarithromycin, Azithromycin, 17-beta-Estradiol und Estron in allen Kläranlagenzuläufen eine quantifizierbare Konzentration bestimmt werden konnte.

Für die Situation im Kläranlagenablauf zeigte sich, dass für die Substanzen 17-alpha-Ethinylestradiol, Acetamiprid, Clothianidin, Methiocarb, Oxadiazon, Thiamethoxam, Triallat, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol und 2-Ethylhexy-4-methoxycinnamat keine Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte. Quantitative Konzentrationen von Thiacloprid wurden in weniger als 10 % der Kläranlagenabläufe gefunden. Die Substanzen 17-beta-Estradiol sowie Imidacloprid waren in 20 bzw. 30 % der Kläranlagenabläufe quantitativ enthalten, während Erythromycin A im Ablauf von rund 80 % der Kläranlagen quantifiziert werden konnte. Die vier Substanzen Azithromycin, Clarithromycin, Diclofenac und Estron waren nahezu im Ablauf aller Kläranlagen in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze zu finden.

Insgesamt konnte von 5 der 50 untersuchten Substanzen in keiner der Kläranlagen sowohl im Zu- als auch im Ablauf eine quantitative Konzentration bestimmt werden. Bei allen diesen Substanzen handelt es sich um Stoffe von der EU-Beobachtungsliste. Vier von diesen Substanzen stellen Wirkstoffe von Bioziden und Pflanzenschutzmitteln dar.

- **Spezifische Emissionen**

Ein Vergleich der errechneten spezifischen Emissionsfaktoren der Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen mit denen aus dem Bericht des „Spurenstoffinventars der Fließgewässer“ hat ergeben, dass diese die gleiche Größenordnung aufweisen. Auffällig ist, dass nahezu alle Emissionsfaktoren des „Spurenstoffinventars“ größer sind als diejenigen, die sich aus den Daten der Bestandsaufnahme ableiten lassen. Als Grund hierfür werden die zur Berechnung der Emissionsfaktoren herangezogenen unterschiedlichen Bezugsgrößen angesehen.

Abschließend bleibt anzumerken, dass die jedoch insgesamt gute Übereinstimmung der im Rahmen dieses Untersuchungsvorhabens zur „Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen“ erlangten Ergebnisse mit denen des „Spurenstoffinventars der Gewässer“, sowohl für die Einzelkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Kläranlagen als auch für die sich daraus ergebenden Eliminationsraten, nochmals die Plausibilität der Messwerte belegen und somit die Daten als Grundlage für weitere Auswertungen bzw. Modellrechnungen als auch zur Verdeutlichung des Handlungsbedarfs herangezogen werden können.

Literaturverzeichnis

KomS, 2014. [http://www.koms-bw.de/pulsepro/data/img/uploads/Handlungsempfehlung_final\(1\).pdf](http://www.koms-bw.de/pulsepro/data/img/uploads/Handlungsempfehlung_final(1).pdf). Handlungsempfehlung. Oktober / 2014

LUBW, 2014. http://www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/spurenstoffinventar_2012_2013.pdf?command=downloadContent&filename=spurenstoffinventar_2012_2013.pdf. Bericht August / 2014

EU, 2015. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=DE>. Amtsblatt der europäischen Union März / 2015

KomS, 2016. Ergebnisprotokoll der Sitzung am 26.07.2016 des Arbeitskreises Spurenstoffe des KomS. Protokoll Juli / 2016

**Der zweite Teil des Berichts ist nicht
Bestandteil dieser Veröffentlichung.**