

Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagenzuläufen in Baden-Württemberg

Die Ergebnisse zweier Vorhaben erlauben eine Aussage zum flächendeckenden sowie dauerhaften Vorkommen von Spurenstoffen in den Zuläufen von Kläranlagen in Baden-Württemberg. Anhand von Frachtbetrachtungen lässt sich für die flächendeckend vorkommenden Spurenstoffe eine Art „Grundbelastung“ ausmachen. Liegt die Belastung einer Kläranlage darüber, deutet dies auf zusätzliche Einzeleinleiter hin.

Annette Rößler, Walter Rau und Steffen Metzger

Als ein bedeutender Eintragspfad für viele Spurenstoffe in die Gewässer werden kommunale Kläranlagen angesehen [1, 2]. Diese sind aufgrund der geschichtlichen Entwicklung der Abwasserreinigung technisch primär für den Rückhalt von Feststoffen, den biologischen Abbau von organischen Stoffen sowie die Elimination von Nährstoffen ausgelegt. Der überwiegende Anteil an Spurenstoffen wird jedoch mit den heutigen Reinigungsverfahren, auch wenn sie dem Stand der Technik entsprechen, nur in geringem Umfang oder gar nicht eliminiert [3]. Um diese Substanzen gezielt aus dem Abwasser zu entfernen, bedarf es daher einer zusätzlichen Reinigungsstufe. Als geeignet und technisch umsetzbar haben sich bislang Verfahren mit Einsatz von granulierter oder pulverförmiger Aktivkohle als auch die Ozonung erwiesen [4, 5]. Während in der Schweiz die Einführung von Maßnahmen zur Elimination von Spurenstoffen auf Kläranlagen als sogenannte „end of pipe“-Lösung mittlerweile gesetzlich beschlossen ist [6], wird diese Option in Deutschland bislang nur als zweitrangiger Lösungsansatz betrachtet. Gemäß den im Zeitraum 2016/17 im Rahmen eines Stakeholder-Dialogs erarbeiteten Empfehlungen zur Spurenstoffstrategie des

Bundes sind zunächst quellen- sowie anwendungsorientierte Maßnahmen zu ergreifen, um den Eintrag dieser Substanzen in die Gewässer zu vermeiden bzw. zu reduzieren [7].

Um Erkenntnisse zum Vorliegen einzelner Spurenstoffe im Abwasser zu erlangen, 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 von Kläranlagen beauftragt. Hierbei wurde der Zu- und Ablauf von 40 Kläranlagen unterschiedlicher Größenordnung auf das Vorliegen von 50 Einzelsubstanzen untersucht. Es sollte u. a. geprüft werden, welche der Substanzen im Rohabwasser nahezu aller Kläranlagen in quantifizierbaren Konzentrationen enthalten sind und somit ein flächendeckendes Konsumverhalten widerspiegeln. Darüber hinaus galt es anhand der Ergebnisse aber auch abzuleiten, in welchen Konzentrationen die Substanzen typischerweise im Abwasser vorliegen, um somit überdurchschnittlich belastete Kläranlagen zu identifizieren.

Zusätzlich zu den Ergebnissen der Bestandsaufnahme liegen dem KomS aus den in Baden-Württemberg vor der Erweiterung einer Kläranlage um ein Verfahren zur gezielten Spurenstoffentnahme durchgeführten Vergleichsmessungen weitere Spurenstoffmessdaten von insgesamt 10 Anlagen vor. Neben der Erfassung der Spurenstoffbelastung einer Kläranlage dienen diese Messungen primär als Vergleichsmaßstab, um nach Inbetriebnahme der neuen Verfahrenstechnik die Verbesserung der Reinigungsleistung bezüglich der Spurenstoffelimination nachzuweisen.

/ Kompakt /

- Zur Verringerung der Gewässerbelastung mit flächendeckend vorkommenden Spurenstoffen werden allein quellen- und anwendungsorientierte Maßnahmen nicht ausreichend sein. Die Realisierung von „end of pipe“-Lösungen sollte daher als ein weiterer Baustein verstanden werden.
- Informationen über ein flächendeckendes und dauerhaftes Vorkommen von Spurenstoffen in den Zuläufen von Kläranlagen, eine „Grundbelastung“, sind vorhanden.
- Liegt für eine Kläranlage eine höhere spezifische Fracht als die „Grundbelastung“ vor, so deutet dies auf Einzeleinleiter hin, was weitere Schritte für dessen Identifizierung und Minderungsmaßnahmen ermöglicht.

Vorgehensweise

Probenahme

Die Vorgehensweise bei der Durchführung der Beprobungen orientiert sich an den in den KomS-Handlungsempfehlungen [8] getroffenen Vorgaben. Sowohl für die Probenahmen im Rahmen der Bestandsaufnahme als auch für diejenigen im Rahmen der Vergleichsmessungen wurden die auf den Kläranlagen bereits vorhandenen Probenehmer verwendet. Die Beprobung des Kläranlagenzulaufs erfolgte an jeweils unterschiedlichen Stellen: In den

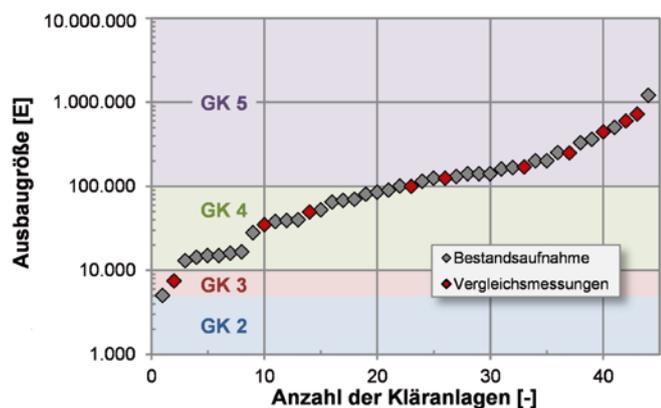


Bild 1: Ausbaugröße der untersuchten Kläranlagen.

meisten Fällen wird die Zulaufprobe entweder zwischen der Rechenanlage und dem Sand- und Fetttfang oder vor der Vorklärung gezogen. Die Probenahme noch vor der Rechenanlage oder erst nach der Vorklärung stellt eher eine Ausnahme dar.

Die Beprobungen erfolgten, vorrangig bei Trockenwetterbedingungen, volumenproportional über eine Zeitdauer von jeweils 72 Stunden, wobei die Wochentage Sonntag und Montag bei der Auswahl der Beprobungstage ausgeschlossen wurden. Im Rahmen der Bestandsaufnahme erlaubten die vorhandenen Probenehmer auf sechs der 40 Kläranlagen allerdings nur eine zeitproportionale Probenahme. Aus Gründen der fehlenden Vergleichbarkeit der Daten werden diese Anlagen im Nachfolgenden nicht weiter berücksichtigt. In die Auswertungen gehen somit die Daten von 34 Kläranlagen aus der Bestandsaufnahme und die Daten der 10 Kläranlagen, die im Rahmen der Vergleichsmessungen untersucht wurden, ein. Es handelt sich hierbei ausschließlich um kommunale Anlagen, die überwiegend den Größenklassen (GK) 4 und 5 zuzuordnen sind (**Bild 1**). Lediglich zwei Anlagen haben eine Ausbaugröße von weniger als 10.000 E.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Untersuchungsvorhaben besteht in der Häufigkeit der Beprobung je Kläranlage: Während im Rahmen der Bestandsaufnahme jede Kläranlage nur ein einziges Mal beprobt wurde, wurden im Rahmen der Vergleichsmessungen je Anlage insgesamt drei Beprobungen durchgeführt. Die Daten der Bestandsaufnahme erlauben somit eine Aussage zum flächendeckenden Vorkommen der untersuchten Spurenstoffe in den Zuläufen von Kläranlagen, wohingegen die Daten der Vergleichsmessungen zusätzlich eine Aussage zur Dauerhaftigkeit des Vorliegens einer Substanz und zu den entsprechenden Unterschieden in der „Belastung“ je Kläranlage mit dieser Substanz erlauben.

Spurenstoffmessungen

Im Rahmen der Bestandsaufnahme wurden die Abwasserproben auf die in **Tabelle 1** angegebenen 50 Substanzen untersucht. Als Basis für die Substanzauswahl wurde die Spurenstoffliste A der KomS-Handlungsempfehlungen [8] herangezogen. Ergänzt wurde diese Liste, welche mit Diclofenac, 17- β -Estradiol, Estron und 17- α -Ethinylestradiol bereits vier Substanzen der „EU-Watchlist“ umfasst, u. a. um die restlichen 13 Substanzen der „EU-Watchlist“ [9]. Mit der Aufnahme dieser Substanzen in das Messprogramm

sollte überprüft werden, inwieweit und wenn ja, in welchen Konzentrationen diese Spurenstoffe überhaupt in den Zu- bzw. Abläufen von Kläranlagen vorliegen und somit über diese in die Gewässer eingetragen werden.

Rund die Hälfte der analysierten Spurenstoffe kann entweder der Substanzklasse der Arzneimittelrückstände oder den Pestiziden zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden die Proben aber auch auf Röntgenkontrastmittel, Süßstoffe oder Industriechemikalien unterschiedlicher Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel Korrosions- und Flammenschutzmittel oder synthetische Duftstoffe, untersucht.

Im Rahmen der Vergleichsmessungen umfasste die Substanzauswahl in allen Fällen mindestens die Spurenstoffliste A [8].

Die Analyse erfolgte aus dem Filtrat der Proben (Membranfiltration: Cellulose-Nitrat-Filter, Porengröße 0,45 μ m).

Ergebnisse

Vorkommen

Wie aus **Tabelle 1** ersichtlich wird, konnten im Rahmen der Bestandsaufnahme 23 der analysierten 50 Substanzen nahezu in allen Kläranlagenzuläufen, d. h. auf mehr als 90 % der Anlagen, oberhalb ihrer jeweiligen Bestimmungsgrenze (BG) nachgewiesen werden. 19 dieser Substanzen wurden sogar auf allen Kläranlagen in quantifizierbaren Konzentrationen im Rohabwasser bestimmt. Bei rund der Hälfte der demnach flächendeckend vorkommenden Spurenstoffe handelt es sich um Arzneimittelwirkstoffe bzw. deren Rückstände. Des Weiteren sind aber beispielsweise auch die analysierten Komplexbildner, das Korrosionsschutzmittel Benzotriazol, der Süßstoff Acesulfam sowie das Flammenschutzmittel TCPP flächendeckend im Rohabwasser enthalten.

Bei der Gruppe der Arzneimittelrückstände fällt auf, dass es sich bei denjenigen Substanzen, die nicht flächendeckend, d. h. nicht auf allen 34 Kläranlagen, in den Zuläufen nachgewiesen werden konnten ausschließlich um Antibiotika bzw. deren Abbauprodukte handelt. Ein nicht flächendeckendes Vorkommen dieser Substanzen legt somit die Vermutung nahe, dass sie auch nicht dauerhaft nachgewiesen werden können. Dies bestätigen die Ergebnisse der Vergleichsmessungen: Die Antibiotika Clarithromycin, Azithromycin und Erythromycin A waren aus der Gruppe der Arzneimittelrückstände die einzigen Vertreter, die nicht auf allen der auswertbaren Kläranlagen dauerhaft, d. h. bei allen drei durchgeführten Beprobungen, in den Zuläufen oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. Während Clarithromycin und Azithromycin aber mindestens ein Mal pro Kläranlage im Rohabwasser vorlag, konnte Erythromycin A auf zwei Anlagen gar nicht und auf einer Anlage nur bei zwei der drei Beprobungen nachgewiesen werden. Lediglich auf zwei Anlagen lag Erythromycin A dauerhaft vor (**Tabelle 2**). Dehydrato-Erythromycin A wurde im Rahmen der Vergleichsmessungen nur auf einer Kläranlage bei allen drei Beprobungen analysiert, weshalb für diesen Metaboliten keine Aussage zum dauerhaften Vorkommen getroffen werden kann.

Bei den Röntgenkontrastmitteln wurde im Rahmen der Bestandsaufnahme lediglich Iomeprol flächendeckend in den Kläranlagenzuläufen nachgewiesen. Für die übrigen vier Vertreter dieser Substanzgruppe war eine quantitative Bestimmung deren

Tabelle 1: Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der im Rahmen der Bestandsaufnahme untersuchten Substanzen. (Quelle: KomS BW)

Gruppe	Substanz	BG [µg/L]	Zulaufsituation							
			Häufigkeit				Konzentration			
			n > BG				min	Median	[µg/L]	
			[%]						Mittel	max
< 25	25-75	> 75-90	> 90							
Arzneimittel- rückstände	Ibuprofen	0,025				100	3,4	16	17	36
	Metoprolol	0,025				100	0,40	2,1	2,0	3,8
	Carbamazepin	0,025				100	0,18	0,65	0,68	2,1
	10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,025				100	0,45	1,3	1,5	6,0
	Diclofenac*	0,025				100	1,5	2,8	2,8	5,4
	Gabapentin	0,050				100	2,4	7,3	7,6	14
	Metformin	0,10				100	35	150	183	470
	Guanylharnstoff	0,50				100	0,69	7,5	8,5	23
	Sulfamethoxazol	0,025				100	0,15	0,61	0,69	3,2
	Clarithromycin*	0,050				100	0,092	0,43	0,49	3,5
	Ciprofloxacin	0,20				97	0,28	1,5	1,7	3,6
	Azithromycin*	0,10				94	0,10	0,44	0,54	1,6
	Erythromycin A*	0,10		74			0,11	0,19	0,24	0,89
Dehydrato-Erythromycin A	0,10		26			0,10	0,13	0,15	0,28	
Röntgenkontrast- mittel	Iomeprol	0,10				100	0,95	32	48	360
	Amidotriozoesäure	0,10			88		0,11	3,5	7,9	31
	Iopromid	0,10			88		0,10	3,0	8,9	46
	Iohexol	0,10			76		0,13	1,7	5,8	51
	Iopamidol	0,10			76		0,17	1,8	5,5	29
Estrogene	17-beta-Estradiol*	0,0010				100	0,0050	0,020	0,020	0,045
	Estron*	0,0010				100	0,028	0,051	0,059	0,11
	17-alpha-Ethinylestradiol*	0,0010	0							
synth. Süßstoffe	Acesulfam	0,10				100	1,9	24	28	150
Pestizide	DEET	0,10			85		0,10	0,37	0,47	1,8
	Terbutryn	0,025		71			0,026	0,060	0,19	2,0
	Carbendazim	0,025		62			0,030	0,059	0,075	0,36
	Mecoprop	0,025		32			0,030	0,047	0,072	0,22
	Imidacloprid*	0,010	18				0,010	0,020	0,029	0,096
	Thiamethoxam*	0,010	18				0,017	0,024	0,028	0,048
	Thiacloprid*	0,010	6				0,018	0,12	0,12	0,23
	Clothianidin*	0,010	3				0,011	0,011	0,011	0,011
	Methiocarb*	0,10	0							
	Acetamiprid*	0,010	0							
Oxadiazon*	0,10	0								
Triallat*	0,10	0								
Korrosionsschutz- mittel	Benzotriazol	0,10				100	6,5	16	31	400
	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,10				97	1,2	5,7	9,2	35
Komplexbildner	EDTA	5,0				100	16	55	78	280
	NTA	5,0				100	11	63	67	200
weitere Chemikalien	Melamin	0,025				100	0,98	2,8	5,0	35
	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol*	0,50	12				0,52	0,58	0,64	0,86
	2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat*	0,20	9				0,20	0,24	0,31	0,49
PFT	PFOA	0,010		41			0,010	0,020	0,025	0,061
	PFOS	0,010		35			0,014	0,020	0,067	0,55
	PFBS	0,010	21				0,011	0,028	0,099	0,38
	PFBA	0,010	15				0,012	0,015	0,024	0,064
synth. Duftstoffe	HHCB	0,050				97	0,22	0,55	0,60	2,6
	AHTN	0,050		41			0,050	0,060	0,10	0,47
Flammschutzmittel	TCPP	0,25				100	0,48	0,91	1,7	15
	TCEP	0,25		35			0,26	0,35	0,39	0,78

*Substanzen der „EU-Watchlist“

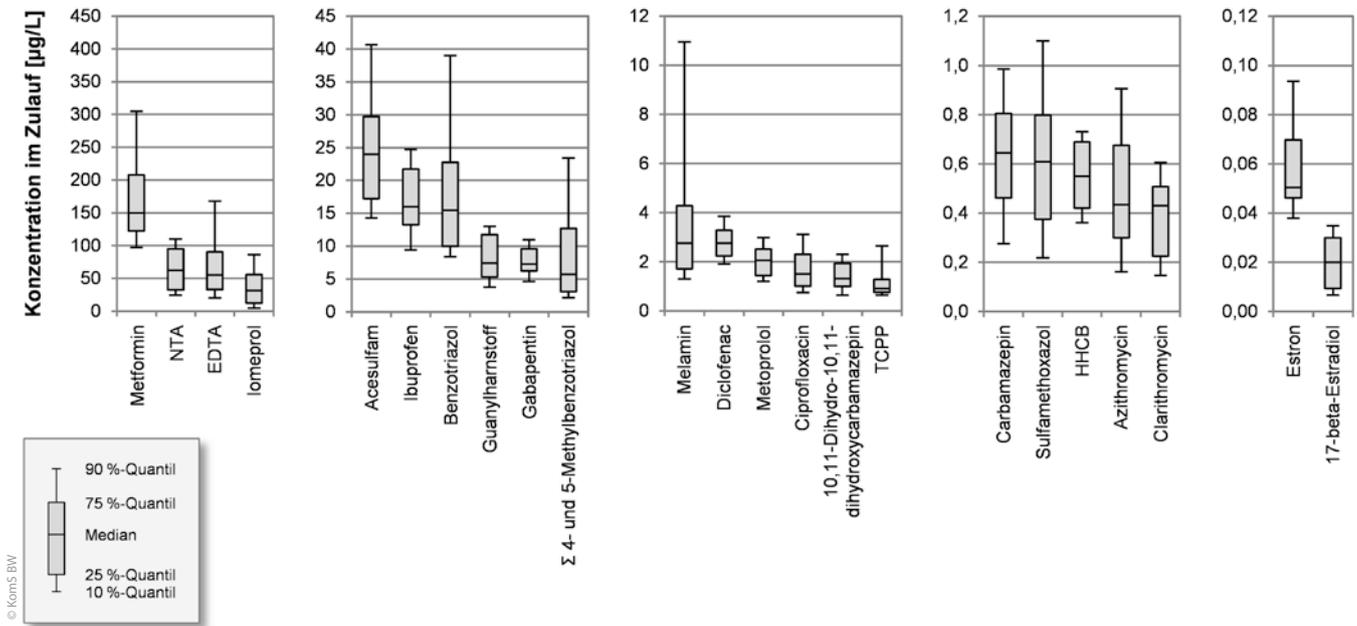


Bild 2: Konzentrationen derjenigen Substanzen, die in den Zulaufen von mehr als 90% der untersuchten Kläranlagen quantifiziert werden konnten. (10%- und 25%-Quantil, Median, 75%- und 90%-Quantil)

Zulaufkonzentration nur in rund 90 bzw. 75 % der Fälle möglich. Auch wenn Amidotrizoesäure, Iopromid, Iohexol und Iopamidol somit nicht flächendeckend vorliegen, können sie dennoch auf einzelnen Kläranlagen dauerhaft im Rohabwasser vorhanden sein, wie die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zeigen (Tabelle 2): Bei allen der zehn untersuchten Kläranlagen wurde mindestens eines dieser vier Röntgenkontrastmittel dauerhaft im Zulauf nachgewiesen. Zudem zeigt sich aber auch, dass bei größeren Kläranlagen die Anzahl der ständig vorliegenden Röntgenkontrastmittel höher ist als bei kleineren Kläranlagen. Bei Ausbaugrößen von über 250.000 E lagen im Allgemeinen alle fünf Röntgenkontrastmittel in Konzentrationen von über 0,10 µg/L im Kläranlagenzulauf vor, bei Anlagen mit kleinerer Ausbaugröße mindestens zwei, meist jedoch drei der

fünf Röntgenkontrastmittel. In dieser Aussage ist berücksichtigt, dass Iomeprol nicht nur flächendeckend, sondern auch dauerhaft im Kläranlagenzulauf nachgewiesen wird.

Für die 12 analysierten Pestizide wurde im Rahmen der Bestandsaufnahme zwar kein flächendeckendes Vorkommen festgestellt, dennoch zeigt die Zahl der positiven Befunde, dass DEET, Terbutryn und Carbendazim mit die relevantesten Vertreter zu sein scheinen, wenn es um die Belastung von Abwasser mit Pestiziden bei Trockenwetter geht. Alle drei Substanzen wurden auf immerhin mindestens 60 % der untersuchten Kläranlagen in Konzentrationen oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachgewiesen. Zudem liegen insbesondere DEET und Terbutryn vergleichsweise häufig dauerhaft im Rohabwasser vor, wie die Aus-

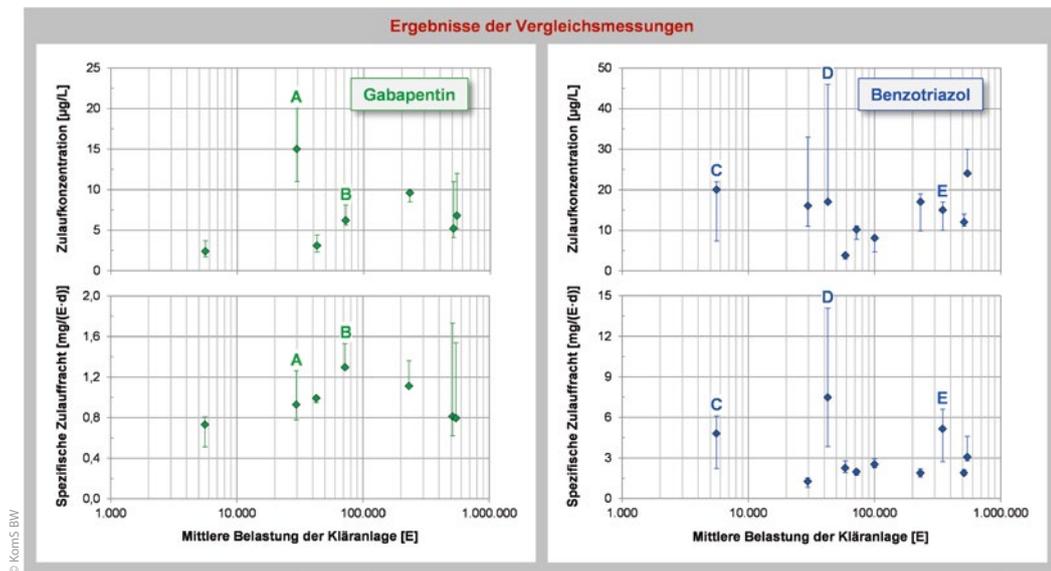


Bild 3: Vergleich von Zulaufkonzentration und spezifischer Zulauffracht am Beispiel von Gabapentin und Benzotriazol (Minimum, Median, Maximum).

Tabelle 2: Auswertungen zur Dauerhaftigkeit des Vorkommens für diejenigen Substanzen, die im Rahmen der Bestandsaufnahme auf weniger als 90 % der Anlagen in quantifizierbaren Konzentrationen im Kläranlagenzulauf nachgewiesen werden konnten. (Quelle: KomS BW)

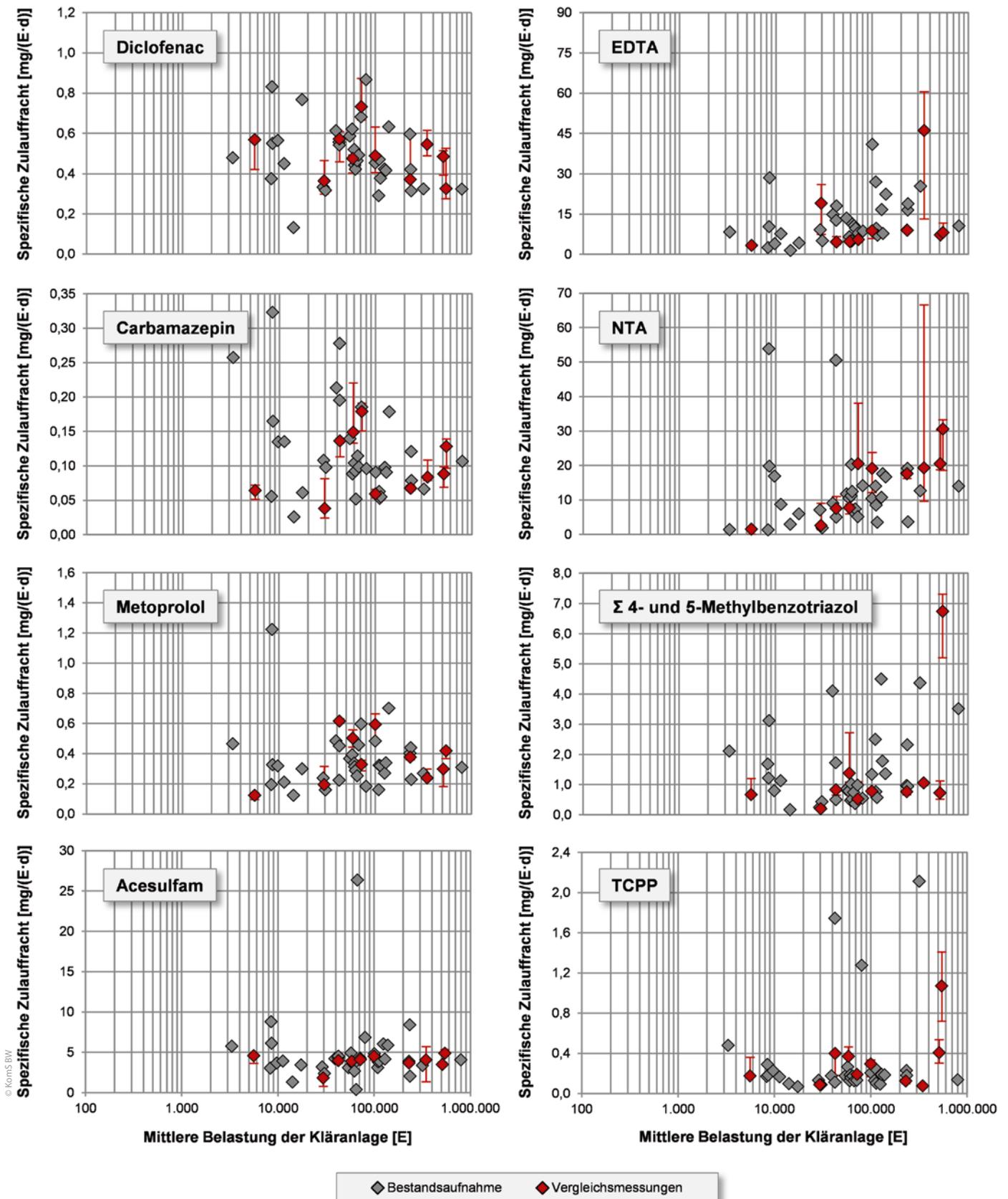
Ergebnisse der Vergleichsmessungen												
Gruppe	Substanz	BG [µg/L]	Ausbaugröße der Kläranlage									
			7.500 E	35.000 E	49.500 E	100.000 E	125.000 E	170.213 E	250.000 E	445.000 E	600.000 E	725.000 E
Arzneimittel-rückstände	Erythromycin A*	0,10										
	Dehydrato-Erythromycin A	0,10										
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	0,10										
	Iopromid	0,10										
	Iohexol	0,10										
Estrogene	Iopamidol	0,10										
	17-alpha-Ethinylestradiol*	0,0010										
Pestizide	DEET	0,10										
	Terbutryn	0,025										
	Carbendazim	0,025										
	Mecoprop	0,025										
	Imidacloprid*	0,010										
	Thiamethoxam*	0,010										
	Thiacloprid*	0,010										
	Clothianidin*	0,010										
	Methiocarb*	0,10										
	Acetamiprid*	0,010										
	Oxadiazon*	0,10										
	Triallat*	0,10										
weitere Chemikalien	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol*	0,50										
	2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat*	0,20										
PFT	PFOA	0,010										
	PFOS	0,010										
	PFBS	0,010										
	PFBA	0,010										
synth. Duftstoffe	AHTN	0,050										
Flammschutzmittel	TCEP	0,25										
*Substanzen der „EU-Watchlist“												
Häufigkeit des Vorkommens oberhalb der BG bei 3 Beprobungen			0 von 3	1 von 3	2 von 3	3 von 3	Auswertung nicht möglich					

wertungen der Vergleichsmessungen zeigen. Auf sieben Kläranlagen wurden beide Pestizide bei allen drei Beprobungen quantitativ nachgewiesen.

Vergleicht man für die PFT-Verbindungen die Ergebnisse der Bestandsaufnahme mit denjenigen der Vergleichsmessungen, so zeigt sich für diese Substanzen zwar kein flächendeckendes Vorliegen, in einzelnen Anlagen kommen sie jedoch durchaus dauerhaft vor. Beispielsweise wurde PFOS im Rahmen der Bestandsaufnahme zwar lediglich auf rund einem Drittel aller Kläranlagen nachgewiesen, im Rahmen der Vergleichsmessungen lagen die Konzentrationen für PFOS dennoch auf mehreren Anlagen im Zulauf dauerhaft über der Bestimmungsgrenze. Darüber hinaus kann anhand der Ergebnisse beider Untersuchungsvorhaben festgestellt werden, dass PFOA und PFOS häufiger sowie dauerhafter im Rohabwasser vorliegen als PFBS und PFBA.

Nicht zuletzt zeigen die Messungen, dass fünf der 17 Substanzen der „EU-Watch-List“ flächendeckend bzw. nahezu flächendeckend

in den Kläranlagenzuläufen oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnten. Es handelt sich hierbei um Diclofenac, Clarithromycin, Azithromycin, 17-beta-Estradiol und Estron. Des Weiteren wurde Erythromycin A mit einer Häufigkeit von über 70 % im Rohabwasser nachgewiesen. Mit Ausnahme der beiden Estrogene werden diese Substanzen bei der konventionellen Abwasserreinigung nicht oder nur in einem geringen Umfang entfernt [4, 10], so dass sie letztlich zu einem großen Anteil auch tatsächlich in die Gewässer emittiert werden. Für die übrigen 11 Substanzen der „EU-Watch-List“ scheinen Kläranlagen keinen relevanten Eintragspfad in die Gewässer darzustellen, da die Substanzen bereits in den Zuläufen nicht oder nur vereinzelt oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze vorlagen. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass die hier angewandten Bestimmungsgrenzen, aufgrund der Matrixeffekte bei der Analyse von Rohabwässern, vereinzelt höher lagen als in der „EU-Watch-List“ [9] gefordert.



© Koms BW

Bild 4: Spezifische Zulaufmengen verschiedener Spurenstoffe in Abhängigkeit der mittleren Belastung der Kläranlagen (Ergebnisse der Vergleichsmessungen: Minimum, Median, Maximum).

Tabelle 3: Vergleich der spezifischen Zulauffrachten mit Angaben aus dem Spurenstoffinventar der LUBW [10, Angaben modifiziert]. (Quelle: KomS BW)

	Spezifische Zulauffracht [mg/(E-d)]	
	Bestandsaufnahme + Vergleichsmessungen	Spurenstoffinventar der LUBW
Bezugsgröße	Einwohnerwert	Einwohnerzahl
Zeitraum der Messungen	2014 – 2016	2012/13
Anzahl der Werte	44	≤ 72
Angegebener Wert	Median	Mittelwert
Sulfamethoxazol	0,10	0,17
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,21	0,63
Metoprolol	0,32	0,82
Diclofenac	0,48	0,65
Gabapentin	1,2	1,7
Guanylharnstoff	1,2	2,7
Ibuprofen	2,5	2,3
Metformin	24	65
Acesulfam	3,9	7,2
Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,94	1,6
Benzotriazol	2,6	6,2

Zulaufkonzentrationen

Bild 2 zeigt eine statistische Auswertung der Zulaufkonzentrationen für diejenigen Substanzen, die im Rahmen der Bestandsaufnahme auf mindestens 90 % der untersuchten Kläranlagen in den Zuläufen quantifiziert werden konnten. Die Darstellung erfolgt hierbei in Anlehnung an den Boxplot, wobei allerdings anstatt der Minimal- und Maximalwerte die 10 %- und 90 %-Quantilwerte abgebildet sind, wodurch die Zulaufkonzentrationen von 80 % aller Kläranlagen wiedergegeben sind. Die Minimal- und Maximalwerte können bei Bedarf Tabelle 1 entnommen werden.

Für das Antidiabetikum Metformin wurden mit Werten zwischen 100 und 300 µg/L die höchsten Zulaufkonzentrationen festgestellt. Des Weiteren liegen aber auch die beiden Komplexbildner NTA und EDTA sowie das Röntgenkontrastmittel Iomeprol in vergleichsweise hohen Konzentrationen in den Kläranlagenzuläufen vor. Zu den Substanzen mit den geringsten Konzentrationen im Zulauf zählen hingegen die beiden Estrogene Estron und 17-beta-Estradiol mit Werten von weniger als 0,10 µg/L.

Wird das Verhältnis zwischen dem 90 %- und dem 10 %-Quantil betrachtet, so lassen sich zum Teil deutliche Unterschiede zwischen den Substanzen bzw. den Substanzgruppen erkennen. Innerhalb der Gruppe der Arzneimittelrückstände liegen die Verhältniswerte für die Antibiotika, d. h. für Ciprofloxacin, Sulfamethoxazol, Azithromycin und Clarithromycin, zwischen 4,1 und 5,6, wohingegen für die restlichen Substanzen dieser Gruppe Verhältnisse zwischen 2,0 und 3,6 gegeben sind. Der Konzentrationsbereich, in dem die einzelnen Substanzen typischerweise in den Kläranlagenzuläufen zu finden sind, ist für die Antibiotika somit deutlich größer wie für die übrigen Arzneimittelrückstände. Beispielsweise

liegt die Zulaufkonzentration für Diclofenac üblicherweise zwischen 1,9 und 3,8 µg/L, diejenige für Sulfamethoxazol hingegen zwischen 0,2 und 1,1 µg/L. Auch wenn anhand einer Konzentrationsangabe keine Aussage zur tatsächlichen Belastung getroffen werden kann, deuten diese Ergebnisse dennoch darauf hin, dass Antibiotika nicht so konstant ins Abwasser eingetragen werden wie beispielsweise Wirkstoffe, die jeden Tag und von vergleichsweise vielen Menschen eingenommen werden. Dass saisonale Unterschiede in den Verordnungszahlen von Antibiotika gegeben sind, ist bekannt [11]. Ob diese allerdings auch die hier festgestellten Unterschiede in den Konzentrationsbereichen bedingen, lässt sich anhand der vorgenommenen Auswertungen nicht beantworten.

Anhand der Untersuchungsergebnisse der Bestandsaufnahme lassen sich zudem große Streubreiten in den nachgewiesenen Zulaufkonzentrationen für das Röntgenkontrastmittel Iomeprol und die Industriechemikalien EDTA, Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol sowie Melamin ausmachen. Das Verhältnis zwischen dem 90 %- und dem 10 %-Quantil liegt für diese Substanzen zwischen 8,3 und 18,7.

Zulauffrachten

Um Besonderheiten in der Belastung einer Kläranlage mit einzelnen Spurenstoffen erkennen zu können, genügt nicht allein die Gegenüberstellung von Zulaufkonzentrationen unterschiedlicher Kläranlagen. Vielmehr sind auch die absolut zufließenden Mengen einer Substanz zu berücksichtigen, da nur so die Beeinflussung der Konzentration durch die während der jeweiligen Probenahme vorliegende Abwassermenge ausgeschlossen werden kann. **Bild 3** verdeutlicht dies am Beispiel des Antiepileptikums Gabapentin sowie des Korrosionsschutzmittels Benzotriazol. Dargestellt sind die

Ergebnisse der Vergleichsmessungen, wobei neben den Zulaufkonzentrationen auch die spezifischen Zulauffrachten je Einwohner und Tag abgebildet sind. Für die Berechnung der einwohnerspezifischen Frachten wurde jeweils die gemessene Konzentration, die mittlere Belastung der Kläranlage (= mittlerer Einwohnerwert der den Untersuchungen vorausgegangenen drei Jahre, ermittelt über den CSB) sowie die während des Zeitraums der Probennahme vorgelegene Abwassermenge herangezogen. Würde man die Zulaufbelastung der einzelnen Anlagen allein anhand ihrer Konzentrationen bewerten, so ergäbe sich, gegenüber den anderen Kläranlagen, für Anlage A eine überdurchschnittliche Belastung mit Gabapentin. Betrachtet man im Gegensatz dazu die einwohnerspezifischen Frachten, so ist die Belastung der Kläranlage A mit im Median 0,93 mg/(E·d) nur als durchschnittlich einzustufen. Demgegenüber scheint die Belastung der Kläranlage B, bezogen auf die Konzentrationen, zunächst als durchschnittlich. Die Frachtbetrachtung hingegen zeigt, dass dieser Kläranlage mit im Median 1,3 mg/(E·d) tendenziell mehr Gabapentin zufließt als den übrigen Anlagen. In entsprechender Weise gilt dies für Benzotriazol. Obwohl die Zulaufkonzentrationen der Anlagen C, D und E mit einem Median von 15 – 20 µg/L nicht weiter auffällig sind, deuten die spezifischen Frachten in diesen Fällen auf eine deutlich höhere Belastung mit Benzotriazol im Vergleich zu den restlichen Anlagen hin. Während die Grundbelastung, unabhängig der Größe der Kläranlage, etwa 1,5 – 3,0 mg/(E·d) beträgt, liegen die Belastungen der Anlagen C, D und E mit einem Median von 4,8 – 7,5 mg/(E·d) deutlich höher. Neben

dem auf allen Kläranlagen gegebenen Grundeintrag scheint es bei diesen Anlagen zusätzliche Einträge durch Einzeleinleiter zu geben. Darauf deuten zudem die Abweichungen zwischen dem Minimum und dem Maximum hin, welche bei den Anlagen C, D und E wesentlich größer sind als bei den übrigen Anlagen. Insbesondere im Fall der Kläranlage D waren während der drei Beprobungen sehr große Unterschiede in der zufließenden Fracht festzustellen.

Während anhand von Bild 3 zunächst die grundsätzliche Bedeutung der Frachtbetrachtung für die Ermittlung der Belastung einer Kläranlage dargelegt wurde, zeigt **Bild 4** beispielhaft für weitere acht Spurenstoffe die jeweiligen spezifischen Zulauffrachten. Da sowohl die Ergebnisse der Bestandsaufnahme als auch diejenigen der Vergleichsmessungen dargestellt sind, kann aufgrund der großen Datenanzahl die Zulaufbelastung kommunaler Kläranlagen mit diesen Substanzen relativ gut beschrieben werden. Zudem belegt die Verschneidung der beiden Datensätze die grundsätzliche Plausibilität der Ergebnisse der Bestandsaufnahme, auch wenn in diesem Fall je Kläranlage nur eine Beprobung erfolgte. Die im Rahmen der Bestandsaufnahme ermittelten spezifischen Frachten decken im Wesentlichen dieselben „Werte-Bereiche“ ab, wie sie sich auf Grundlage der Ergebnisse der Vergleichsmessungen, gerade auch unter Berücksichtigung der Spannweitenlinien, darstellen.

Für die ausgewählten Arzneimittelrückstände Diclofenac, Carbamazepin und Metoprolol zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der mittleren Belastung einer Kläranlage, ausgedrückt durch deren Einwohnerwert, und der spezifischen Zulauf-



BWK
die Umweltingenieure

Bund der Ingenieure für Wasserwirtschaft,
Abfallwirtschaft und Kulturbau e.V.

Jetzt verfügbar!

Die BWK-Gesetzesbroschüren
zum WHG und AwSV.
Bei Interesse: info@bwk-bund.de

Die Broschüren erhalten Sie kostenfrei zzgl. Portokosten.

fracht. Dass diese Substanzen generell in den Zuläufen von Kläranlagen nachgewiesen werden können, zeigten bereits die Auswertungen zum Vorkommen der untersuchten Spurenstoffe (Tabelle 1). Zusätzlich deuten die einwohnerspezifischen Frachten aber auch darauf hin, dass der überwiegende Anteil der ins Abwasser eingetragenen Arzneimittelrückstände aus Haushalten stammt, da sich die Zulauffrachten kleinerer Kläranlagen nicht wesentlich von denjenigen größerer Anlagen unterscheiden. Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen weisen darüber hinaus auf ein sehr gleichmäßiges Vorkommen im Rohabwasser je Kläranlage hin, da sich die minimal und maximal ermittelten spezifischen Zulauffrachten in der Regel um weniger als den Faktor 2 unterscheiden.

Für den Süßstoff Acesulfam gelten die für die Arzneimittelrückstände getroffenen Aussagen in entsprechender Weise: Die spezifische Zulauffracht ist mit einem Wert von meist 3-5 mg/(E-d) ebenfalls unabhängig von der Größe der Anlage und unterliegt, bezogen auf die einzelnen Kläranlagen, keinen großen Schwankungen.

Für die beiden Komplexbildner EDTA und NTA sowie Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol besteht im Gegensatz dazu ein Zusammenhang zwischen der mittleren Belastung der Kläranlage und der zufließenden Fracht der entsprechenden Substanz: Umso größer eine Kläranlage ist, umso höher ist auch die spezifische Zulauffracht. Während sich dieser Zusammenhang für EDTA und Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol lediglich in der Tendenz abzeichnet, stellt er sich für NTA sehr deutlich dar. Bei Kläranlagen mit einer Belastung von weniger als 50.000 E beträgt die Zulauffracht an NTA in der Regel weniger als 10 mg/(E-d), bei Anlagen mit über 50.000 E hingegen meist zwischen 10 und 20 mg/(E-d).

Darüber hinaus lassen sich anhand von Bild 4 aber auch Kläranlagen identifizieren, die mit einzelnen Substanzen überdurchschnittlich stark belastet zu sein scheinen. Solche „Hot-Spots“ zeigen sich insbesondere für die Industriechemikalien, vereinzelt aber auch für Vertreter der übrigen Substanzgruppen und sie können in gleichem Maße sowohl kleinere als auch größere Kläranlagen betreffen. Beispielsweise sind die Zulauffrachten des Flammenschutzmittels TCPP auf vier Kläranlagen mit Werten zwischen 1,0 und 2,1 mg/(E-d) signifikant höher als auf den übrigen Anlagen, bei denen die Zulauffracht maximal 0,5 mg/(E-d) beträgt. Im Einzugsgebiet der entsprechenden Kläranlagen muss es folglich Einzeleinleiter geben, die sehr hohe Frachten bedingen, so dass sich dies selbst bei einer Probenahme über 72 Stunden noch so ausgeprägt in der gemessenen Konzentration und der sich daraus errechneten Zulauffracht zeigt. Unter Einbezug der Ergebnisse der Vergleichsmessungen gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass die zufließenden Frachten an Industriechemikalien, gerade bei Anlagen, die überdurchschnittlich stark belastet sind, eine große Spannweite aufweisen können und sich demnach bei einzelnen Beprobungen möglicherweise keine Auffälligkeiten ergeben. Wurde eine Kläranlage bereits durch die einmalige Beprobung im Rahmen der Bestandsaufnahme als überdurchschnittlich stark belastet eingestuft, so ist dies in der Tendenz gesehen sicherlich richtig. Allerdings könnte auch das Gegenteil der Fall gewesen sein, nämlich, dass diese eine Beprobung keine Auffälligkeit gezeigt hat und die Kläranlage trotzdem überdurchschnittlich stark belastet ist. Um die Belastung einer einzelnen Anlage, gerade im Hinblick auf die Industriechemikalien, hinreichend genau bewerten zu können, sollten daher weitere Beprobungen durchgeführt werden.

Vergleich der Ergebnisse mit Angaben aus der Literatur

Im Rahmen des Messprogramms für das „Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg“ wurden die Zu- und Abläufe von sechs Kläranlagen über die Dauer eines Jahres einmal pro Monat auf das Vorkommen von Spurenstoffen untersucht. **Tabelle 3** zeigt einen Vergleich zwischen den anhand der „Bestandsaufnahme und Vergleichsmessungen“ ermittelten spezifischen Zulauffrachten und den Angaben des Spurenstoffinventars [10]. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass im Spurenstoffinventar als Bezugsgröße für die Berechnung der spezifischen Zulauffrachten nicht der Einwohnerwert einer Kläranlage gewählt wurde, sondern die Anzahl der angeschlossenen Einwohner (Einwohnerzahl). Dies erklärt, dass die Werte des Spurenstoffinventars in der Regel größer sind als diejenigen der Bestandsaufnahme und Vergleichsmessungen. Trotz der Unterschiede in den absoluten Zahlenwerten ist dennoch eine vergleichsweise gute Übereinstimmung gegeben, da die spezifischen Zulauffrachten für eine Substanz jeweils dieselbe Größenordnung aufweisen. Gleichzeitig deuten die Daten darauf hin, dass die Zulaufbelastung der Kläranlagen in Baden-Württemberg mit Spurenstoffen in den letzten Jahren im Wesentlichen unverändert geblieben ist.

Generell ist bei einem Vergleich von Daten unterschiedlicher Studien die Art der untersuchten Probe (homogenisiert/filtriert) zu berücksichtigen. Für Stoffe, die im Rohwasser nicht nur gelöst sondern auch partikulär gebunden vorliegen, bedeutet die Analyse aus der filtrierten Probe demnach ein Unterbefund gegenüber der Bestimmung aus der homogenisierten Probe. Je nach Parameter ist somit ein direkter Vergleich nur bedingt möglich. Die in Tabelle 3 aufgeführten Substanzen liegen im Rohabwasser primär gelöst vor.

Zusammenfassung

Anhand der Ergebnisse zweier Untersuchungsvorhaben lässt sich die Zulaufbelastung von kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg mit unterschiedlichen Spurenstoffen beschreiben. Knapp 40 % der analysierten 50 Substanzen wurden auf allen untersuchten Kläranlagen in einer Konzentration oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze im Rohabwasser nachgewiesen. Dies zeigt, dass einige Spurenstoffe, primär Arzneimittelrückstände aber auch das Röntgenkontrastmittel Iomeprol, der Süßstoff Acesulfam und einzelne Vertreter der Industriechemikalien, flächendeckend in den Zuläufen sowohl kleiner als auch großer Kläranlagen zu finden sind. Ein flächendeckendes Vorkommen impliziert im Allgemeinen auch ein dauerhaftes Vorkommen. Demgegenüber ist ein nicht flächendeckendes Vorkommen jedoch nicht zwangsläufig gleichbedeutend mit einem nicht dauerhaften Vorkommen. Bei einzelnen Kläranlagen wurden nicht flächendeckend vorliegende Substanzen, wie zum Beispiel die Pestizide oder die PFT-Verbindungen, dennoch dauerhaft im Rohabwasser nachgewiesen.

Unterschiede in der Belastung von Kläranlagen mit einzelnen Substanzen lassen sich anhand von Frachtbetrachtungen ausmachen. Ein alleiniger Vergleich von Konzentrationen genügt hierfür nicht. Anhand von acht Beispielsubstanzen wurde gezeigt,

dass für flächendeckend vorkommende Substanzen, unabhängig der Größenordnung der Kläranlage, eine Art „Grundbelastung“ mit diesen Substanzen gegeben ist. Dies lässt gleichzeitig darauf schließen, dass nicht nur Arzneimittel oder Süßstoffe, sondern auch Komplexbildner, Korrosionsschutzmittel oder Flammschutzmittel weit verbreitet Anwendung finden und regelmäßig sowie in etwa vergleichbaren Mengen ins Abwasser eingetragen werden. Liegt für eine Kläranlage eine höhere spezifische Fracht als die „Grundbelastung“ vor, so deutet dies darauf hin, dass es in deren Einzugsgebiet Einzeleinleiter gibt, die für diese überdurchschnittlich hohe Belastung verantwortlich sein müssen. In Fällen solcher „Hot-Spots“, die sich insbesondere für Substanzen aus der Gruppe der Industriechemikalien feststellen lassen, hat sich aber auch gezeigt, dass die zufließenden Frachten eine große Spannweite aufweisen können. Um eine gesicherte Aussage dahingehend treffen zu können, ob eine Anlage tatsächlich überdurchschnittlich stark belastet ist, wird demnach eine einmalige Beprobung als nicht ausreichend erachtet. Liegt jedoch gesichert ein „Hot-Spot“ vor, so können auf Grundlage dieser Erkenntnisse auch weitere Schritte in Hinblick auf die Identifizierung der verantwortlichen Einzeleinleiter sowie möglicher quellenorientierter Maßnahmen unternommen werden.

Um die „Grundbelastung“ des Rohabwassers, und damit letztlich auch die Gewässerbelastung, insbesondere mit flächendeckend vorkommenden Spurenstoffen zu vermindern, werden allein quellen- und anwendungsorientierte Maßnahmen nicht ausreichend sein. Zwar sind beispielsweise Kampagnen zur Änderung des Verbraucherverhaltens und zur umweltgerechten Entsorgung bestimmter Produkte durchaus sinnvolle Bausteine, jedoch haben Maßnahmen, die allein auf Freiwilligkeit beruhen, erfahrungsgemäß nur mäßigen Erfolg. Die Realisierung von „end of pipe“-Lösungen sollte daher, auch wenn bekannt ist, dass sich mit der Ozonung oder Aktivkohleanwendung nicht alle im Abwasser enthaltenen Spurenstoffe in gleichem Umfang entfernen lassen, nicht nur als zweitrangiger Lösungsansatz gesehen werden, um den Eintrag von Spurenstoffen in die Gewässer zu reduzieren, sondern vielmehr als ein weiterer Baustein neben den quellen- und anwendungsorientierten Maßnahmen.

Dank

Der Dank gilt dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg für die finanzielle Förderung der Untersuchungen sowie allen beteiligten Kläranlagenbetreibern für die gute und kooperative Zusammenarbeit.

Literatur

- [1] Ternes, T.: Vorkommen von Pharmaka in Gewässern. *Wasser & Boden* 2001, 53/4, 9-14
- [2] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J.: The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research* 2009, 43, 363 – 380
- [3] Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., Gonzalez, S., Barcelo, D., Ventura, F., Knepper, T. P.: Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective. *Environmental Science & Technology* 2006, 40 (17), 5451 – 5458

- [4] Abegglen, C., Siegrist, H.: Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Umwelt-Wissen Nr. 1214. Bundesamt für Umwelt, Bern, 2012
- [5] DWA-Themen: Möglichkeiten der Elimination von anthropogenen Spurenstoffen, Hennef, 2015
- [6] Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK): Erläuternder Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung, Bern, 2014. www.news.admin.ch/NSB-Subscriber/message/attachments/37816.pdf, abgerufen am 13.02.2018
- [7] Policy Paper: Empfehlungen des Stakeholder-Dialogs „Spurenstoffstrategie des Bundes“ an die Politik zur Reduktion von Spurenstoffeinträgen in die Gewässer. http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Binnengewasser/spurenstoffstrategie_policy_paper_bf.pdf, abgerufen am 13.02.2018
- [8] Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg: Handlungsempfehlungen zur Vergleichskontrolle und zur Betriebsüberwachung der 4. Reinigungsstufe, Stuttgart, 2014. [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), abgerufen am 13.02.2018
- [9] Europäische Kommission: Durchführungsbeschluss (EU) 2015/495 der Kommission vom 20. März 2015. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=DE>, abgerufen am 13.02.2018
- [10] Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg: Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg, Karlsruhe, 2014. www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/, abgerufen am 13.02.2018
- [11] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie e.V., Infektiologie Freiburg (Hrsg.): GERMAP 2012 - Bericht über den Antibiotikaverbrauch und die Verbreitung von Antibiotikaresistenzen in der Human- und Veterinärmedizin in Deutschland, Antifectives Intelligence, Rheinbach, 2014

Autoren

Dipl.-Ing. (FH) Annette Rößler

Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg
c/o Universität Stuttgart
Bandtäle 2
70569 Stuttgart
E-Mail: annette.roessler@koms-bw.de
www.koms-bw.de

Dipl.-Ing. Walter Rau

iat-Ingenieurberatung GmbH
Frielzheimer Straße 3A
70499 Stuttgart

Dr.-Ing. Steffen Metzger

Weber-Ingenieure GmbH
Bauschlottter Straße 62
75177 Pforzheim



Spurenstoff



Grossgut, R.: Herausforderung Risikobewertung von Spurenstoffen in Trinkwasser. In: *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, Ausgabe 07-08/2017. Wien: Springer, 2017.
www.springerprofessional.de/link/12263838

Mertsch, V.: Mikroschadstoffe aus kommunalem Abwasser. In: *Wasser, Energie und Umwelt*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017.
www.springerprofessional.de/link/12350140