

Zukunft der Abwasserbehandlung auf den Klärwerken der Entsorgungsbetriebe der Landeshauptstadt Wiesbaden

Teil A: Hauptklärwerk Wiesbaden
Gutachten mit Variantenvergleich
zur Phosphorelimination
und Elimination von Mikroverunreinigungen

17. Juli 2013



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut **IWAR**

Prof. Dr.-Ing. Peter Cornel
Dr.-Ing. Christian Schaum
M.Sc. Gregor Knopp

Gutachten – Teil A: Hauptklärwerk Wiesbaden
“Zukunft der Abwasserbehandlung auf den Klärwerken der Entsorgungsbetriebe
der Landeshauptstadt Wiesbaden“

Stand 17.07.2013

Technische Universität Darmstadt
Institut IWAR
Fachgebiet Abwassertechnik
Petersenstraße 13
D-64287 Darmstadt
www.iwar.bauing.tu-darmstadt.de

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Tabellenverzeichnis	3
Abbildungsverzeichnis	4
1.....Einleitung und Veranlassung	6
2.....Grundlagen und Maßnahmen zur erhöhten Phosphorelimination	7
2.1. Verschärfung der Phosphor-Ablaufwerte	7
2.1.1. Weitergehende Phosphorelimination – Messdaten HKW	7
2.1.2. Maßnahmen zur Verringerung der gelösten ortho-Phosphatkonzentrationen	9
2.1.3. Maßnahmen zur weitergehenden Feststoffabtrennung zur Begrenzung der P-Ablauffrachten.....	11
2.1.4. Organische Phosphonate.....	12
3.....Grundlagen – Mikroverunreinigungen	14
3.1. Mikroverunreinigungen	14
3.1.1. Begriffsabgrenzung	14
3.1.2. Relevante Stoffgruppen	14
3.2. Eintragswege in die aquatischen Umwelt	19
3.3. Regulativer Rahmen	20
3.3.1. Die EG-Wasserrahmenrichtlinie	20
3.3.2. Vorschlag zur Änderung der EG-Wasserrahmenrichtlinie	21
3.3.3. Unverbindliche Vorgaben und Strategieansätze	23
4.....Behandlungsmöglichkeiten für Mikroverunreinigungen	27
4.1. Biologischer Abbau	27
4.2. Adsorption an Aktivkohle.....	27
4.3. Oxidation mit Ozon	30
4.4. Verfahrensvergleich	31
5.....Messprogramm: Methodik und Ergebnisse	35
5.1. Stoffauswahl und Analytik.....	35
5.2. Probenahme	35
5.3. Ergebnisse des Analysenprogramms.....	37
5.3.1. Relevante Stoffe in Bezug auf die Wasserrahmenrichtlinie	37
5.3.2. Bestimmung von Mikroverunreinigungen im Kläranlagenablauf	38
5.3.3. Vergleich von Mikroverunreinigungen im Zulauf beider Kläranlagen	40
5.3.4. Reduktionsvermögen	43
5.3.5. Einfluss Messergebnisse organische Phosphonate auf P_{Ges} im Kläranlagenablauf	46
5.4. Zusammenfassung und Fazit.....	48
6.....Konzeptentwicklung für das Hauptklärwerk Wiesbaden	49

7.....Variantenuntersuchung: Pulveraktivkohle vs. Kornaktivkohle.....	49
7.1. Basisdaten (Datengrundlage Betriebsdaten von 2011)	49
7.1.1. Wassermengen im Zulauf zum Hauptklärwerk Wiesbaden	50
7.1.2. Festlegung Volumenstrom adsorptive Teilstrombehandlung (Variante 1 und 2)	50
7.1.3. Festlegung der Bemessungswassermenge Filtration (nur Variante 1)	50
7.2. Variante 1: Pulveraktivkohle	51
7.2.1. Verfahrenstechnische Kurzbeschreibung	51
7.2.2. Überschlägige Dimensionierung der verfahrenstechnischen Hauptaggregate	52
7.3. Variante 2: Kornaktivkohle	53
7.3.1. Verfahrenstechnische Kurzbeschreibung	53
7.3.2. Überschlägige Dimensionierung	54
7.4. Variante 3: Ozon.....	56
7.4.1. Verfahrenstechnische Kurzbeschreibung	56
7.4.2. Überschlägige Dimensionierung	56
7.5. Kostenvergleichsrechnung (überschlägige Kostenschätzung).....	58
7.5.1. Investitionskosten	58
7.5.2. Jahreskosten.....	58
7.6. Variantenvergleich und Bewertung	62
7.7. Festlegung von Rangfolgen für die einzelnen Kriterien.....	62
8.....Zusammenfassung und Ausblick.....	66
Quellen.....	68

Anlage 1	Kostenschätzung Variante 1 (PAK) (nicht beigefügt)
Anlage 2	Kostenschätzung Variante 2 (GAK) (nicht beigefügt)
Anlage 3	Kostenschätzung Variante 3 (Ozon) (nicht beigefügt)
Anlage 4	Lageplan Variante 1 (PAK)
Anlage 5	Lageplan Variante 2 (GAK)
Anlage 6	Lageplan Variante 3 (Ozon)
Anlage 7	Bewertungsmatrix

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung bedeutsamer Phosphonate [Nowack, 1997; Jaworska, et al., 2002; Nowack, 2003; Demandis & Lykoudis, 2005]	13
Tabelle 2: Zusammenstellung bedeutsamer Humanarzneimittel [modifiziert nach SRU, 2007; Bergmann, et al., 2008]	17
Tabelle 3: Zusammenstellung der LAWA-Orientierungswerte für ausgewählte Parameter [LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 2007]	21
Tabelle 4: Zusammenstellung der 15 vorgeschlagenen Stoffe, 7 Stoffgruppen und ihren Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnormen [nach Europäische Kommission, 2012]	22
Tabelle 5: Vergleich von immissionsseitigen Zielwerten in Gewässern [IAWR, 2003; UBA, 2003; LAWA zitiert in Jahnelt, et al., 2006; ARW, et al., 2010]	26
Tabelle 6: Verfahrensgleich	33
Tabelle 7: Im Rahmen der Messkampagne untersuchte Stoffe.....	36
Tabelle 8: Relevante Stoffe aufgrund vorhandener Umweltqualitätsnormen (UQN) und Nachweis im Kläranlagenablauf	37
Tabelle 9: Gegenüberstellung relevanter Mikroverunreinigungen inklusive Summenkonzentrationen im Kläranlagenzulauf	42
Tabelle 10: Gegenüberstellung Reduktionsvermögen Hauptklärwerk und Klärwerk Biebrich	45
Tabelle 11: Darstellung des Phosphoranteils der betrachteten Phosphonate (Messwerte als Median, $n=4$; $n_{\geq BG}/n \geq 75\%$)	47
Tabelle 12: Auswahl üblicher Bemessungskennwerte für Aktivkohlefilter [Metcalf & Eddy Inc., 2004]	53
Tabelle 13: Bemessungsgrundlagen	54
Tabelle 14: Überschlägige Kostenschätzung der Investitionen der Varianten 1 - 3.....	58
Tabelle 15: Ermittlung der Jahreskosten.....	60
Tabelle 16: Gesetzliche Rahmenbedingungen	62
Tabelle 17: Verfahren/Technik	63
Tabelle 18: Betrieb	64
Tabelle 19: Ökonomie	65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ablaufmessung HKW P_{ges} und $PO_4\text{-P}$	8
Abbildung 2: Korrelation des partikulären Phosphors und den AFS im Ablauf der Nachklärung, Messdaten 2011-2012	8
Abbildung 3: Vorfällung [DWA, 2011]	9
Abbildung 4: Simultanfällung [DWA, 2011]	9
Abbildung 5: Nachfällung [DWA, 2011]	10
Abbildung 6: Flockungsfiltration [DWA, 2011]	10
Abbildung 7: Zusammenhang zwischen P-Konzentration und TS im Kläranlagenablauf.....	11
Abbildung 8: Eintragspfade von Mikroverunreinigungen in die aquatische Umwelt [modifiziert nach Merkel, 2004; Giger, 2005]	19
Abbildung 9: Verfahrensschema nachgeschaltete PAK-Behandlung nach ABEGGLEN & SIEGRIST [2012]	29
Abbildung 10: Verfahrensschema Aktivkohlefiltration, nach ABEGGLEN & SIEGRIST [2012].....	29
Abbildung 11: Verfahrensschema oxidative Behandlung mit Ozon, nach ABEGGLEN & SIEGRIST [2012].....	31
Abbildung 12: Erläuterung Boxplot-Darstellung.....	38
Abbildung 13: Relevante Mikroverunreinigungen im Ablauf des Hauptklärwerkes.....	39
Abbildung 14: Auszug relevanter Mikroverunreinigungen im Ablauf des Hauptklärwerkes (Ausschnittvergrößerung von Abbildung 13)	39
Abbildung 15: Relevante Mikroverunreinigungen im Ablauf des Klärwerks Biebrich.....	40
Abbildung 16: Auswahl relevanter Mikroverunreinigungen im Ablauf des Klärwerks Biebrich (Ausschnittvergrößerung von Abbildung 15)	40
Abbildung 17: Gegenüberstellung der Konzentrationen im Zulauf des Hauptklärwerkes und der Kläranlage Biebrich relevanter Mikroverunreinigungen	41
Abbildung 18: Gegenüberstellung der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Darstellung des Reduktionsvermögens relevanter Mikroverunreinigungen auf dem Hauptklärwerk.....	43
Abbildung 19: Gegenüberstellung der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Darstellung des Reduktionsvermögens relevanter Mikroverunreinigungen auf dem Klärwerk Biebrich	44
Abbildung 20: Darstellung der Ablaufkonzentrationen relevanter Stoffe für das Hauptklärwerk und das Klärwerk Biebrich.....	46
Abbildung 21: Behandelter Anteil des jährlichen Gesamtabflusses in Abhängigkeit von der Ausbaugröße (Q_d im 1-h-Takt), Dahlem [2011].....	49
Abbildung 22: Verfahrensschema Variante 1 Pulveraktivkohle.....	51
Abbildung 23: Verfahrensschema Behandlungskonzept „Aktivkohlefiltration“ Hauptklärwerk-Wiesbaden.....	54
Abbildung 24: Verfahrensschema Behandlungskonzept „Ozon“ Hauptklärwerk-Wiesbaden	56
Abbildung 25: Verteilung der Jahreskosten.....	60



Abbildung 26: Sensitivitätsanalyse durch Variation der Kosten für PAK bzw. GAK bzw. Strom..... 61
Abbildung 27: Ergebnis der Bewertungsmatrix 65

1. Einleitung und Veranlassung

Für die Flächensicherung am Hauptklärwerk der Entsorgungsbetriebe der Landeshauptstadt Wiesbaden (ELW) sind im Rahmen der Erweiterung bzw. Anpassung des Bebauungsplans Verfahren für eine weitergehende Elimination von Phosphor sowie zur Reduktion von Mikroverunreinigungen zu berücksichtigen.

Es ist zu erwarten, dass durch Anforderungen aus der EU-Wasserrahmenrichtlinie für die Parameter Phosphor sowie ausgewählte Mikroverunreinigungen zukünftig strengere bzw. neue Ablaufwerte einzuhalten sind [vgl. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 2009; Europäische Kommission, 2012]. Aufgrund der eingeschränkten Platzverhältnisse des Hauptklärwerks (HKW) sind entsprechend der zu erwartenden gesetzlichen Anforderungen an die Abwasserreinigung zusätzliche Flächen für neue, weitergehende Abwasserbehandlungsmaßnahmen durch die ELW zu sichern.

Die zur Reduktion von Mikroverunreinigungen diskutierten Behandlungsmaßnahmen mit dem derzeit größten Etablierungspotential beruhen auf der Adsorption an Aktivkohle und der Oxidation mit Ozon. Beide Technologien wurden und werden in verschiedenster Ausprägung im pilottechnischen sowie zum Teil großtechnischen Maßstab umgesetzt [vgl. *Abegglen, et al.*, 2009; *Grünebaum*, 2011; *Abegglen & Siegrist*, 2012; *Biebersdorf, et al.*, 2012; *Metzger*, 2012].

Im Rahmen dieses Berichtes zur Studie „Zukunft der Abwasserbehandlung auf den Klärwerken der Landeshauptstadt Wiesbaden“ werden die Ergebnisse der im Februar, März und Juli durchgeführten Messkampagnen zur Qualität und Quantität von Mikroverunreinigungen und organischen Phosphonaten vorgestellt, weitergehende Behandlungsmöglichkeiten zur Elimination bzw. Reduktion von Mikroverunreinigungen auf dem HKW auf gutachterlicher Ebene verglichen und bewertet sowie der mögliche Einfluss organischer Phosphonate auf erhöhte Phosphorkonzentrationen im Kläranlagenablauf ermittelt.

2. Grundlagen und Maßnahmen zur erhöhten Phosphorelimination

2.1. Verschärfung der Phosphor-Ablaufwerte

Im Jahresbericht des Hessischen Landesamts für Umwelt und Geologie (HLUG) 2008 heißt es im Beitrag „Wasserrahmenrichtlinie – Die Entwicklung des hessischen Bewirtschaftungsplans und Maßnahmenprogramms“, dass zur Verminderung der Nährstoffbelastung die Emissionen von Kläranlagen bezüglich ortho-Phosphat und Gesamtposphor durch „Optimierung der P-Elimination an kommunalen Kläranlagen“ sowie durch weitere Maßnahmen, die vor der Umsetzung zunächst in einem „Pilotprojekt Phosphor“ zu untersuchen sind, minimiert werden sollen [HLUG, 2008].

Hintergrund der Maßnahmen ist, dass die Phosphoreinträge aus Kläranlagen ein bedeutender Faktor für die Eutrophierung ist, die das mit Inkrafttreten der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) im Jahr 2000 erklärte Ziel der „Erreichung des guten Zustands“ bzw. des „guten Potenzi- als“ in allen Gewässern bis 2015 in Frage stellen, wie in der vom HLUG beauftragten Studie zur Umsetzung der WRRL einleitend festgehalten wird [Dahlem, 2008]. Die Studie führt aus, dass ca. 17 % der emittierten Phosphorfrachten hessischer Kläranlagen aus den 10 Kläranlagen der GK 5, zu der auch das HKW gehört, stammen.

Die Studie empfiehlt als kurzfristige Maßnahme, die bis 2015 realisierbar sei, die Optimierung aller Fällungsanlagen zur Verringerung der P-Ablaufkonzentration auf $< 0,5$ mg/L und als weitergehende Möglichkeit die Errichtung einer zusätzlichen Reinigungsstufe nach Optimierung der Fällung zur weiteren Verringerung der P-Ablaufkonzentration von 0,5 mg/L auf 0,1 bis 0,3 mg/L z.B. durch Flockungsfiltration, Membranfiltration oder Mikrosiebung zu einem Zeitpunkt nach 2015 [ebd.].

Nicht klar ersichtlich ist, welche Art der Beprobung den obigen Grenzwerten zugrunde liegen. BÖHLER & SIEGRIST [2008] führen in ihrem Gutachten für das HLUG aus, dass sie sich auf 24-Stunden-Mischproben beziehen und schreiben: „Ökologisch macht die Einhaltung des Grenzwertes bei einer qualifizierten Stichprobe nicht sehr viel Sinn, da die mittlere Fracht von Bedeutung für das Algen- und Pflanzenwachstum ist.“

In der Schweiz gelten in einigen Kantonen bereits verschärfte Ablaufwerte von 0,2 mg/L $P_{ges.}$ (Zürichsee) und 0,3 mg/L $P_{ges.}$ (Anrainer Bodensee) [Böhler & Siegrist, 2008]. Der Berliner Senat fordert für die Kläranlage Ruhleben Ablaufwerte von $\leq 0,05$ mg/L $P_{ges.}$ [Rosenwinkel & Lorey, 2009].

Eine Absenkung der Überwachungswerte durch den Gesetzgeber resp. die Aufsichtsbehörden für $P_{ges.}$ ist kurz- bis mittelfristig zu erwarten. Möglicherweise erfolgt eine stufenweise Absenkung in zwei oder mehreren Schritten.

2.1.1. Weitergehende Phosphorelimination – Messdaten HKW

Die Phosphorelimination auf dem HKW erfolgt durch eine simultane Phosphorfällung durch die Zugabe von Aluminium- (Winter) resp. Eisensalze (Sommer) als Zweipunktfällung (Dosierstellen: Zwischenpumpwerk zur Biologie sowie Verteilerbauwerk zur Nachklärung).

Wie in Kapitel 2.1 ausgeführt wird man mittelfristig mit der Absenkung des Überwachungswertes für $P_{ges.}$ auf $< 0,5$ mg/L rechnen müssen; langfristig ggf. auf Werte $< 0,1$ bis 0,3 mg/L. Wie dort ebenfalls ausgeführt geht man davon aus, dass der Überwachungswert von 0,5 mg/L einem Betriebsmittelwert von 0,2 bis 0,3 mg/L entspricht der für die Planung und Bemessung als maßgeblich empfohlen wird [Theilen, 2011].

Abbildung 1 zeigt die Ablaufkonzentrationen der 24-h-Mischproben des HKW bezogen auf P_{ges} und $PO_4\text{-P}$. Hierbei wird deutlich, dass es deutliche Spitzen $> 0,5 \text{ mg/L } P_{ges}$ gibt.

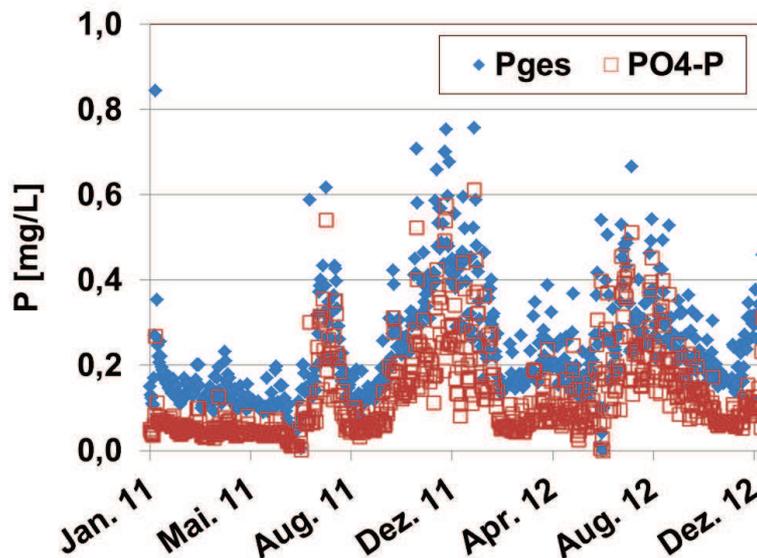


Abbildung 1: Ablaufmessung HKW P_{ges} und $PO_4\text{-P}$ (Eigene Abbildung)

Die Auftragung der $P_{partikulären}$ -Ablaufwerte (Differenz von P_{ges} und $PO_4\text{-P}$) gegen die AFS im Ablauf der Nachklärung zeigt eine Korrelation, vgl. Abbildung 2, der partikuläre Phosphor liegt dabei bei rd. $2,4 \pm 1,0 \%$ P/AFS.

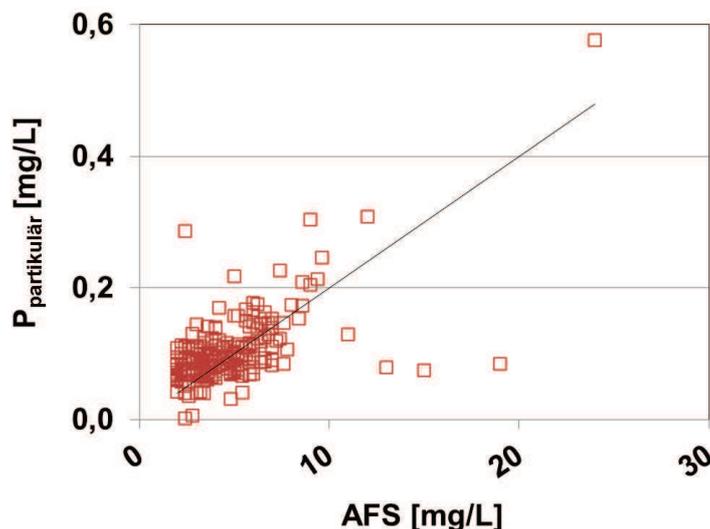


Abbildung 2: Korrelation des partikulären Phosphors und den AFS im Ablauf der Nachklärung, Messdaten 2011-2012 (Eigene Abbildung)

BÖHLER & SIEGRIST [2008] führen in ihrer Studie „Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen“ aus, dass das Qualitätsziel $0,5 \text{ mg } P_{ges}/\text{L}$ im Mittel einen ortho-Phosphatgehalt von $0,15 \text{ mg } PO_4\text{-P}/\text{L}$ beinhaltet, $0,25 \text{ mg/L}$ aus dem Feststoffabtrieb und $0,05\text{-}0,1 \text{ mg/L}$ nicht fällbare gelöste Anteile wie Phosphonate und andere Verbindungen.

Die sichere Einhaltung verschärfter Phosphorablaufwerte beinhaltet ergo die Betrachtung

- der weitergehenden Elimination des gelösten ortho-Phosphats,
- die verbesserte Feststoffabtrennung sowohl von gebildeter Biomasse als auch anorganischer Metall-Hydroxid-Phosphatkomplexe und zum Dritten
- die Begrenzung evtl. vorhandener organischer Phosphonate.

2.1.2. Maßnahmen zur Verringerung der gelösten ortho-Phosphatkonzentrationen

Nach BÖHLER & SIEGRIST [2008] können Ablaufwerte von $< 0,6$ mg/L mit einer **Einpunkt-** und $< 0,3$ mg/L bei einer **Zweipunktfällung** z.B. durch Vor- und Simultanfällung erreicht werden. Die Autoren gehen bei diesen Werten von 24-h-Mischproben aus. Üblicherweise entfallen ca. 1/3 der Fällmittelmenge auf die Vorfällung und 2/3 auf die Simultanfällung. Das Erreichen niedriger $P_{ges.}$ -Ablaufwerte hängt jedoch wesentlich vom Feststoffabtrieb der Nachklärung ab. Ablaufwerte von $< 0,3$ mg/L bedingen AFS-Konzentrationen ≤ 5 mg/l [Böhler & Siegrist, 2008].

Eine Sonderform der Zweipunktfällung ist die Fällmittelzugabe in Zulauf der Belebung und in den Zulauf der Nachklärung. BÖHLER & SIEGRIST [2008] schreiben hierzu: „Im Gegensatz zur Vorfällung kann es bei diesem kombinierten Verfahren nicht zu einer zu starken P-Elimination mit dem Effekt der Wachstumslimitierung in der Biologie kommen, da bei einer Überdosierung das Metall im NKB zu Metallhydroxid reagiert und daher zur Bildung von Metall-Phosphaten bei Rückförderung über den Rücklaufschlamm bereits verbraucht ist.“

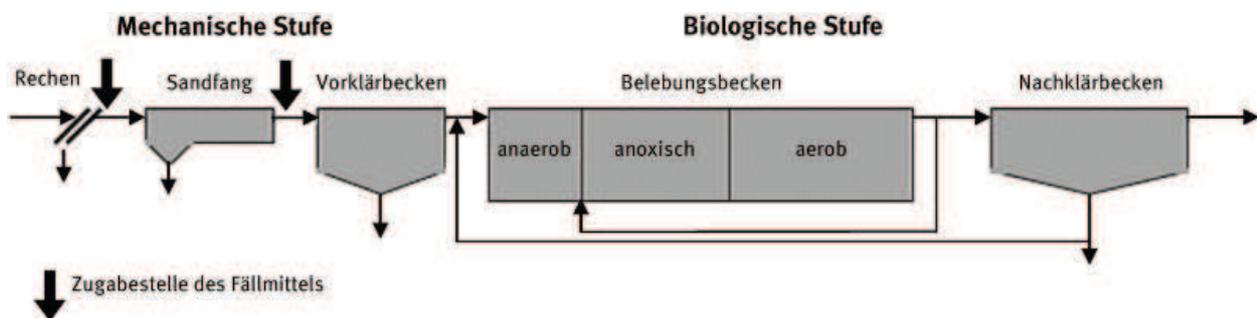


Abbildung 3: Vorfällung [DWA, 2011]

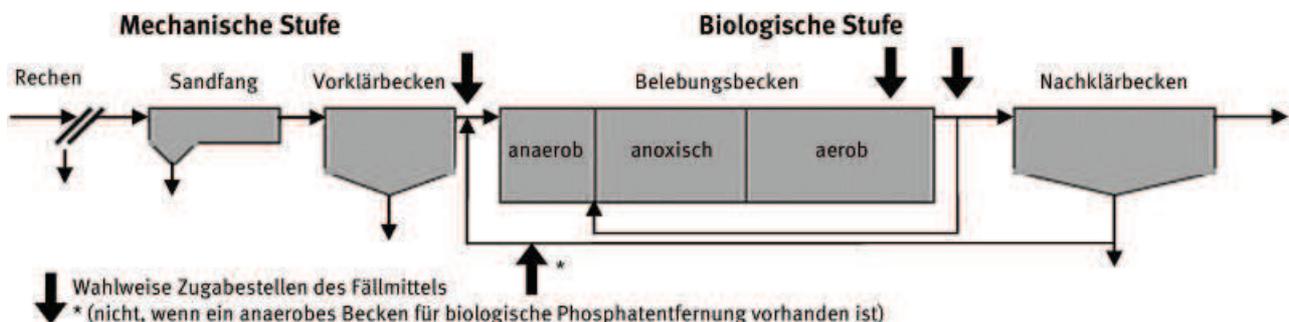


Abbildung 4: Simultanfällung [DWA, 2011]

Keine Auswirkungen auf die Biologie sind bei der **Nachfällung** zu befürchten. Darunter versteht man eine der biologischen Reinigungsstufe nachgeschalteten separaten Fällungsstufe bestehend aus Fällmitteldosierung, Durchmischungs- und Flockungsbecken sowie einer Sedimentation und/oder Filtration. („Flockungsfiltration“).

Wegen der hohen Investitions- und Betriebskosten – größerem Fällmittelverbrauch als bei der Simultanfällung zur Erzeugung ausreichend gut abtrennbarer Flocken – sollte diese Verfahrensvariante insbesondere dann in Erwägung gezogen werden, wenn sie sich z.B. mit Filtrationsstufen, die für andere weitergehende Verfahren notwendig sind, kombinieren lässt.

Falls sehr niedrige Phosphatkonzentrationen von $< 0,1 \text{ mg/L}$ erreicht werden sollen, wird i.d.R. eine (Membran)-Filtrationsstufe erforderlich sein, denn bereits bei 2 mg/L Biomasse im Ablauf der Kläranlage kann ein Wert von $0,05\text{-}0,08 \text{ mg/L } P_{\text{ges}}$ überschritten sein, unabhängig von den gelösten anorganischen und organischen P-Verbindungen.

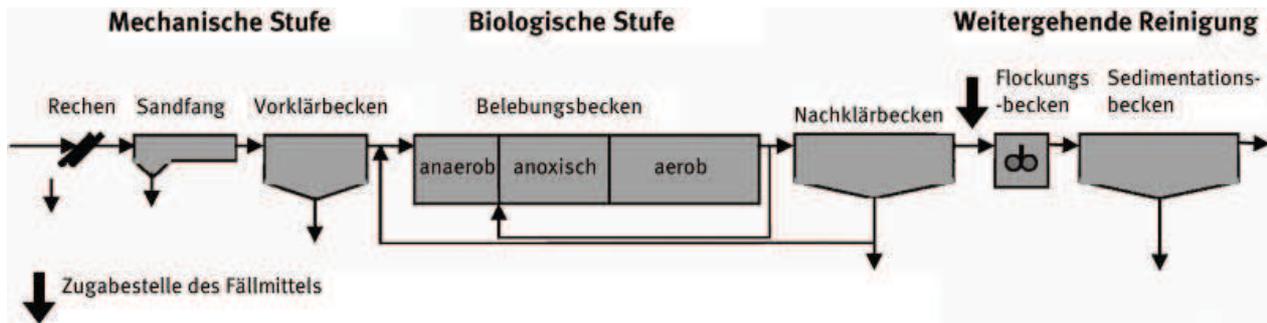


Abbildung 5: Nachfällung [DWA, 2011]

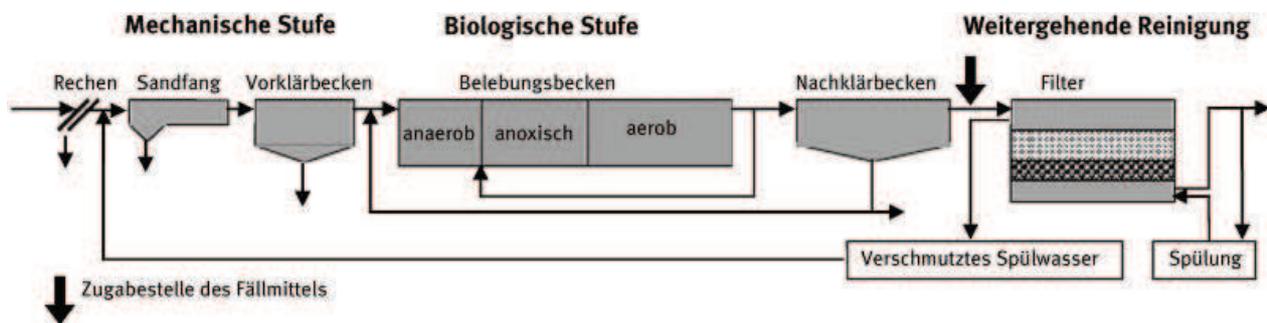


Abbildung 6: Flockungsfiltration [DWA, 2011]

Bei der Wahl der Fällmittel spielen neben der P-Fällung auch die Blähschlamm bekämpfung, ggf. auch weitere Faktoren wie Entlastung der Biologie oder Beschwerung der Flocken eine Rolle. Bei der Vor- und Nachfällung gilt es zu bedenken, dass die preiswerteren Fe(II)-Salze nicht benutzt werden können, da diese zunächst zu Fe(III) oxidiert werden müssen. Zudem kann die Dosierung von Polyelektrolyten notwendig sein.

Dimensionierungshinweise zur P-Fällung können dem Gutachten von BÖHLER & SIEGRIST [2008] entnommen werden, finden sich aber auch in den „Arbeitshilfen zur Verminderung der Phosphoremissionen aus kommunalen Kläranlagen“ des Hessischen Ministeriums für Umwelt, Energie, Landwirtschaft und Verbraucherschutz [Theilen, 2011] sowie im DWA-Regelwerk insbesondere im Arbeitsblatt DWA-A 202 Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser (Mai 2011) dem auch Hinweise zu den gebräuchlichen Fällmitteln inkl. des möglichen Eintrags von Schwermetallverunreinigungen sowie Hinweise zur Lagerung, Sicherheitstechnik, Dosier-technik etc. entnommen werden können [DWA, 2011]. Weitere Informationen zur Flockungsfiltration enthält das Arbeitsblatt ATV-A 203 „Abwasserfiltration durch Raumfilter nach biologischer Reinigung“, welches jedoch 1995 zum letzten Mal überarbeitet wurde.

THEILEN [2011] weist darauf hin, dass zur sicheren Unterschreitung des Überwachungswertes von 0,5 mg/L bei Einsatz der Simultanfällung eine deutliche überstöchiometrische Fällmitteldosierung erforderlich ist und rechnet mit einem β -Wert von 2,0.

2.1.3. Maßnahmen zur weitergehenden Feststoffabtrennung zur Begrenzung der P-Ablaufmengen

Abbildung 7 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem partikulär gebundenen Phosphor und der TS-Konzentration. Je nach P-Konzentration im Feststoffabtrieb, genügen bereits 10 mg/L um den potentiellen Grenzwert zu überschreiten, ungeachtet der zusätzlich gelöst vorliegenden P-Konzentrationen. Um 0,3 mg/L sicher zu unterschreiten, dürfte bei 4 % P im Feststoff, der Feststoffabtrieb 7 mg/L nicht überschreiten, bei 3 % P-Gehalt wären 10 mg/L Abfiltrierbare Stoffe einzuhalten, ganz ungeachtet des ortho-Phosphats und der sonstigen gelöst vorliegenden Phosphorverbindungen.

Aber selbst dann, wenn man davon ausgeht, dass AFS 10 mg/L bei optimierten Nachklärbecken auch unter ungünstigen Bedingungen erreicht werden, so wird man Betriebsmittelwerte von 0,2-0,3 mg/L P_{ges} nur dann einhalten können, wenn der Nachklärung nachgeschaltet eine Suspensaentnahme erfolgt.

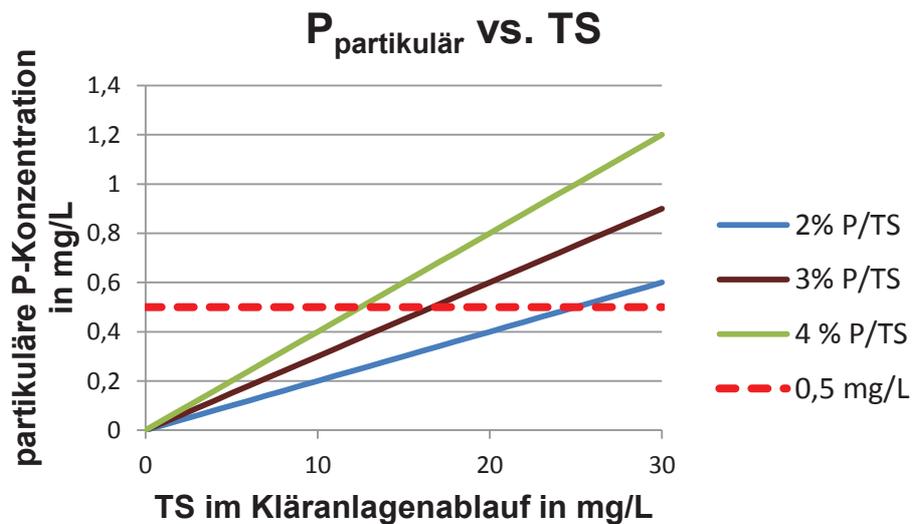


Abbildung 7: Zusammenhang zwischen P-Konzentration und TS im Kläranlagenablauf (Eigene Abbildung)

Diese Suspensaentnahme kann in Form einer Flockungsfiltration ausgeführt werden oder in Kombination mit einem Zweistoff- oder Aktivkohlefilter, wie er in Verbindung mit der Elimination von Mikroverunreinigungen bei den meisten bisher bekannten Verfahren sich abzeichnet.

Theilen weist zudem auf Tuchfilter, Mikrosiebanlagen und kontinuierliche Sandfilter (Rutschbettfilter) hin sowie auf die Membranfiltration mit der aufgrund des vollständigen Suspensarückhalts ein P-Ablaufwert von 0,3 mg/L sicher eingehalten werden kann und bei Optimierung der Fällung auch Ablaufwerte von < 0,05 mg/L erreichbar seien [vgl. Theilen, 2011, Abschnitt 5.2.3]. Dies trifft ver-

mutlich nur dann zu, wenn die gelösten nicht fällbaren organischen Phosphorverbindungen in entsprechend niedriger Konzentration vorliegen.

2.1.4. Organische Phosphonate

Im Zusammenhang einer potentiell strikteren Regulation der Phosphorkonzentration im Kläranlagenablauf wird die Stoffgruppe der organischen Phosphonate als ein möglicher Treiber von Phosphoremission in die Fragestellung einer für die Zukunft zu gestaltenden Abwasserbehandlung integriert.

Zur Bewertung der Phosphonate im HKW erfolgte die Durchführung eines Analysenprogramms, vgl. Kapitel 5.

Begriffsabgrenzung

Organische Phosphonate (kurz Phosphonate) zählen zu organischen Phosphorverbindungen, die über eine oder mehrere Phosphonsäure-Gruppe/n ($C-PO(OH)_2$) verfügen. Phosphonate werden u.a. als Komplexbildner in der Zellstoff-, Papier- oder der Textilindustrie eingesetzt um Schwermetalle zu komplexieren. Weiterhin finden Phosphonate in Kühlwasser- und Entsalzungssystemen und in der Erdölindustrie Anwendung um das Ausfällen von Härtebildnern („Scaling“) und Mineralien zu reduzieren. In der Medizin werden Phosphonate zur Behandlung von Skeletterkrankungen eingesetzt oder um Radionuklide bei der Strahlentherapie von Knochenkrebs zu komplexieren. Weitere Anwendung finden Phosphonate in Wasch- und Reinigungsmitteln, in Additiven der Abwasserbehandlung und als chemischer Bestandteil von Herbiziden (bspw. *Glyphosat*) [Nowack, 1997; Jaworska, et al., 2002; Nowack, 2003].

Umweltrelevanz und umweltrelevante Stoffe

Phosphonate sind sehr gut wasserlöslich und schwer flüchtig. Sie weisen eine starke Affinität zu Oberflächen auf. Sie adsorbieren im pH-Bereich eines natürlichen Gewässers sehr gut an Oberflächen mineralischer Materialien wie bspw. Kalkspat, Ton, Aluminium- und Eisenoxiden. Die Anwesenheit von Kalzium-Ionen verbessert das Adsorptionsverhalten. Phosphonate können die Fällung und Flockung bei der Abwasserreinigung beeinflussen, was u.U. zur Erhöhung des Fällungs- und/oder Hilfsmittelverbrauchs führt. Teils theoretische Betrachtungen gehen davon aus, dass einige Phosphonate in der Lage sind ungelöste Metalle zu lösen und die Adsorption von Metallen an mineralische Oberflächen (schwach) zu begünstigen. Die Zunahme der Stabilität von mit Metallen eingegangenen Komplexverbindungen ist bei steigender Phosphonsäure-Gruppen-Zahl zu beobachten [Nowack, 2003].

Phosphonate sind biologisch schlecht abbaubar. Nur unter starken Phosphormangelbedingungen können Phosphonate durch spezielle Bakterien abgebaut werden. Sie sind unter umweltrelevanten Bedingungen chemisch stabil, allerdings wird dem photochemischen Abbau ein hohes Potential zugesprochen. Die Öko- und Humantoxizität der Phosphonate wird als sehr gering eingestuft [ebd.].

In Tabelle 1 werden (mengenmäßig) bedeutsame Phosphonate aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammenstellung bedeutsamer Phosphonate [Nowack, 1997; Jaworska, et al., 2002; Nowack, 2003; Demandis & Lykoudis, 2005]

Stoff	Hauptanwendung
1-Hydroxyethan(1,1-diylbisphosphonsäure) (HEDP)	Wasch- und Reinigungsmittel, Reduktion der Härtebildung
Aminotris(methylenphosphonsäure) (ATMP)	Wasch- und Reinigungsmittel, Reduktion der Härtebildung
Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure) (DTPMP)	Wasch- und Reinigungsmittel
1,2-Diaminoethantetrakis(methylenphosphonsäure) (EDTMP)	Wasch- und Reinigungsmittel
Phosphonobutan-tricarboxylsäure (PBTC)	Reduktion der Härtebildung

Verbleib im konventionellen Abwasserreinigungsprozess

Phosphonate werden sehr gut am Klärschlamm adsorbiert. Dennoch wurden im Ablauf von Kläranlagen Konzentrationen an *DTPMP* von < 28,7 µg/L bis 974,1 µg/l und *EDTMP* von < 28,7 µg/L bis 86,1 µg/L detektiert. Insbesondere bei Kläranlagen deren Einzugsgebiet durch die Textilindustrie geprägt war, konnten die höchsten Konzentrationen an *DTPMP* festgestellt werden. Auch Transformationsprodukte von einzelnen Phosphonaten konnten in Kläranlagen detektiert werden [vgl. Nowack, 2003].

Das Reduktionsvermögen von Phosphonaten durch Kläranlagen ist hoch. So wurde für ein, mit Phosphonaten künstlich angereichertes Abwasser, Reduktionsleistungen für die Komponenten *HEDP* (1,99 mg/L zugeführt) von 60 % bei der mechanischen Reinigung (Sedimentation) und 90,0-97,5 % bei der biologischen Behandlung mit anschließender Phosphorfällung beobachtet. Für mit *HEDP* (1,03-2,06 mg/L zugeführt) und *ATMP* (0,89-2,09 mg/L) künstlich versetztem Abwasser, welches biologisch ohne chemische Phosphorfällung behandelt wurde, konnten Abbauraten von 50-60 % erzielt werden. Für *DTPMP* liegt der biologische Abbau bei 95 %. Mit der anschließenden chemischen Fällung kann die Reduktionsleistung auf insgesamt 97 % gesteigert werden. Für nicht künstlich versetzte Abwässer konnten für verschiedene Phosphonate Reduktionsleistungen zwischen 70-96 % bestimmt werden [vgl. Nowack, 1997; 2003].

3. Grundlagen – Mikroverunreinigungen

3.1. Mikroverunreinigungen

3.1.1. Begriffsabgrenzung

Als Mikroverunreinigungen oder auch Spurenstoffe werden Stoffe im Abwasser, Trinkwasser und Gewässern bezeichnet, die in geringsten Konzentrationen von Milliardstel- (Nano) bis Millionstel- (Mikro) Gramm pro Liter gefunden werden. Meist sind synthetische organische Chemikalien anthropogenen Ursprungs gemeint aber auch natürliche und geogene Spurenstoffe werden unter diesen Begriff subsumiert. Sie werden als „gefährliche Stoffe“ bezeichnet, wenn sie toxisch, persistent und bioakkumulierbar sind [Adamczak, et al., 2012] und sind nicht mit essentiellen, lebenswichtigen Stoffen, den sogenannten *essentiellen Spurenstoffen* zu verwechseln. Im Sinne der EG-Richtlinie 2000/60/EG (Wasserrahmenrichtlinie, kurz WRRL) sind diese Stoffe als „gefährlich“ charakterisiert oder das Potential hierzu zugesprochen. Die untersuchten Wirkungen beziehen sich meist auf eine (chronische) Exposition aquatischer Fauna und können auf das Hormonsystem zielen oder mutagener, kanzerogener oder reproduktionstoxischer Art sein [Fahlenkamp, 2003; DWA, 2008; Keil, 2008; Abegglen & Siegrist, 2012].

3.1.2. Relevante Stoffgruppen

Gewässer- und somit trink- und abwasserrelevante Mikroverunreinigungen können folgenden Stoffgruppen zugeordnet werden [DWA, 2008; Bode, et al., 2009; Bergmann & Panglisch, 2011]:

- Pharmazeutika
- Industrie- und Haushaltschemikalien
- Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
- Körperpflegemittel, Duftstoffe, Desinfektionsmittel
- Additive in der Abwasser- und Klärschlammbehandlung
- Nahrungsmittel- und Futterzusatzstoffe

Im Allgemeinen kann sich die Qualität und Quantität der im Abwasser vorhandenen Mikroverunreinigungen in Abhängigkeit des Einzugsgebietes unterscheiden. So sind bspw. spezielle Stoffe der Stoffgruppe Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel vermehrt in ländlich geprägten Einzugsgebieten vorzufinden.

Einige Vertreter der genannten Stoffgruppen zeigen hormonelle Wirkungen auf Lebewesen. Sie bilden die Gruppe der sogenannten **endokrin wirksamen Substanzen (EWS)**. Bedeutende Vertreter der endokrin wirksamen Substanzen sind Pharmaka, wie z.B. Kontrazeptiva (Verhütungsmittel) oder Antidiabetika.

Seit längerem werden **Industrie- und Haushaltschemikalien** sowie **Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln** (PBSM) in Bezug auf die Umwelt reglementiert. Ein Neueintrag ist nicht zu erwarten [Welker, 2005].

Erst seit einiger Zeit werden bzgl. Vorkommen und die Wirkungen auf die aquatische Umwelt Daten für **Nahrungsmittel- und Futterzusatzstoffe** erhoben. Die Datenlage ist noch relativ schwach. Bekannt ist, dass bspw. zugelassene Süßungsmittel (*Acesulfam*), Dickungsmittel (*Celluloseether*) und Komplexbildner (*Ethinyldiamintetraessigsäure*, *EDTA*) durch den menschlichen Körper nicht abgebaut werden und aufgrund des unzureichenden Abbaus in biologischen Kläranlagen in die aquati-

sche Umwelt gelangen [Baltes, 1995; Kretzschmann, 1996; Fahlenkamp, 2003; Lange, et al., 2012a; Lange, et al., 2012b].

Additive in Abwasser- und Klärschlammbehandlung werden derzeit nicht als Problemstoffe im Kläranlagenablauf diskutiert. Ende der 1990er Jahre kam es zu einer Fokussierung und kontrovers geführten Diskussion um Stoffe bzw. Stoffgruppen wie *Organosulfide*, *Schwermetalle* und *Polyacrylamide* ohne ein deutliches abschließendes Resultat. 2005 wurde diese Thematik vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft wieder aufgegriffen. Für den Einsatz von synthetischen Polymeren (z.B. *Polyacrylamide*) wurde ein positiver Trend bzgl. der Verminderung der Konzentration im Kläranlagenablauf festgestellt [Schumann, et al., 1997; IWB, 1998; Samm, 1998; Schumann, 1998; ATV, 1999; Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 2005a; 2005b].

Bekannt ist auch das Vorhandensein von **Körperpflegemitteln**, **Duftstoffen** und **Desinfektionsmitteln** in der aquatischen Umwelt. Insbesondere Duftstoffe (z.B. *Moschus-Xylol*, *Tonalide*[®], *Galaxolide*[®]), UV-Filtersubstanzen (z.B. *3-(4-Methylbenzyliden)camper*, *MBE*) oder das Desinfektionsmittel *Triclosan (5-Chlor-2(2,4-dichlorphenoxy)-phenol)* konnten in Kläranlagenabläufen und die aquatische Umwelt analysiert werden. Eine politische Diskussion wird für diese Stoffgruppe derzeit nicht vermehrt geführt [Daughton & Ternes, 1999; Fahlenkamp, 2003; Schullerer, et al., 2003; Ternes, et al., 2003; Kupper, et al., 2006]

Obwohl die oben genannten Stoffgruppen als relevant identifiziert wurden liegt das derzeitige politische und öffentliche Interesse bei der Stoffgruppe **Pharmazeutika**, welche im nachfolgenden näher betrachtet wird.

3.1.2.1. Pharmazeutika

In Deutschland und der Europäischen Union (EU) werden etwa 3.000 unterschiedliche pharmazeutische Wirkstoffe angewandt. In Deutschland sind diese Wirkstoffe in etwa 9.000 verschreibungspflichtigen und nicht-verschreibungspflichtigen Präparaten aufzufinden. Aufgrund der Wirkung und der Verkaufsmengen einiger Pharmazeutika stellt diese Stoffgruppe einen bedeutenden Teil von Mikroverunreinigungen dar [Fahlenkamp, 2003; Ternes, et al., 2004].

Begriffsabgrenzung und Anwendungsgebiete

Pharmazeutika dienen Menschen wie auch Tieren zur Milderung und Heilung von körperlichen oder seelischen Krankheiten oder Krankheitsfolgen sowie deren Prophylaxe. Pharmazeutika werden in Human- und Veterinärpharmazeutika eingeteilt. Bei höher entwickelten Tieren können zugelassene sowie aus Nutzen-Wirkverhältnissen nicht zugelassene Humanarzneimittel verwendet werden. Umgekehrt sind zugelassene Veterinärpharmazeutika für die Anwendung beim Menschen nicht erlaubt. Pharmazeutika sind für eine bestimmte Wirkung, an einem bestimmten Wirkort innerhalb eines Organismus konstruiert. Aufgrund dessen handelt es sich bei diesen Stoffen um i.d.R. stabile Verbindungen mit einer hohen biologischen Wirksamkeit. Sie sind meist polar, in Wasser gut löslich und somit mobil. Des Weiteren sind sie persistent, sprich einem biologischen Umsatz nicht oder nur schlecht zugänglich [Ternes, et al., 2004; SRU, 2007; Keil, 2008].

Umweltrelevanz und umweltrelevante Stoffe

Pharmazeutika können gemäß ihres Anwendungszwecks oder ihrer zellulären Angriffsmechanismen unterteilt werden. Insgesamt können nach dem *SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN (SRU)* [SRU,

2007] neun bezüglich ihrer Verbrauchsmengen und/oder aufgrund ihrer Persistenz und Wirkspezifität umweltrelevante Klassen unterschieden werden. Hierunter fallen Hormone, wie bspw. das Hormon *17 α -Ethinylestradiol*, welche allein aufgrund ihrer endokrinen Wirkung in bereits geringen Konzentrationen von Bedeutung sind [Bergmann, et al., 2008]. Eine weitere aufgrund ihrer Menge und Wirkung bedeutsame Gruppe stellen Antibiotika dar, welche die Bildung von Resistenzen pathogener Keime verursachen können. Insbesondere im Rahmen medizinisch-gesellschaftlicher Fragestellungen und im Rahmen der biologischen Abwasserreinigungen sind hier Gefährdungspotentiale möglich [Fahlenkamp, 2003; SRU, 2007].

BERGMANN ET AL. [2008] führten zur Bewertung der Umweltrelevanz von Pharmazeutika eine umfangreiche Literaturstudie durch. Bewertungskriterien waren Verkaufsmenge, Umweltkonzentration und Umweltgehalte (Oberflächen-, Grund- und Trinkwasser sowie Böden und Wirtschaftsdünger), Umweltwirkungen sowie Umweltverhalten (biologische Abbaubarkeit; Halbwertszeit in Böden). Insgesamt konnten 92 Wirkstoffe aus der Human- und 19 Wirkstoffe und Wirkstoffgruppen aus der Veterinärmedizin als potenziell umweltrelevant identifiziert werden. Aufgrund einer mangelhaften Datenlage konnte allerdings keine abschließende Bewertung formuliert werden. Festgehalten werden kann, dass hinsichtlich ihres Umweltverhaltes (biologische Abbaubarkeit < 10 %, Halbwertszeit im Boden > 60 d) die Antibiotika *Ciprofloxacin*, *Erythromycin*, *Sulfamethoxazol* und *Trimethoprim*, das Metabolit der Lipidsenker *Clofibrat*, *Etofibrat* und *Etofyllinclofibrat*, die *Clofibrinsäure*, das Schmerzmittel mit entzündungshemmender Wirkung *Diclofenac* sowie das Schmerzmittel *Propyphenazon*, das Antiepileptikum *Carbamazepin*, das Hormon *17 α -Ethinylestradiol* sowie die Wirkstoffgruppe der Röntgenkontrastmittel (RKM) von Bedeutung sind. Diese Ergebnisse bestätigten nochmals die vom SRU bereits ein Jahr zuvor zusammengefassten Erkenntnisse zur Belastungslage bzgl. des Eintrages von (Human)Pharmazeutika [SRU, 2007]. Auch das Umweltbundesamt (UBA) hat gewässerrelevante Mikroverunreinigungen aufgrund unterschiedlicher Beurteilungskategorien benannt [UBA, 2011]. Mitunter leitet das UBA eine Priorisierung von Mikroverunreinigungen anhand von Umweltbefunden, ökotoxikologischer Daten und den Verbrauchsmengen ab [ebd.].

Aufgrund ihrer Umweltwirkung wurden die Wirkstoffe *Ciprofloxacin*, *Erythromycin* und *Sulfamethoxazol* sowie *Diclofenac*, *Cabamazepin* und *17 α Ethinylestradiol* als eindeutig umweltrelevant eingestuft. Von den Substanzgruppen Zytostatika und RKM, sowie den Wirkstoffen *Trimethoprim*, *Clofibrinsäure*, dem Antihypertonikum *Metoprolol*, den Schmerzmitteln *Acetylsalicylsäure* und *Paracetamol* sowie dem Antirheumatikum *Ibuprofen* gehen allerdings keine ökotoxikologischen Gefährdungen aus [Bergmann, et al., 2008].

Humanpharmaka werden teilweise auch in der Tierhaltung eingesetzt. Der Hauptteil der angewandten Veterinärpharmazeutika sind Antibiotika gefolgt von Antiparasitika. Insbesondere Antibiotika der Wirkstoffgruppen *Tetrazykline*, *Sulfonamide* und *Aminoglykoside* sind mengenmäßig und aufgrund möglicher Bildung resistenter Keime von Bedeutung. Antiparasitika verfügen über eine breite Wirksamkeit und werden aufgrund dessen trotz der relativ geringen Verbrauchsmengen als potentiell umweltrelevant eingestuft [SRU, 2007].

In Tabelle 2 sind relevante Arzneimittelklassen mit Erläuterung und relevanten Wirkstoffen aufgeführt.

Tabelle 2: Zusammenstellung bedeutsamer Humanarzneimittel [modifiziert nach *SRU, 2007; Bergmann, et al., 2008*]

Wirkstoffklasse	Erläuterung	Wirkstoffe
Analgetika	Behandlung von Schmerzzuständen	a) <i>Metamizol</i> , b) <i>Phenazon</i> , c) <i>Propyhenazon</i> , d) <i>Codein</i> , e) <i>Morphin</i>
Antirheumatika und Antiphlogistika	Behandlung rheumatischer Erkrankungen	a) <i>Ibuprofen</i> , b) <i>Diclofenac</i> , c) <i>Indometacin</i> , d) <i>Ketoprofen</i> , e) <i>Piroxicam</i> , f) <i>Meclofenaminsäure</i>
Antitussiva und Expektorantien	Behandlung von Husten, Erkältungskrankheiten, Bronchitis etc.	a) <i>Ambroxol</i> , b) <i>Codein</i> , c) <i>Dihydrocodein</i> , d) <i>Hydrocodon</i>
Bronchospasmolytika und Antiasthmatica	Behandlung von chronischer Bronchitis und Asthma	a) <i>Salbutamol</i> , b) <i>Terbutalin</i> , c) <i>Fenoterol</i> , d) <i>Clenbuterol</i>
Antibiotika*	Behandlung bakterieller Infektionen	a) <i>Sulfamethoxazol</i> , b) <i>Doxycyclin</i> , c) <i>Ciprofloxacin</i> , d) <i>Roxythrimycin</i> , e) <i>Clarithromycin</i> , f) <i>Oxytetracyclin</i> , g) <i>Tetracyclin</i>
Antihypertonika	Betarezeptorenblocker, zur Behandlung von Bluthochdruck	a) <i>Metoprolol</i> , b) <i>Sotalol</i> , c) <i>Atenolol</i> , d) <i>Propranolol</i> , e) <i>Bisoprolol</i>
Antiepileptika	Behandlung von Epilepsien (Krämpfen)	a) <i>Carbamazepin</i>
Psychopharmaka	Behandlung von psychischen Störungen	a) <i>Diazepam</i>
Zytostatika	Behandlung von Leukämie, Krebs und Tumoren	a) <i>Cyclophosphamid</i> , b) <i>Ifosfamid</i>
Hormone	u.a. zur Verhütung; Eingriff in den Hormonhaushalt	a) <i>17αEthinylestradiol</i>
Röntgenkontrastmittel	Diagnostik; Abbildung von Organen	a) <i>Iomeprol</i> , b) <i>Iopramidol</i> , c) <i>Iopromid</i> , d) <i>Diatrizoat</i> e) <i>Amidotrizoesäure</i>
Lipidsenker	Senkung des Blutfettes	a) <i>Clofibrinsäure</i> , b) <i>Bezafibrat</i>

Elimination im konventionellen Abwasserreinigungsprozess

Im konventionellen Abwasserreinigungsprozess werden Pharmazeutika stoffspezifisch unterschiedlich abgebaut. Der Abbau reicht von praktisch keiner „Elimination“ bei Zytostatika bis hin zur nahezu hundertprozentigen „Elimination“ bei dem z.B. leicht abbaubaren Schmerzmittel *Paracetamol*. Allerdings ist der Begriff „Elimination“ zu relativieren. Insbesondere bei den oxidativen Verfahren – sei es bei dem oxidativen biologischen Abbau aber auch bei der Ozonierung – erfolgt i.d.R. nur ein Teilabbau, d.h. es entstehen Transformationsprodukte die ihrerseits toxische „Schadstoffe“ sein können. Das „Nichtwiederfinden“ einer Substanz heißt ergo nicht, dass diese Substanz komplett zu CO₂ und H₂O abgebaut wurde. Dies unterscheidet oxidative Verfahren aber auch anaerobe Abbauprozesse von adsorptiven Verfahren, bei denen keine Veränderung sondern ein tatsächliche Elimination der Stoffe mit dem Adsorbens erfolgt. Vor diesem Hintergrund sind die nachfolgend zusammengefassten Ergebnisse zur Abbaubarkeit, Elimination oder Reduktion von Schadstoffen zu sehen.

Untersuchungen von FAHLENKAMP [2003] im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Bundeslandes Nordrhein-Westfalen (MUNLV NRW) an den kommunalen mechanisch-biologischen, mit einer weitergehenden Phosphatelimination und nachgeschalteter Filtrationseinheit ausgestatteten Kläranlage Köln-Stammheim und Düsseldorf-Süd, konnten nur für einen geringen Teil der untersuchten Arzneimittelverbindungen gute Eliminationsraten beobachtet werden. Von 20 untersuchten Verbindungen konnten zwei Verbindungen, der Lipidsenker *Bezafibrat* und das Antirheumatikum *Ibuprofen* zu > 90 % abgebaut werden. Fünf Verbindungen hierunter das Antiepileptikum *Carbamazepin*, das Lipidsenker-Metabolit Clofibrinsäure, das Antihypertonikum *Propranolol* und die Antibiotika *Clarithromycin* und *Roxithromicin* wurden z.T. deutlich unter 25 % eliminiert. Die Wirkstoffe *Diclofenac*, *Carbamazepin*, *Metoprolol* und *Bezafibrat* stellen nach METZGER [2010] die untersuchten Einzelwirkstoffe dar, die regelmäßig mit den höchsten Konzentrationen in Kläranlagenabläufen gefunden wurden. Diese zum Teil zu FAHLENKAMP [2003] widersprüchliche Beobachtung, konnte auch von Fahlenkamp selbst bei einem im Rahmen der oben aufgeführten Untersuchung durchgeführten Literaturvergleich festgestellt werden:

„Der Vergleich der Werte zeigt, dass es für die pharmazeutischen Wirkstoffe, teilweise schwierig ist allgemein gültige Aussagen über Abwasserkonzentrationen und Eliminationsleistungen von Kläranlagen zu treffen. Es treten teilweise große Unterschiede sowohl in den Zulaufkonzentrationen als auch in den Eliminationsraten auf. Dies hängt vermutlich mit einem unterschiedlichen regionalen und länderspezifischen Indikationsverhalten zusammen; ferner ist die Eliminationsrate von der Art der Kläranlage abhängig“ [Fahlenkamp, 2003, S. 272].

3.2. Eintragswege in die aquatische Umwelt

Mikroverunreinigungen und organische Phosphonate gelangen durch die zweckbestimmte Nutzung oder die unsachgemäße Entsorgung in das Abwasser. Als Quellen kommen somit Haushalte, die Industrie und das Gewerbe in Frage. Aufgrund ihrer Stoffeigenschaften werden Mikroverunreinigungen und organische Phosphonate biologisch nicht oder nur unvollständig abgebaut oder in andere, oft unbekannte Produkte transformiert, sodass konventionelle biologische Kläranlagen keine ausreichende Barriere darstellen. Polare und somit gut wasserlösliche Stoffe gelangen über den Kläranlagenablauf in den Vorfluter, während unpolare sowie lipophile Stoffe hauptsächlich im bzw. am Klärschlamm adsorbiert werden. Hieraus ergeben sich mehrere mögliche Expositionspfade in die aquatische Umwelt und das Trinkwasser:

- Die durch den Kläranlagenablauf in das Gewässer emittierten polaren Stoffe können bei der Nutzung des Gewässers als Trinkwasserquelle bei nicht ausreichender Aufbereitungstechnik ins Trinkwasser gelangen.
- Stoffe, die hauptsächlich am Klärschlamm sorbiert vorliegendelangen bei der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm über Bodenerosion oder Desorptionsprozesse in das Oberflächengewässer bzw. Grundwasser und u.U. bei entsprechender Nutzung und nicht ausreichender Aufbereitung in das Trinkwasser.

Neben der Freisetzung durch Kläranlagen können Mikroverunreinigungen, wie beispielsweise Veterinärpharmazeutika, über tierische Ausscheidungen (Gülle/Dung) in die Umweltmatrix Boden emittiert werden. In Abhängigkeit der Stoffeigenschaften ist der Transport in die aquatische Umwelt und den menschlichen Nahrungskreislauf möglich. In Abbildung 8 werden die wesentlichen Eintragspfade von Mikroverunreinigungen dargestellt.

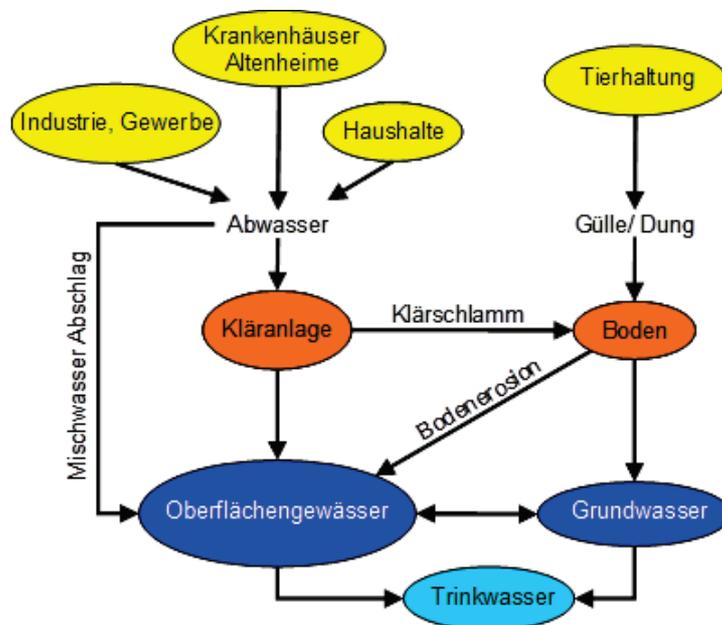


Abbildung 8: Eintragspfade von Mikroverunreinigungen in die aquatische Umwelt [modifiziert nach *Merkel, 2004; Giger, 2005*]

3.3. Regulativer Rahmen

Derzeit gibt es in der Abwasserverordnung (AbwV) – insbesondere Anhang 1 „Häusliches und kommunales Abwasser“ – für die meisten in der aktuellen Diskussion stehenden Mikroverunreinigungen und organischen Phosphonate keine Grenzwerte. Auch die Wasserrahmenrichtlinie sowie ihre Tochtrichtlinie 2008/105/EG enthalten keine Regelungen bezüglich der oben genannten Stoffe in Kläranlagenabläufen und Gewässern. Für Deutschland lassen sich im Hinblick auf rechtliche Kriterien für Mikroverunreinigungen bislang nur Zielwerte und fürs Trinkwasser geltende gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) anführen. Mit dem im Frühjahr 2012 von der Europäischen Kommission veröffentlichten Vorschlag „zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“ erfolgte allerdings der erste Vorstoß der EU die neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse regulativ zu berücksichtigen.

3.3.1. Die EG-Wasserrahmenrichtlinie

Die im Jahr 2000 veröffentlichte und in Kraft getretene Wasserrahmenrichtlinie verfolgt die Ziele für die EU sämtliche Oberflächengewässer sowie das Grundwasser zu schützen um eine a) nachhaltige und gerechte Wassernutzung zu bewirken, b) die Grundwasserverschmutzung zu reduzieren, c) die Hoheitsgewässer und Meeresgewässer zu schützen und d) die Meeresumwelt von anthropogenen synthetischen Stoffen, die als prioritär gefährlich eingestuft werden zu bewahren und das Maß natürlich vorkommender Stoffe auf den Wert der Hintergrundkonzentration zu reduzieren [Art.1]. Die Wasserrahmenrichtlinie wurde im Jahr 2009, 2010 und 2011 durch das Wasserhaushaltsgesetz (WHG), die Verordnung zum Schutz des Grundwassers (GrwV) und die Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (OGewV) in deutsches Recht überführt.

Zur Umsetzung der oben genannten Ziele werden der *chemische* und *ökologische Zustand* für Oberflächengewässer, sowie des *chemische* und *mengenmäßige* Zustand für Grundwässer bewertet. Sämtliche relevanten Oberflächengewässer und Grundwässer sollen den Zustand „gut“ erreichen.

In Bezug auf Kläranlageneinleitungen sind i.d.R. der chemische und ökologische Zustand des angeschlossenen Oberflächengewässers von Interesse. Der **gute chemische Zustand** eines Oberflächengewässers ist per Definition „[...] der Zustand, den ein Oberflächengewässer erreicht hat, in dem kein Schadstoff in einer höheren Konzentration als den Umweltqualitätsnormen vorkommt [...]“ [Art. 13 & Anh. VII]. Darüber hinaus werden Maßnahmen zur schrittweisen Reduzierung von Einleitungen für einzelne „[...] Schadstoffe oder Schadstoffgruppen gefordert, die ein erhebliches Risiko für oder durch die aquatische Umwelt darstellen, einschließlich der entsprechenden Risiken für Gewässer, die zur Trinkwasserentnahme genutzt werden“ [Art. 16, Abs. 1] gefordert. Für prioritär gefährliche Stoffe, gilt „[...] die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten [...]“ [Art. 16, Abs. 1]. Die aktuelle Liste von prioritär gefährlichen Stoffen und der Umweltqualitätsnormen (UQN) ist in der EG-Richtlinie 2008/105/EG zu finden.

Der **ökologische Zustand** wird als die „Qualität von Struktur und Funktionsfähigkeit aquatischer, in Verbindung mit Oberflächengewässern stehender Ökosysteme [...]“ [Art. 2, Nr. 21] definiert. Der *gute Zustand* definiert sich über ein in Anhang V dargestelltes Klassifizierungssystem. Allgemein werden hierzu biologische, hydromorphologische und physikalisch-chemische Qualitätskomponenten betrachtet. Von den drei genannten Qualitätskomponenten sind die physikalisch-chemischen Qualitätskomponenten maßgeblich von Abwassereinleitungen beeinflussbar, da sie Parameter wie u.a. Salzgehalt, Nährstoffverhältnisse, spezifische synthetische und spezifische nichtsynthetische Schadstoffe enthalten [Anh. V]. Während für die spezifischen synthetischen und nichtsynthetischen

Schadstoffe die UQN in der EG-Richtlinie 2008/105/EG maßgeblich sind, müssen die Mitgliedsstaaten zur Bewertung der weiteren Qualitätskomponenten relevante und geeignete Kenngrößen anwenden. Hierzu hat die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) im Jahr 2007 einen Vorschlag für Schwellenwerte, die den Übergang von „sehr guten“ zum „guten“ Zustand (=Hintergrundwert) und „guten“ zum „mäßigen“ Zustand bzw. Potential (=Orientierungswert) beschreiben, veröffentlicht [LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 2007].

Die Nährstoffverhältnisse werden mit den Parametern Gesamtphosphor (P_{Ges}), ortho-Phosphat-Phosphor ($o-PO_4-P$) und Ammonium-Stickstoff (NH_4-N) beschrieben. Die hierfür geltenden Orientierungswerte unterscheiden sich in Abhängigkeit des Gewässertyps [vgl. ebd.]. In Tabelle 3 werden für die oben genannten Nährstoffparameter die Bereiche der Orientierungswerte angegeben.

Tabelle 3: Zusammenstellung der LAWA-Orientierungswerte für ausgewählte Parameter [LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 2007]

Anforderung	P_{Ges}	$o-PO_4-P$	NH_4-N
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Hintergrundwert	0,05-0,10	0,01-0,02	0,02-0,04
Orientierungswert	0,10-0,30	0,07-0,20	0,10-0,30

Bemerkung: Alle Werte als Mittelwert

Je nach Anteil des gereinigten Abwassers am Gewässerstrom und des stoffspezifischen Rückhaltevermögens der WRRL-relevanten Parameter durch eine Kläranlage, kann das Erreichen des guten chemischen und ökologischen Zustandes gefährdet sein. Zum Beispiel kann – vereinfacht angenommen – ein Abwasseranteil einer kommunalen Kläranlage von 10 % an einem Gewässer, bei einem nach Anhang 1 des *Abwasserverordnung (AbwV)* geltenden Grenzwertes für P_{Ges} von **1 mg/L** an die untere Grenze des Orientierungswertes reichen.

Bis zum Abschluss der ersten Bewirtschaftungsperiode im Jahr 2015 soll für alle Oberflächengewässer und Grundwässer der „gute Zustand“ erreicht werden. Ausnahmen sind möglich (Fristverlängerungen bis maximal 2027). Weitern soll in der ersten Bewirtschaftungsperiode für die in Flussgebietseinheiten eingeteilten Gewässer Bewirtschaftungspläne in denen u.a. der Ist-Zustand, Maßnahmenprogramme, Umsetzungsbeschreibungen und bereits praktisch erfolgte Schritte dargestellt werden, erstellt und Maßnahmen umgesetzt werden [vgl. Art. 4, 13 und Anh. VII].

3.3.2. Vorschlag zur Änderung der EG-Wasserrahmenrichtlinie

Am 31.01.2012 wurde durch die Europäische Kommission ein Vorschlag „zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“ veröffentlicht. In dem unterbreiteten Vorschlag werden 15 weitere Stoffe und Stoffgruppen zur Aufnahme in die Liste der prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe vorgeschlagen. Hierbei handelt es sich in der Hauptsache um Industriechemikalien, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Darüber hinaus werden aber auch pharmazeutische Wirkstoffe wie *17 α -Ethinylestradiol* (EE2, Hormon, Kontrazeptiva, endokrin wirksam), *17 β -Estradiol* (E2, Hormon, endokrin wirksam) und *Diclofenac* (Analgetikum) vorgeschlagen. Eine vollständige Liste der neuen Stoffe und exemplarisch der zugehörigen Umweltqualitätsnorm (UQN) für den Jahresdurchschnitt (JD) wird nachfolgend in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4: Zusammenstellung der 15 vorgeschlagenen Stoffe, 7 Stoffgruppen und ihren Jahresdurchschnitt-Umweltqualitätsnormen [nach *Europäische Kommission*, 2012]

Stoff / Stoffgruppe	Stoffklasse	JD-UQN Binnenober- flächen-gewässer [$\mu\text{g/L}$]	JD-UQN Sonstige Ober- flächengewässer [$\mu\text{g/L}$]
Dicofol	Akarizid	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$
Perfluoroktansäure	Tensid	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
Quinoxifen	Fungizid	0,15	0,015
Dioxine und dioxinähnliche Verbindungen		Biota – 0,008 $\mu\text{g/kg-TEQ}$	Biota – 0,008 $\mu\text{g/kg-TEQ}$
Aclonifen	Herbizid	0,12	0,012
Bifenox	Herbizid	0,012	0,0012
Cybutryn	Algizid	0,0025	0,0025
Cypermethrin	Insektizid	8×10^{-5}	8×10^{-6}
Dichlorvos	Insektizid	6×10^{-4}	6×10^{-5}
Hexabromcyclododecan	Flammschutz	0,0016	0,0008
Heptachlor und Heptachloepoxid	Insektizid	2×10^{-7}	1×10^{-8}
Terbutryn	Herbizid	0,065	0,0065
17 α Ethinylestradiol	Hormon	$3,5 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}
17 β Estradiol	Hormon	4×10^{-4}	8×10^{-5}
Diclofenac	Analgetikum	0,1	0,01

Weiterhin sollen für einige bereits geregelte Stoffe Umweltqualitätsnormen verschärft werden. Zusätzlich wurden Umweltqualitätsnormen für bestimmte Stoffe in Gewässerfauna wie bspw. Fischen vorgeschlagen (*Biota-Umweltqualitätsnormen*). Außerdem werden Sonderbestimmungen für Stoffe, die sich wie gefährliche Stoffe verhalten und die Erstellung einer Beobachtungsliste von maximal 25 ausgewählten Stoffen oder Stoffgruppen, zum Ziel der Erhebung von Überwachungsdaten zur Unterstützung zukünftiger Überprüfungsverfahren im Zusammenhang der Liste der prioritären und prioritär gefährlichen Stoffen, vorgeschlagen [ebd.]

Auf den Vorschlag setzt das im Frühsommer 2012 erschienene Politikmemorandum der DWA auf, wo die DWA „[...] bei diesen aus dem EU-Gewässerschutzrecht stammenden Vorgaben großen Wert auf eine Harmonisierung mit dem Stoffuntersuchungs- und Bewertungsprogramm der EU gemäß REACH-Verordnung“ legt. Insbesondere die Festlegung von UQN, die derzeit analytisch nicht nachgewiesen werden können, wird als nicht sachgerecht bezeichnet.

Die wesentlichen Forderungen bezogen auf die vorgeschlagene WRRL der DWA im Rahmen des Politikmemorandums sind:

- schwerpunktmäßig Zulassungsbeschränkungen vor Grenzwerten für Arzneimittel
- wissenschaftlich basierte Folgeabschätzungen bevor weit verbreitete Arzneistoffe (z.B. Diclofenac) im Gewässer reguliert werden

Forderungen der DWA bzgl. Mikroverunreinigungen:

- Harmonisierung gewässerbezogener Aktivitäten mit Vorgaben des EU-Chemikalienrechts
- Bewertung- und Minderungsstrategien müssen wissenschaftlich anerkannte Kriterien und das Vorsorgeprinzip angemessen berücksichtigen
- Risikokommunikation
- Bei Auswahl und Umsetzung der Maßnahmen soll zwischen vorgeschalteten und nachgeschalteten Maßnahmen angesetzt werden. Hierbei soll ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt werden, der toxikologische, ökologische, ökonomische und energetische Aspekte berücksichtigt.
- Die flächendeckende Integration der vierten Behandlungsstufe ist abzulehnen.

Im Gegensatz hierzu steht die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) dem Vorschlag der Kommission positiv gegenüber. Allerdings sollen bei der Herleitung der UQN nicht ausschließlich ökologische Faktoren, sondern auch der Faktor „Trinkwassernutzung“ beachtet werden (Diskrepanz zwischen UQN und der EU-Trinkwasserrichtlinie). Aufgrund der derzeit analytisch nicht erreichbaren UQN warnt auch die IAWR vor nicht absehbaren Konsequenzen für die Trinkwasserproduktion. So sollen die nicht „erreichbaren“ UQN zu keinen Restriktionen bzgl. der Trinkwasserproduktion und ihren etablierten Verfahren führen [IAWR, 2012].

3.3.3. Unverbindliche Vorgaben und Strategieansätze

Während auf der rechtlichen Ebene noch keine verbindlichen Vorgaben für immissionsseitige Zielwerte für Mikroverunreinigungen im Oberflächengewässer existieren, wurden von verschiedenen Fachinstitutionen und Interessengruppen nicht verbindliche Zielwerte und gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für Mikroverunreinigungen im Wasserkreislauf erarbeitet. Im Folgenden werden diese vorgeschlagenen Zielwerte kurz eingeführt:

1. Rhein-Memorandum (2003)
2. GOW-Konzept des Umweltbundesamtes (UBA) (2003)
3. Projekt Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2004)
4. Memorandum von ARW, ATT, AWBR, AWWR, DVGW und DWA (2010)
5. Strategiepapier der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (2010)

Ad 1)

Die Internationale Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet (IAWR) hat mit dem Ziel einer Sicherung und Verbesserung der Trinkwasserversorgung am Rhein das sogenannte Rhein-Memorandum erarbeitet. Das Rhein-Memorandum 2003 ist die vierte Überarbeitung des erstmals 1973 eingeführten Instrumentariums zur Verbesserung der Gewässerbeschaffenheit im

Rheineinzugsgebiet. Es enthält überarbeitete Zielwerte für Wasserinhaltsstoffe und neuer Problemstoffe wie Arzneimittelrückstände und Stoffe mit hormoneller Wirkung [IAWR, 2003].

Ad. 2)

Das Umweltbundesamt hat im Jahr 2003 eine Empfehlung für einen gesundheitlichen Orientierungswert (GOW) für in Trinkwasser nachgewiesene Stoffe deren humantoxikologische Bewertung nicht vollständig oder nicht möglich sind oder nicht durch einen Grenzwert, sondern durch in der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) gestellte chemische Trinkwasseranforderungen geregelt werden, herausgegeben. Dieser GOW ist gesetzlich nicht bindend und liegt bei 0,1 µg/L. Der GOW wurde so bemessen, dass bei lebenslanger Aufnahme von Trinkwasser keine Besorgnis zu erwarten ist und eine zukünftige Bewertung keinen niedrigeren GOW bewirkt. Bei stark genotoxischen trinkwassergängigen Stoffen soll der GOW allerdings auf eine Expositionsdauer von 10 Jahren beschränkt werden. Der GOW liegt für diese Stoffe bei 0,01 µg/L. Der Schutz vor nicht genotoxischen Stoffen, die eine Wirkschwelle aufweisen, wird mit diesem GOW ebenfalls gewährleistet. Je nach Bewertungsgrundlage (Daten ökotoxikologischer Studien) und Bewertung können die Stoffe in andere Wertekategorien eingeteilt werden, bei denen weniger strenge GOW angesetzt werden [UBA, 2003]. Obwohl der GOW für Trinkwasser gilt, wird dieser auch als Maßstab für Oberflächengewässer, die insbesondere zur Trinkwassergewinnung herangezogen werden, angewandt.

In UBA [2009] und DIETER & GRUMMT [2012] sind hierzu weiterführende Literaturstellen gegeben.

Ad 3)

Im Rahmen eines von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) geförderten Forschungsprojektes wurden für 40 potenziell flussgebietsspezifisch relevante Stoffe Qualitätsnormen zum Schutz aquatischer Lebensgemeinschaften in Oberflächengewässer vorgeschlagen. Ziel dieser Arbeiten war es, eine Bewertungsgrundlage für gewässerrelevante Stoffe zu schaffen. Die Ableitung der Umweltqualitätsnorm-Vorschläge folgt dem von der WRRL vorgegebenen Verfahren. Sie beruht auf Toxizitätsdaten aus längerfristigen oder akuten Wirkungstests vor allem für die Organismengruppen der Algen, Kleinkrebse und Fische. In Abhängigkeit von der Datenlage wird der niedrigste valide Toxizitätswert durch einen Sicherheitsfaktor dividiert, der zwischen 10 und 1.000 liegt.

Von den betrachteten 40 Substanzen wurden für 17 Stoffe Qualitätsnorm-Vorschläge oberhalb einer Konzentration von 1 µg/L berechnet. Bei 12 Stoffen liegt der Wert zwischen 0,1 µg/L und 1 µg/L und bei 5 Stoffen unter 0,1 µg/L. Für einige Stoffe, insbesondere für Arzneimittelwirkstoffe, konnten aufgrund fehlender ökotoxikologischer Daten keine Qualitätsnorm-Vorschläge abgeleitet werden. Hier sind noch weitere Untersuchungen nötig, um eine sichere Datenbasis zu erreichen [Jahnel, et al., 2006].

Ad 4)

Verschiedene wasserwirtschaftliche Fachverbände (ARW, ATT, AWBR, AWWR, AWE und DVGW¹) haben am März bzw. November 2011 das Positionspapier mit dem Titel: „Forderungen zum Schutz

¹ ARW: Arbeitsgemeinschaft der Rheinwasserwerke e. V.

ATT: Arbeitsgemeinschaft Trinkwassertalsperren e. V.

AWBR: Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein

AWWR: Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke an der Ruhr

AWE: Arbeitsgemeinschaft der Wasserversorger im Einzugsgebiet der Elbe

DVGW: Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V.

von Oberflächengewässern zur Sicherung der Trinkwasserversorgung“ vorgelegt. In diesem Positionspapier sind Zielwerte formuliert, die für als Ressource zur Trinkwassergewinnung genutzte Oberflächengewässer gelten und deren Einhaltung den sicheren Einsatz von einfachen, naturnahen Aufbereitungsverfahren (wie z.B. Sandfiltration) erlaubt. In diesem Papier werden u.a. Zielwerte für Arzneimittelrückstände und EWS vorgeschlagen [ARW, et al., 2010].

Ad 5)

Die Internationale Kommission zum Schutz des Rheines (IKSR) führt seit dem Jahr 2001 das Programm zu nachhaltigen Entwicklung des Rheins – Rhein 2020 – durch. In diesem Programm sollen die Ziele der WRRL und anderer internationaler Vereinbarungen (z.B. OSPAR²) umgesetzt werden. Wesentliches Ziel ist die Entwicklung bzw. der Erhalt der Wasserqualität des Rheins, die neben ökologischen Ansprüchen, eine „[...] Trinkwassergewinnung mit einfachen, naturnahen Aufbereitungsverfahren [...]“ erhält bzw. ermöglicht. Im Rahmen dessen wurde 2010 das Strategiepapier „Strategie Mikroverunreinigungen – Strategie für die Siedlungs- und Industrieabwässer- erstellt [IKSR, 2010e]. Neben der Definition des Begriffs „organische Mikroverunreinigungen“ wurden 10 Stoffgruppen nach 5 Relevanzkriterien („Gemessen im Rheineinzugsgebiet“, „Emission“, „persistent“, „ökotoxisch“, „trinkwasserrelevant“) für die Evaluation und Maßnahmenentwicklung ausgewählt. Für fünf Stoffgruppen (Humanarzneimittel, Biozide und Korrosionsschutzmittel, Estrogene, Röntgenkontrastmittel und Duftstoffe) liegen derzeit Auswertungsberichte vor. Neben Maßnahmen an der Quelle (z.B. Zulassungsbeschränkungen, Substitution, Aufklärung etc.), Information der Öffentlichkeit, dezentraler Abwasserbehandlung und der Erweiterung des Messprogrammes wurde insbesondere die Erweiterung von kommunalen Kläranlagen mit einer Ozon- oder Aktivkohlebehandlungsstufe vorgeschlagen. Allein für die Röntgenkontrastmittel wurden dezentrale Maßnahmen (z.B. reduktive Dehalogenierung, elektrische Verbrennungstoiletten) anstatt zentraler Abwasserbehandlungsmaßnahmen (Ozon, Aktivkohleadsorption) favorisiert, da diese für Röntgenkontrastmittel keine hohe Wirksamkeit aufweisen [IKSR, 2010b; 2010c; 2010d; 2010a; 2011]

Die Werte der Konzepte 1), 2), 3) und 4) sind in Tabelle 5 gegenübergestellt.

² Konvention zum Schutz der Meeresumwelt des Nord-Ost-Atlantiks, www.ospar.org

Tabelle 5: Vergleich von immissionsseitigen Zielwerten in Gewässern [IAWR, 2003; UBA, 2003; LAWA zitiert in *Jahnel, et al.*, 2006; ARW, et al., 2010]

		ARW et al.	IAWR	LAWA	UBA
PFT und übrige Halogenverbindungen	µg/L	0,1	0,1		
sonstige schwer abbaubare Stoffe	µg/L	1*	1		
synth. Komplexbildner (EDTA, DTPA)	µg/L	5*	5	2.200	
Pestiziden und Metaboliten	µg/L	0,1*	0,1		
Endokrin wirksame Substanzen	µg/L	0,1*	0,1		
Biozide	µg/L	0,1*	0,1		
Arzneimittelrückstände	µg/L	0,1*	0,1		
Carbamazepin	µg/L			0,5	0,3
Clofibrinsäure	µg/L			5	
Diclofenac	µg/L			0,1	0,3
Röntgenkontrastmittel (Amidotrizoesäure)	µg/L	1			1*

Bemerkung: * je Einzelstoff

4. Behandlungsmöglichkeiten für Mikroverunreinigungen

Zur weitergehenden Behandlung von Kläranlagenabläufen mit dem Fokus Reduktion von Mikroverunreinigungen scheinen sich derzeit zwei Technologien, die Aktivkohleadsorption und die Oxidation mit Ozon, durchzusetzen. Darüber hinaus gibt es weitere vielversprechende Ansätze, die allerdings für Spezialfälle geeignet sind oder sich im frühen Stadium der Forschung befinden, wie bspw. der Einsatz von Ferrat [vgl. *Abegglen & Siegrist, 2012*].

Im Nachfolgenden werden Grundsätze des biologischen Abbaus, sowie Grundsätze und Anwendungsbeispiele der Aktivkohleadsorption und der Oxidation, im speziellen der Oxidation mit Ozon, dargestellt und bewertet.

4.1. Biologischer Abbau

Folgende Randbedingungen begünstigen den biologischen Abbau resp. die Reduktion der Mikroverunreinigungen in Kläranlagen [vgl. *Ternes, et al., 2004; Cornel, 2007*]:

- Hohes Schlammalter begünstigt den weitergehenden Abbau
- Nitrifikation / Denitrifikation
- Kaskadierte Bauweise, minimierte Rezirkulation („Rohrreaktor bei pseudo 1. Ordnung, Reaktionskinetik günstiger als „Rührkessel“)
- Minimierung der Rückführung / Kreislaufführung (siehe oben).
- Schönungsteiche / Filter
- Schlammfäulung

Fazit: Für eine weitergehende Verminderung von Mikroverunreinigungen reicht der konventionelle Klärprozess nicht aus, sondern muss durch physikalische Verfahren wie z.B. die Adsorption an Aktivkohle und/oder durch chemische Verfahren wie z.B. die Oxidationsverfahren unterstützt werden. Ein stabiler und ggf. optimierter Betrieb der biologischen Verfahrensstufe ist aber auf jeden Fall dienlich.

4.2. Adsorption an Aktivkohle

Grundlagen

Die Adsorption an Aktivkohle stellt eine Möglichkeit dar, gelöste organische Stoffe, welche sich biologisch nicht oder nur schwer abbauen lassen, aus Abwässern zu entfernen. Darüber hinaus kann auch die Toxizität des Abwassers für Wasserlebewesen vermindert werden [*Abegglen & Siegrist, 2012*]. Auch wenn Untersuchungen zeigen, dass speziell schlecht abbaubare Abwasserinhaltsstoffe gut adsorbierbar sind - so kann das Aktivkohle-Adsorptionsverfahren keine Allzweckwaffe für alle nicht abbaubaren organischen (Spuren-)Stoffe sein. Eine erfolgreiche und wirtschaftliche Anwendung setzt neben grundlegenden Kenntnissen über die Wechselwirkungen zwischen der Aktivkohle und den zu entfernenden organischen Stoffen (dem Adsorptiv) auch Kenntnisse der sonstigen Rahmenbedingungen, wie z.B. der Sorptivkonzentration, der Zusammensetzung der Lösung, der Wassertemperatur etc. voraus. In aller Regel sind Versuche mit dem zu behandelnden Abwasser durchzuführen [*Sontheimer, et al., 1985; Cornel, 2004; Abegglen & Siegrist, 2012*].

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung von Stoffen an der (inneren) Oberfläche eines porösen Festkörpers. Diese Anreicherung wird hauptsächlich durch physikalische Kräfte, den soge-

nannten van der Waals'schen Kräften, bewirkt, die nur über sehr kurze Distanzen wirksam sind. Diese physikalische Adsorption ist in der Regel reversibel; der umgekehrte Prozess heißt Desorption.

Bei der Adsorption von organischen Substanzen aus wässriger Lösung stellt sich in der Regel ein Gleichgewicht zwischen der so genannten Beladung, d.h. der Massenkonzentration auf der Aktivkohle (z.B. g/kg) und der Konzentration des Stoffes im Abwasser (z.B. mg/m³) ein, welches nicht vorausberechenbar ist, sondern experimentell ermittelt werden muss. Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Adsorption sind die Qualität und Beschaffenheit des Adsorbens (der Aktivkohle), die Eigenschaften des Adsorptivs, die physikalisch-chemischen Randbedingungen sowie die gewählte Verfahrenstechnik [Sontheimer, et al., 1985].

Die erreichbare Beladung hängt zunächst von dem Adsorbens ab, und zwar insbesondere von der Größe der inneren Oberfläche (600-1.000 m²/g), der Porenstruktur und der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche [ebd.].

Bezüglich der Eigenschaften des Adsorptivs spielen Molekülgröße, Löslichkeit, Polarität, Hydrophilie sowie die Substituenten (funktionelle Gruppe) die größte Rolle. In der Regel steigt die Adsorbierbarkeit mit abnehmender Löslichkeit, geringerer Polarität und je hydrophober der gelöste Stoff ist. Als erster Anhalt für Polarität/Hydrophobie kann ggf. der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} dienen. Große Moleküle werden meist besser adsorbiert, sofern die Porenstruktur ein Eindringen in die Poren zulässt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Gleichgewichtseinstellung mit zunehmender Molekülgröße länger dauert. Substituenten beeinflussen ggf. Löslichkeit und Polarität [Pöpel, et al., 1988].

Die dritte Gruppe der Einflussgrößen bezieht sich auf das physikalisch/chemische Umfeld. Je höher die Wassertemperatur, desto schlechter ist in der Regel die erreichbare Gleichgewichtsbeladung; typisch für einen exothermen Vorgang. Der pH-Wert spielt eine wesentliche Rolle bei dissoziierbaren Verbindungen und muss so gewählt werden, dass der zu adsorbierende Stoff in seiner molekularen Form vorliegt, da im dissoziierten Zustand aufgrund der ladungstragenden Gruppen die Polarität höher ist [ebd.].

Anwendung

Zur Auswahl stehen im Wesentlichen der Einsatz von körniger Aktivkohle (GAK, Korngröße wenige Millimeter) in offenen oder geschlossenen durchströmten Filtern sowie die Zugabe von Pulverkohle (PAK, Korngröße wenige Mikrometer) in den Ablauf der Nachklärung oder direkt in das Belebungsbecken. Das letzte, sogenannte „Powdered Activated Carbon Treatment“ (engl. Pulveraktivkohlebehandlung), kurz PACT-Verfahren, findet hauptsächlich zum Schutz der biologischen Reinigungsstufe vor toxischen und/oder inhibierenden Abwasserfrachten Einsatz. Hauptanwendungsgebiet liegt in der Industrieabwasserbehandlung. Obwohl die direkte Zugabe von Pulveraktivkohle einige Vorteile für den biologischen Gesamtprozess aufweist ist das Verfahren aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten für die kommunale Anwendung uninteressant [vgl. Metcalf & Eddy Inc., 2004].

PAK-Verfahren

Beim so genannten nachgeschalteten Einrührverfahren (siehe Abbildung 9) wird suspendierte pulverförmige Aktivkohle in einem ggf. kaskadierten Kontaktreaktor in Mengen von 10-20 g pro m³-Abwasser dosiert und dort dem Ablauf der Nachklärung vermischt. Nach einer Kontaktzeit von ca. 15-30 Minuten wird die Kohle meist mittels Flockung / Sedimentation abgetrennt. Um den Aktivkohleverbrauch zu minimieren kommen häufig mehrstufige Verfahren (Rückführung PAK), mit denen eine höhere Beladung der Aktivkohle erreicht werden kann zum Einsatz. Durch die nachgeschaltete Anwendung werden gezielt nur solche Abwasserinhaltsstoffe adsorbiert, die biologisch nicht abgebaut wurden, was sich im Hinblick auf die konkurrierende Adsorption günstig auf den Aktivkohleverbrauch auswirkt. Mit den oben genannten Verfahrensparametern lässt sich die Konzentration im Ablauf der biologischen Reinigungsstufe von einer breiten Palette an Mikroverunreinigungen um etwa 80 % reduzieren (= Reduktion des CSB).

Nachteilig ist, dass ein gesonderter Reaktionsraum notwendig ist und nach vollzogener Adsorption die PAK vom Wasser in einer gesonderten Verfahrensstufe abzutrennen ist. Hierbei hat sich gezeigt, dass eine alleinige Sedimentation nicht ausreichend ist um feinste PAK-Partikel vom behandelten Abwasser zu trennen, sodass in der Regel die Zugabe von Polymer und eine Filtration z.B. über einen Sandfilter notwendig ist. Für einen großtechnischen Einsatz bietet sich hier die Schnellfiltration in mehrschichtigen Flockungsfiltern nach Polymerzugabe an [Menzel & Rott, 1991; Menzel, 1997; Metzger, 2010; Abegglen & Siegrist, 2012].

GAK-Verfahren

Bei dieser Verfahrensvariante durchströmt das zu behandelnde ggf. vorfiltrierte feststoffarme Abwasser in (Druck-) Filter eingebrachte Schüttungen körniger Aktivkohle. Hierdurch können im Gegensatz zum Einsatz von PAK höhere Beladungen erreicht werden. Werden mehrere Filter in Serie betrieben, so kann die Kornaktivkohle maximal – d.h. bis zum Adsorptionsgleichgewicht – mit dem zulaufenden Wasser beladen werden. Die erschöpfte Aktivkohle wird anschließend entnommen, reaktiviert und kann dann erneut zur Adsorption eingesetzt werden. Eine biologische Aktivität in den Aktivkohlefiltern ist nicht auszuschließen, welche aufgrund hoher möglicher Adaptionszeiten, die Reduktion biologisch schlecht abbaubarer Substanzen unterstützen kann. Die

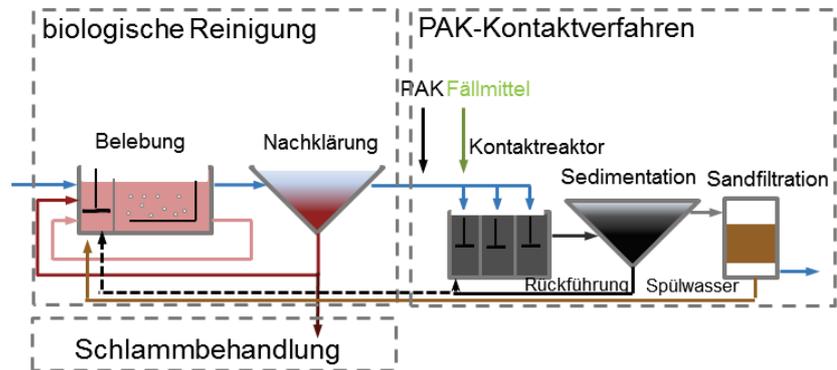


Abbildung 9: Verfahrensschema nachgeschaltete PAK-Behandlung nach ABEGGLEN & SIEGRIST [2012]

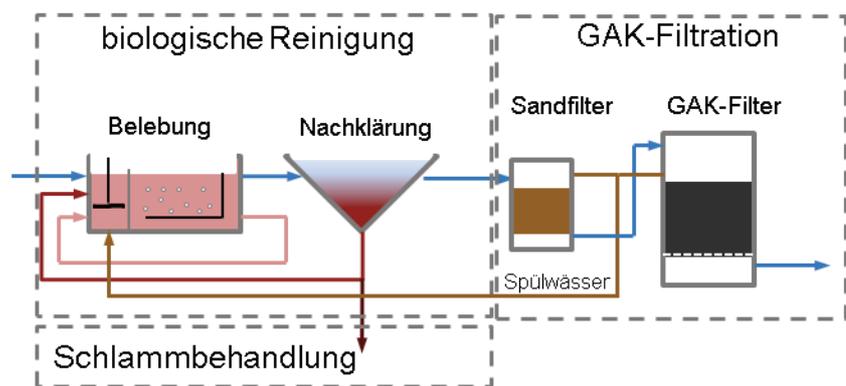


Abbildung 10: Verfahrensschema Aktivkohlefiltration, nach ABEGGLEN & SIEGRIST [2012]

erschöpfte Aktivkohle wird anschließend entnommen, reaktiviert und kann dann erneut zur Adsorption eingesetzt werden. Eine biologische Aktivität in den Aktivkohlefiltern ist nicht auszuschließen, welche aufgrund hoher möglicher Adaptionszeiten, die Reduktion biologisch schlecht abbaubarer Substanzen unterstützen kann. Die

Standzeit eines Aktivkohlefilters ist abhängig von den Betriebsparametern (Filtergeschwindigkeit, theoretische Kontaktzeit mit der Aktivkohle) und der Abwasserzusammensetzung (Konkurrenz um Adsorptionsplätze, Verdrängung) und kann in Abhängigkeit der Zielstellung zwischen 100-600 Tagen betragen [vgl. *Sontheimer, et al.*, 1985; *Metcalf & Eddy Inc.*, 2004].

Kosten und Energiebedarf

Der Energieverbrauch für die Aktivkohleverfahrenstechniken gestaltet sich unterschiedlich. Für die ganzheitliche Betrachtung müssen der Energieaufwand für Herstellung, (Rück)Transport und bei Kornkohlen ggf. deren Reaktivierung betrachtet werden. Auch wenn sich die Hersteller mit Zahlenangaben bedeckt halten, so kann mit Energieverbrauchswerten für Frischkohle von ca. 8-10 kWh/kg und bei Reaktivaten von 3-4 kWh/kg eine erste Abschätzung vorgenommen werden. Zur Abschätzung des Energieaufwands Vorort können nachfolgenden Kennwerte verwendet werden [vgl. *MKULNV NRW*, 2011].

Für die unterschiedlichen Rahmenbedingungen wurden so für das PAK-Einrührverfahren spezifische Werte von rd. 0,01-0,06 kWh/m³ bzw. maximal rd. 5 kWh/(E·a), bei der Aktivkohlefiltration bei rd. 0,01-0,08 kWh/m³ oder maximal rd. 7 kWh/(E·a) ermittelt [*MKULNV NRW*, 2011; *Abegglen & Siegrist*, 2012].

Bei den spezifischen Behandlungskosten kann bei der Aktivkohlefiltration von 0,01-0,32 €/m³ ausgegangen werden. Bei dem Einsatz des nachgeschalteten PAK-Einrührverfahrens wurden spezifische Kosten von 0,02-0,35 €/m³ ermittelt [*Abegglen & Siegrist*, 2012].

4.3. Oxidation mit Ozon

Grundlagen

Durch Oxidation lassen sich organische sowie anorganische Abwasserinhaltsstoffe inklusive ihrer Substituenten in kleinere meist polarere Verbindungen transformieren (Transformationsprodukte) oder im Idealfall mineralisieren, d.h. in einfache anorganische Moleküle überführen (bspw. C→CO₂, S→SO₄). Unter Oxidation wird die Abgabe von Elektronen verstanden. Diese ist an eine Aufnahme gekoppelt, sodass man von üblich von Redox-Reaktionen spricht. Der Stoff der Elektronen abgibt wird Elektronendonator oder Reduktionsmittel bezeichnet. Den elektronenaufnehmenden Stoff nennt man Elektronenakzeptor oder Oxidationsmittel.

Neben Fluor (F), den Hydroxylradikalen (•OH) und atomarem Sauerstoff (O), hat Ozon (O₃) die höchste Affinität Elektronen abzugeben. In der Wasseraufbereitung ist Ozon das meist genutzte Oxidationsmittel. Allerdings reagiert Ozon vergleichsweise selektiv, d.h. nicht mit allen Stoffgruppen. Ozon greift insbesondere an Ladungsschwerpunkten, Doppelbindungen sowie funktionellen Gruppen wie z.B. Aminogruppen (-NH₂) an. Das kann vorteilhaft sein, da dann der Verbrauch an Oxidationsmittel geringer ist als bei einer nicht selektiven Oxidation [vgl. *Maier*, 1997; *Atkins & de Paula*, 2006]. Um aber auch diejenigen Stoffe oxidieren zu können, die von Ozon nicht oder nur langsam angegriffen werden, bedarf es eines reaktiveren Oxidationsmittels wie dem Hydroxylradikal (•OH). Nachteilig ist hierbei, dass auch nicht relevante Stoffe oxidiert werden, wodurch der Verbrauch steigt. Üblicherweise finden bei der Ozonierung beide Reaktionen, die direkte mit Ozon und die indirekte mit den Hydroxylradikalen statt, da Hydroxylradikale in Gegenwart von organischem Kohlenstoff und Hydroxid-Ionen (OH⁻) entstehen können. Verfahren, die auf der Bildung bzw. Reaktion von Hydroxylradikalen basieren, werden „Advanced Oxidation Processes“ (AOP) genannt [vgl. *Abegglen & Siegrist*, 2012].

Anwendung

Das prinzipielle Verfahrensschema der weitergehenden Abwasserbehandlung mit Ozon ist in Abbildung 11 dargestellt. Das Behandlungsverfahren besteht aus einem Ozongenerator samt Sicherheitstechnik, der für den Betrieb mit Luft oder Reinsauerstoff ausgelegt ist, einer gekapselten Reaktionskammer, einer Abgasbehandlung und einem (biologisch aktiven) Sandfilter, durch den noch vorhandene Reaktionsprodukte sowie die Ökotoxizität weiter reduziert/abgebaut werden. Wie bei dem Einsatz von Aktivkohle ist mit Ozon ein breites Spektrum an Mikroverunreinigungen reduzierbar. Für eine 80 %ige Verminderung werden Konzentrationen von (2) $3\text{-}5\text{ gO}_3/\text{m}^3$ ($0,7\text{-}0,9\text{ gO}_3/\text{g}_{\text{DOC}}$) angesetzt. Übliche Kontaktzeiten liegen bei 15-30 min [Abegglen & Siegrist, 2012].

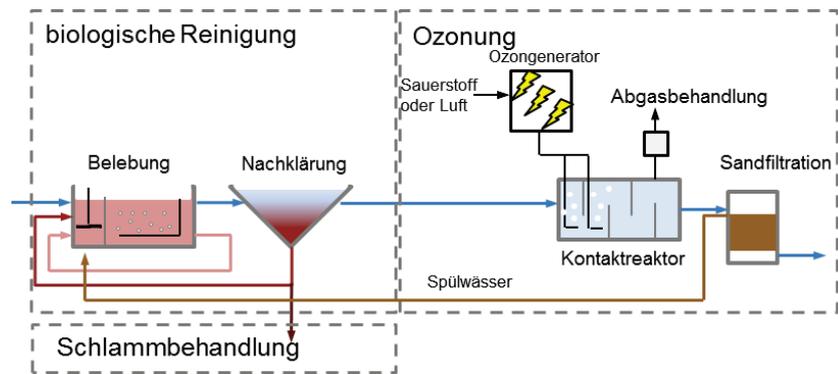


Abbildung 11: Verfahrensschema oxidative Behandlung mit Ozon, nach ABEGGLEN & SIEGRIST [2012]

Sandfilter, durch den noch vorhandene Reaktionsprodukte sowie die Ökotoxizität weiter reduziert/abgebaut werden. Wie bei dem Einsatz von Aktivkohle ist mit Ozon ein breites Spektrum an Mikroverunreinigungen reduzierbar. Für eine 80 %ige Verminderung werden Konzentrationen von (2) $3\text{-}5\text{ gO}_3/\text{m}^3$ ($0,7\text{-}0,9\text{ gO}_3/\text{g}_{\text{DOC}}$) angesetzt. Übliche Kontaktzeiten liegen bei 15-30 min [Abegglen & Siegrist, 2012].

Kosten und Energiebedarf

Für die Ozonierung werden Kosten von ca. $0,04\text{ €/m}^3$ und ein Energieverbrauch von bis zu $0,3\text{ kWh/m}^3$ veranschlagt [Ternes, et al., 2004]. Andere Quellen gehen je nach Randbedingungen von einem Energiebedarf von ca. $0,04\text{-}0,45\text{ kWh/m}^3$ oder maximal ca. $43\text{ kWh}/(\text{E}\cdot\text{a})$ und einer Kostenspanne von $0,01\text{-}0,18\text{ €/m}^3$ aus [MKULNV NRW, 2011]. Der Energieverbrauch liegt somit im Bereich konventioneller Kläranlagen, d.h. durch die Ozonierung des Kläranlagenablaufs kann sich der Energieverbrauch einer Kläranlage nahezu verdoppeln. Er liegt damit aber immer noch niedriger, allenfalls in der gleichen Größenordnung wie bei Membranbelebungsanlagen. ABEGGLEN & SIEGRIST [2012] geben bei dem Einsatz einer Ozonierungsanlage eine Steigerung des Energieverbrauches um $0,05\text{-}0,1\text{ kWh/m}^3$ oder 10-30 % und einer Kostenerhöhung von 10-20 % an. Schumacher (2006) errechnet bei einer Dosierung von 12 g/m^3 Ozon und einem Strompreis von $0,08\text{ €/kWh}$ Stromkosten von $1,8\text{ €-Cent/m}^3$. Die Investitionskosten werden für eine Kapazität von $200.000\text{ m}^3/\text{d}$ mit $0,52\text{ €-Cent/m}^3$ abgeschätzt.

4.4. Verfahrenvergleich

In Tabelle 6 werden alle vorgestellten Verfahren zusammenfassend gegenübergestellt. Die Darstellung der Vor- und Nachteile basiert auf allgemein in der oben bereits aufgeführten Literatur publizierten Erfahrungen. Die Energiewerte und Kosten wurden zusätzlich ABEGGLEN & SIEGRIST [2012] sowie dem MINISTERIUM FÜR KLIMASCHUTZ, UMWELT LANDWIRTSCHAFT, NATUR- UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (MKULNV NRW) [2011] entnommen. Mit allen drei Verfahren ist eine weitergehende Reduktion von Mikroverunreinigungen und des CSBs möglich. Eine Nullemission ist mit allen hier vorgestellten Verfahren nicht (wirtschaftlich sinnvoll) möglich. Während der Energieverbrauch und die spezifischen Kosten der Ozonung tendenziell über denen der Aktivkohleverfahren liegen, liegen die beiden Aktivkohleverfahren in diesem Bereich in der gleichen Größenordnung. Während bei der Ozonung Stoffe in oft unbekannte Stoffe umgewandelt werden, das ökotoxikologisch Potential steigt und dieses (wahrscheinlich) durch erst durch weitere Behand-

lungsschritte reduziert werden kann, erfolgt bei der Aktivkohlebehandlung keine Stoffumwandlung. Es ist mit keinem erhöhten ökotoxikologischen Potential zu rechnen. Das PAK-Kontaktverfahren in der oben dargestellten Form bedarf eines vergleichsweise großen baulichen Aufwandes. Bei der Ozonung und dem PAK-Kontaktverfahren ist mit höheren steuer- und regelungstechnischen Aufwand zu rechnen um die Dosierungen an den Abwasserzulauf anzupassen bzw. weitere Ablaufwerte zu bestimmen (Kontrolle PAK-Abtrieb nach Filter).

Tabelle 6: Verfahrensgleich

	PAK-Kontaktverfahren	GAK-Filtration	Ozonung
übliche Betriebsparameter (~80 %ige-Minderung gängiger Stoffe)	PAK-Dosierung 10-20 g/m ³ Kontaktzeit 15-30 min PAK-Verweilzeit 4-9 d	Filtergeschwindigkeit (3)5-15 m/h Kontaktzeit Aktivkohlebett 5-30 min	Ozondosis 3-5 g/m ³ spez. Ozondosis 0,7-0,9 gO ₃ /gDOC Kontaktzeit 10-30 min
Energieverbrauch	<i>Gesamtes Verfahren</i> ca. 0,01-0,06 kWh/m ³ ca. 5 kWh/(E·a)	<i>Ohne Vorfiltration</i> ca. 0,01-0,08 kWh/m ³ ca. 7 kWh/(E·a)	<i>Ozonung</i> ca. 0,04-0,3 kWh/m ³ ca. 3,6-27 kWh/(E·a) <i>Nachbehandlung (Sandfilter)</i> ca. 0,05 kWh/m ³ ca. 4,5 kWh/(E·a)
Behandlungskosten	ca. 0,02-0,35 €/m ³	ca. 0,01-0,32 €/m ³	ca. 0,01-0,18 (0,52) €/m ³

	PAK-Kontaktverfahren	GAK-Filtration	Ozonung
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> • Breitbandwirkung • CSB-Reduktion • Anpassung der Dosierung möglich • Förderung P-Elimination (Fällmittel) • Großtechnische Betriebserfahrungen vorhanden • Verbesserung Sedimentier- und Entwässerbarkeit des Klärschlammes • Erhöhung des Klärschlammheizwertes 	<ul style="list-style-type: none"> • Breitbandwirkung • CSB-Reduktion • im allg. höhere Beladungen als PAK • Entfärbung möglich • Zusätzlicher weitergehender biologischer Abbau in Filter möglich • Reaktivierung der Aktivkohle möglich • Zusätzliche Suspensaentnahme • Ausgereifte Technik (Wasserwerke) • Geringer Steuerungs- und Kontrollaufwand 	<ul style="list-style-type: none"> • Breitbandwirkung • CSB-Reduktion • Anpassung Dosierung möglich • Desinfektion möglich • Entfärbung möglich • Großtechnische Erfahrungen (Schweiz)
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> • Große Bauvolumina • Großer apparativer Aufwand • Zusätzlicher Fällmittel-/Polymereinsatz • polare Stoffe werden nicht ausreichend reduziert (z.B. Röntgenkontrastmittel) • Landwirtschaftliche Schlammverwertung nicht mehr möglich • Reaktivierung der Kohle nicht möglich • Hoher Steuerungs- und Regelungsaufwand (Dosierung, Kontrolle) 	<ul style="list-style-type: none"> • polare Stoffe werden nicht ausreichend reduziert (z.B. Röntgenkontrastmittel) • Verdrängungsprozesse unterschiedlich adsorbierbarer Stoffe • weitstgehende Entnahme von Suspensa im Kläralagenablauf für Betrieb vorteilhaft (Vorfiltration notwendig) • Großtechnische Betriebserfahrungen derzeit nur im Wasserwerksbereich 	<ul style="list-style-type: none"> • Bildung von meist unbekanntem Transformationsprodukten durch Ozonung • Erhöhung BSB₅ • Bildung des kanzerogenen Bromat (BrO₃⁻) oder Nitrosaminen (bio. gut abbaubar) • Minderung der Toxizität durch Sandfilter umstritten • Carbonat und Bicarbonat sowie Huminstoffe gelten als Radikalfänger und reduzieren die Wirksamkeit der Hydroxylradikale • Wahrscheinlich höherer Steuerungs- und Regelungsaufwand (Dosierung, Kontrolle)

5. Messprogramm: Methodik und Ergebnisse

5.1. Stoffauswahl und Analytik

Die Auswahl der Analyten richtete sich auf die aktuell in Diskussion stehende Gruppe der Pharmazeutika (Humanpharmazeutika) orientiert am SRU [2007], UBA [2011] sowie Erfahrungen aus anderen Projekten zum Thema Mikroverunreinigungen des Institutes IWAR und Empfehlungen des in Kooperation stehenden Analysenlabors, **Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe**. Des Weiteren wurden relevante Vertreter der Stoffgruppe *organische Phosphonate*, aufgrund der möglichen Relevanz bzgl. möglicher verschärfter Phosphorablaufgrenzwerte in das Analysenprogramm aufgenommen. Die untersuchten Analyten, ihre Stoffklasse, Stoffgruppe oder Anwendungsgebiet werden in Tabelle 7 aufgeführt.

Die Analytik erfolgte am Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe. Die Bestimmungsgrenzen im geklärten, biologisch gereinigten Abwasser lagen für die Pharmazeutika sowie die Betablocker bei 50 ng/L, für die organischen Phosphonate bei 250 ng/L und für die endokrin wirksamen Stoffe, je nach Stoff unterschiedliche bei 130 ng/L (*4-iso-Nonylphenol*), 25 ng/L (*4-tert.-Oktylphenol* und *Bisphenol A*) sowie 5 ng/L (*Estron*, *17- α -Ethinylestradiol*, *17- β -Estradiol* und *Estradiol*).

5.2. Probenahme

Die Probenahme erfolgte als 24 h-mengenproportionale Mischprobe im Zulauf (Ablauf-Sandfang) und Ablauf des Hauptklärwerks Wiesbaden und der Kläranlage Biebrich. Zur Probenahme kamen vorbehandelte Glasflaschen zum Einsatz (1 L Braunglas und 5 L-Weißglas; Reinigung mit Salzsäure und Aceton). Die Proben wurden mit einer Vorlage an Salzsäure (pH \approx 2) stabilisiert. Die Probenahmen erfolgten durch Mitarbeiter der Entsorgungsbetriebe der Landeshauptstadt Wiesbaden. Die konservierten Proben wurden mittels Kurier zum Technologiezentrum Wasser zur Analyse nach Karlsruhe versandt.

Die Probenahmen erfolgten an folgenden Tagen:

- Montag, 27.02.2012
- Donnerstag, 01.03.2012
- Freitag, 02.03.2012
- Sonntag, 11.03.2012

Tabelle 7: Im Rahmen der Messkampagne untersuchte Stoffe

LfNr.	Stoffname	Stoffklasse /Stoffgruppe /Anwendung	Bemerkung
Endokrin wirksame Stoffe			
1.	4-iso-Nonylphenol	Industriechemikalie - Tenside	WRRL-relevant
2.	4-tert.-Oktylphenol	Industriechemikalie - Tenside	WRRL-relevant
3.	Bisphenol A	Industriechemikalie – Weichmacher, Flamms.	-
4.	Estron	Pharmazeutika – natürliches Hormon	-
5.	17 α -Ethinylestradiol	Pharmazeutika – syn. Hormon – Kontrazeptiva	WRRL-Vorschlag
6.	17 β -Estradiol	Pharmazeutika – natürliches Hormon	WRRL-Vorschlag
7.	Estriol	Pharmazeutika – natürliches Hormon	-
Betablocker und weiter Pharmazeutika			
8.	Atenolol	Pharmazeutika – Antihypertonika/Betablocker	-
9.	Betaxolol	Pharmazeutika – Antihypertonika/Betablocker	-
10.	Bisoprolol	Pharmazeutika – Antihypertonika/Betablocker	-
11.	Clenbuterol	Pharmazeutika – Sympathomimetika ³ – Asthma	-
12.	Cyclophosphamid	Pharmazeutika – Zytostatika	-
13.	Dimethylaminophenazon	Pharmazeutika – Transformationsprodukt	-
14.	Ifosfamid	Pharmazeutika – Zytostatika	-
15.	Metoprolol	Pharmazeutika – Antihypertonika/Betablocker	-
16.	Phenazon	Pharmazeutika – Analgetikum	-
17.	Pinodolol	Pharmazeutika - Antihypertonika/Betablocker	-
18.	Propranolol	Pharmazeutika – Antihypertonika/Betablocker	-
19.	Propyphenazon	Pharmazeutika – Transformationsprodukt	-
20.	Salbutamol	Pharmazeutika – Sympathomimetika	-
21.	Simvastatin	Pharmazeutika – Lipidsenker	-
22.	Sotalol	Pharmazeutika – Antihypertonika/Betablocker	-
23.	Terbutalin	Pharmazeutika – Sympathomimetika	-
24.	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	Pharmazeutika - Transformationsprodukt	-
25.	N-Formyl-4-aminoantipyrin	Pharmazeutika – Transformationsprodukt	-
Pharmazeutika			
26.	Amidotrizoesäure	Pharmazeutika – Röntgenkontrastmittel	-
27.	Sulfamethoxazol	Pharmazeutika - Antibiotika	-
28.	Paracetamol	Pharmazeutika – Analgetika	-
29.	Bezafibrat	Pharmazeutika – Lipidsenker	-
30.	Carbamazepin	Pharmazeutika – Antiepileptika	-
31.	Diclofenac	Pharmazeutika – Analgetika	WRRL-Vorschlag
32.	Ibuprofen	Pharmazeutika – Antirheumatika	-
33.	Iopromid	Pharmazeutika – Röntgenkontrastmittel	-

³ Wirkung auf das vegetative Nervensystem (Sympathikus); Eingesetzt u.a. zur Erweiterung der Atemwege
<http://www.medizininfo.de/arzneimittel/arzneimittelklassen/sympathomimetika.shtml>; abgerufen am 22.10.2012

LfNr.	Stoffname	Stoffklasse /Stoffgruppe /Anwendung	Bemerkung
organische Phosphonate*			
34.	HEDP	Gebrauchskemikalien - Reinigungsmittel	-
35.	ATMP	Gebrauchskemikalien - Reinigungsmittel	-
36.	EDTMP	Gebrauchskemikalien – Wasch-/Reinigungsmittel	-
37.	HDTMP ^{a)}	Gebrauchskemikalien - Scalinginhibitor	-
38.	DTPMP	Gebrauchskemikalien - Reinigungsmittel	-

Bemerkung: *siehe Abschnitt 2.1.4; ^{a)} Hexamethyldiamin tetra(methylenphosphonsäure) [vgl. Greenlee, et al., 2010]

5.3. Ergebnisse des Analysenprogramms

5.3.1. Relevante Stoffe in Bezug auf die Wasserrahmenrichtlinie

Die Konzentrationen derzeit WRRL relevanter Stoffe im Kläranlagenablauf des HKW und der Kläranlage Biebrich werden in Tabelle 8 dargestellt. Aufgrund des Rheins als Vorfluter wird allein der Vergleich mit der Jahresdurchschnittskonzentration in Oberflächengewässern gewählt. Die Kategorie „Sonstige Gewässer“ bleibt unberücksichtigt.

Außer für das HKW wo 4-iso-Nonylphenol in einer von vier Messungen über der Bestimmungsgrenze von 130 ng/L lag (270 ng/L), konnten weder 4-tert.-Oktylphenol, noch die in Diskussion stehenden Stoffe 17- α -Ethinylestradiol und 17- β -Estradiol oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze in den betrachteten Kläranlagenabläufen ermittelt werden. Aufgrund der derzeit hohen Bestimmungsgrenzen kann allerdings letztlich keine abschließende Bewertung erfolgen. Im Gegensatz hierzu konnte das Analgetikum Diclofenac auf beiden Kläranlagen, in jeder Probe deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze von 50 ng/L ermittelt werden. Unter Vorbehalt der zur Diskussion stehenden Umsetzung der vorgeschlagenen Änderung der WRRL, des Abwasseranteiles am Vorfluter und seiner Vorbelastung, kann die Einleitung von weiteren Diclofenac-Frachten durch das HKW und die Kläranlage Biebrich als problematisch betrachtet werden.

Tabelle 8: Relevante Stoffe aufgrund vorhandener Umweltqualitätsnormen (UQN) und Nachweis im Kläranlagenablauf (Klammer = vorgeschlagene Stoffe für WRRL; alle Werte = Mittelwerte)

LfNr.	Stoff	Stoffgruppe	Ablauf HKW (n=4) [ng/L]	JD-UQN Oberflächeng. [ng/L]	Ablauf BKW (n=4) [ng/L]
1.	4-iso-Nonylphenol	Tenside	<130* ⁺	300	<130 ⁺
2.	4-tert.-Oktylphenol	Tenside	<25 ⁺	100	<25 ⁺
3.	(17- α -Ethinylestradiol)	(syn. Hormon)	(<5) ⁺	(0,035)	(<5) ⁺
4.	(17- β -Estradiol)	(nat. Hormon)	(<5) ⁺	(0,4)	(<5) ⁺
5.	(Diclofenac)	(Analgetika)	(1.950)	(100)	(2.700)

Bemerkung: *eine Messung >BG ohne Berücksichtigung; ⁺ Bestimmungsgrenze

5.3.2. Bestimmung von Mikroverunreinigungen im Kläranlagenablauf

Auf Basis der vier Messreihen wurden die Stoffe in die Auswertung aufgenommen, die bei drei der vier Messungen gleich oder oberhalb der Bestimmungsgrenze ermittelt wurden.

Nachfolgend werden Teile der Ergebnisse der Untersuchungen als Boxplot-Diagramm dargestellt. Die Boxplot-Darstellung (vgl. Abbildung 12) vereinigt mehrere statistische Größen, die einen Überblick über die statistische Verteilung der Messergebnisse geben. Darüberhinaus sind in die Darstellung für einige Stoffe Literaturwerte⁴ eingepflegt, die die obere und untere Konzentrationsgrenze im Kläranlagenablauf charakterisieren. Aufgrund der Fülle der Daten besteht kein Anspruch auf Vollständigkeit, vielmehr sollen die Messwerte in Relation gestellt werden.

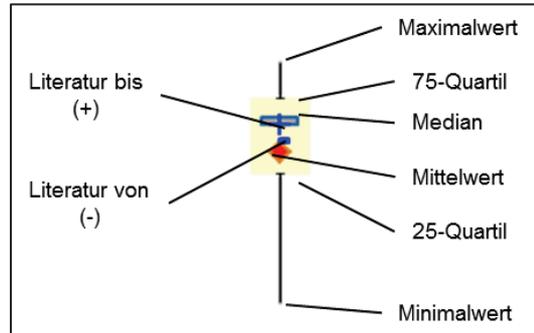


Abbildung 12: Erläuterung Boxplot-Darstellung

Hauptklärwerk

In Abbildung 13 werden die regelmäßig bestimmten Mikroverunreinigungen im Ablauf des Hauptklärwerkes aufgeführt. Aufgrund des stark heterogenen Konzentrationsbereiches ist in Abbildung 14 eine Auswahl an relevanten Stoffen gegeben.

Von den insgesamt 38 betrachteten Stoffen konnten 16 Stoffe im Ablauf des Hauptklärwerkes als relevant eingestuft werden. Die höchsten Konzentrationen konnten für den Stoff *HEDP* aus der Gruppe der organischen Phosphonate, das Röntgenkontrastmittel *Iopromid* und *Amidotrizoesäure* beobachtet werden. Auffällig sind die großen Schwankungsbereiche der Messergebnisse von *Iopromid* und *HEDP*.

Die gemessenen Konzentrationen der Analyten, für die Literaturwerte dargestellt wurden, liegen größtenteils in einem üblichen Konzentrationsbereich.

⁴ [Daughton & Ternes, 1999; Sacher, 2002; Nowack, 2003; Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007; Bergmann, et al., 2008; Fahlenkamp, et al., 2008]

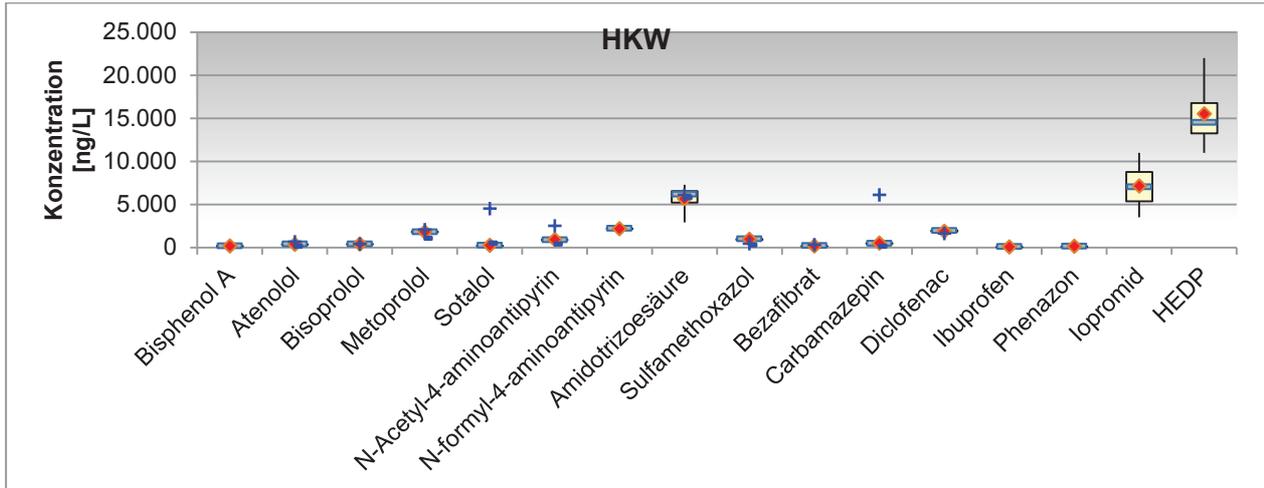


Abbildung 13: Relevante Mikroverunreinigungen im Ablauf des Hauptklärwerkes (Eigene Abbildung)

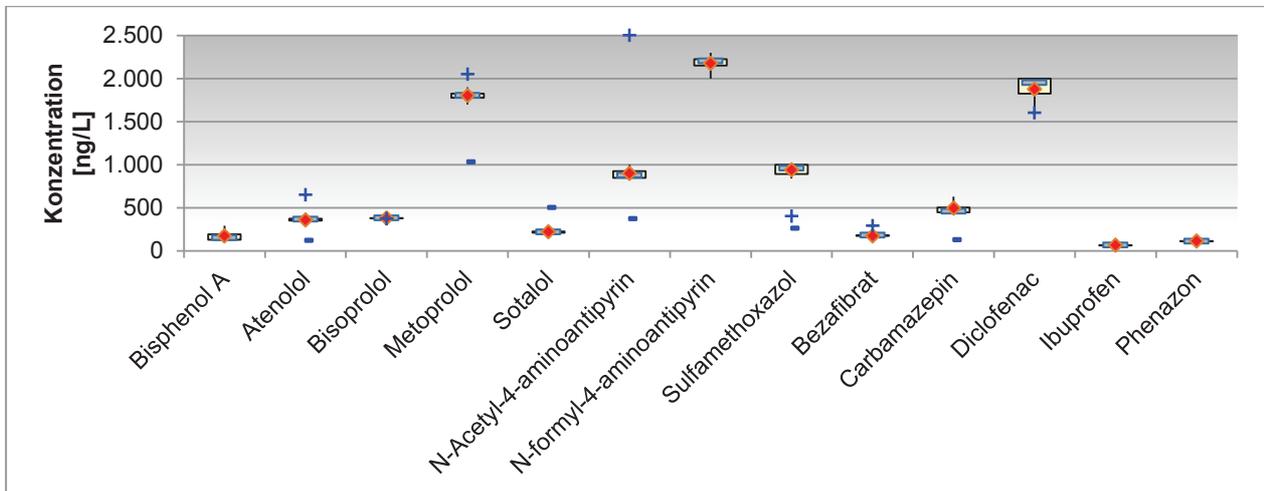


Abbildung 14: Auszug relevanter Mikroverunreinigungen im Ablauf des Hauptklärwerkes (Ausschnittvergrößerung von Abbildung 13) (Eigene Abbildung)

Kläranlage Biebrich

In Abbildung 15 werden die regelmäßig bestimmten Mikroverunreinigungen im Ablauf der Kläranlage Biebrich aufgeführt. Aufgrund des heterogenen Konzentrationsbereiches ist in Abbildung 16 eine Auswahl an relevanten Stoffen gegeben.

Von den 38 betrachteten Stoffen wurden 16 Stoffe im Ablauf der Anlage als regelmäßig bestimmt. Zu den Stoffen mit den höchsten Konzentrationen sind die organischen Phosphonate *HEDP*, *HDTMP*, und die Röntgenkontrastmittel *Iopromid* und *Amidotrizoesäure* zu nennen. Auffällig sind die großen Schwankungsbereiche der Messergebnisse von *Amidotrizoesäure*, *Iopromid*, *HEDP* und *HDTMP*.

Die gemessenen Konzentrationen der Analyten, für die Literaturwerte dargestellt wurden, liegen größtenteils in einem üblichen Konzentrationsbereich.

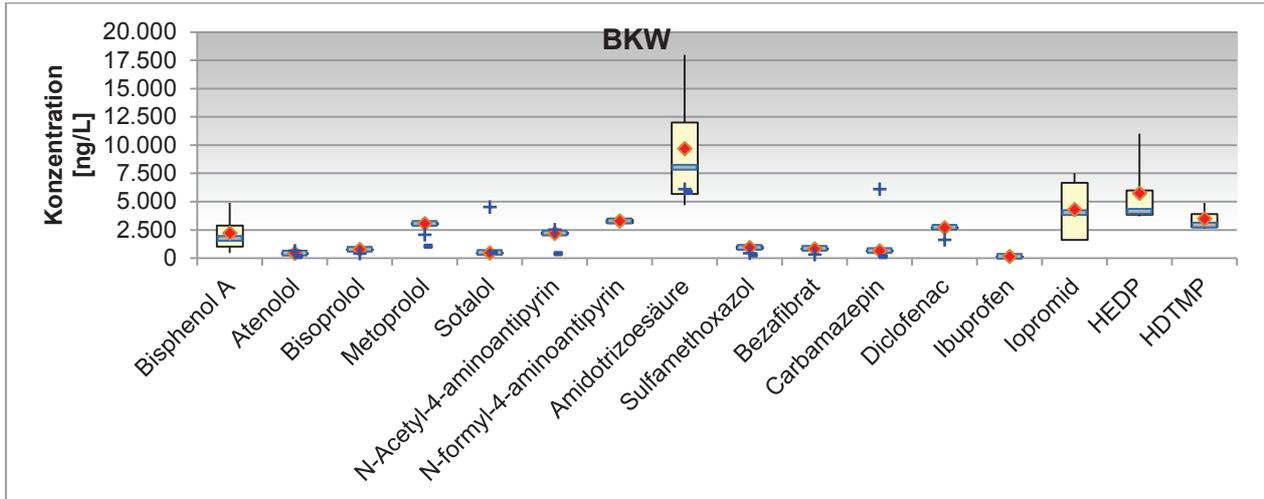


Abbildung 15: Relevante Mikroverunreinigungen im Ablauf des Klärwerks Biebrich (Eigene Abbildung)

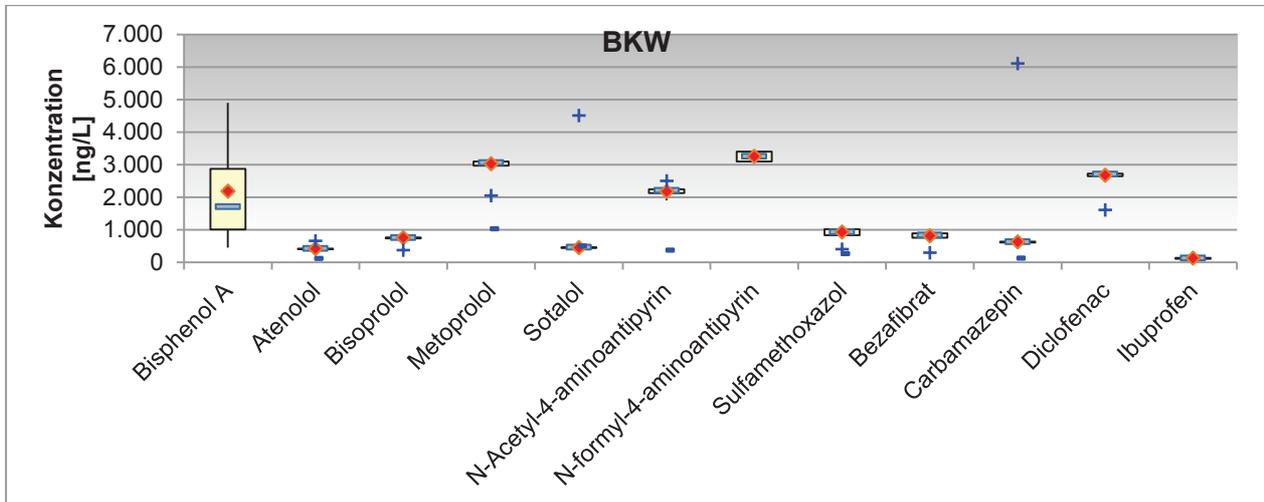


Abbildung 16: Auswahl relevanter Mikroverunreinigungen im Ablauf des Klärwerks Biebrich (Ausschnittvergrößerung von Abbildung 15) (Eigene Abbildung)

5.3.3. Vergleich von Mikroverunreinigungen im Zulauf beider Kläranlagen

Im Zulauf beider Kläranlagen konnten 18 der 38 ausgewählten Analyten bei mindestens 75 % der Messungen nachgewiesen werden. Das Stoffspektrum ist im Zulauf beider Kläranlagen identisch. In der Quantität zeigen sich jedoch einige Unterschiede (siehe Abbildung 17 und Tabelle 9): Im Zulauf des Hauptklärwerkes konnten deutliche höhere Konzentrationen an organischen Phosphonaten (*HEDP*, *HDTMP*, *DTPMP*), dem Röntgenkontrastmittel *Iopromid* sowie dem Analgetikum *Paracetamol* festgestellt werden. Für die Einzelstoffe *Metoprolol* (Betablocker), *Amidotrizoesäure* (Röntgenkontrastmittel), *Diclofenac* (Analgetikum) und *Ibuprofen* (Antirheumatikum) konnten im Zulauf des Klärwerks Biebrich teils deutlich höhere Konzentrationen beobachtet werden.

Innerhalb der einzelnen Analysenpakete – „endokrin wirksame Substanzen“, „Betablocker und weitere Pharmazeutika“, „Pharmazeutika“ und „organische Phosphonate“ – zeigt sich allerdings, dass das Hauptklärwerk insbesondere aufgrund der „Pharmazeutika“ und der „organischen Phosphonate“ stärker belastet wird (vgl. Tabelle 9).

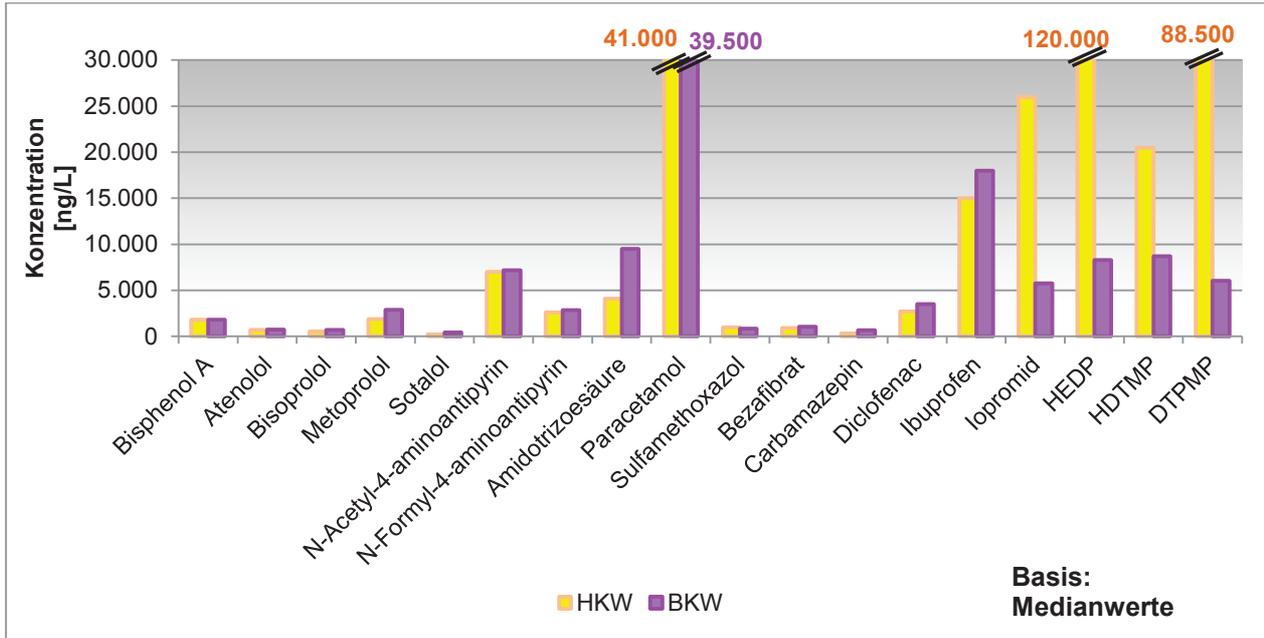


Abbildung 17: Gegenüberstellung der Konzentrationen im Zulauf des Hauptklärwerkes und der Kläranlage Biebrich relevanter Mikroverunreinigungen (Eigene Abbildung)

Tabelle 9: Gegenüberstellung relevanter Mikroverunreinigungen inklusive Summenkonzentrationen im Kläranlagenzulauf

Lf.Nr.	Stoff	Konzentration (Median) [ng/L]	
		HKW	BKW
Endokrin wirksame Substanzen		HKW	BKW
1.	Bisphenol A	1.800	1.800
<i>1. Zwischensumme</i>		<i>1.800</i>	<i>1.800</i>
Betablocker und weitere Pharmazeutika		HKW	BKW
2.	Atenolol	695	735
3.	Bisoprolol	540	715
4.	Metoprolol	1.900	2.900
5.	Sotalol	215	415
6.	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	7.000	7.200
7.	N-Formyl-4-aminoantipyrin	2.600	2.850
<i>2. Zwischensumme</i>		<i>12.950</i>	<i>14.815</i>
<i>kumuliert</i>		<i>14.750</i>	<i>16.615</i>
Pharmaka		HKW	BKW
8.	Amidotrizoesäure	4.100	9.500
9.	Paracetamol	41.000	39.500
10.	Sulfamethoxazol	1.000	835
11.	Bezafibrat	930	1.035
12.	Carbamazepin	320	660
13.	Diclofenac	2.700	3.500
14.	Ibuprofen	15.000	18.000
15.	Iopromid	26.000	5.750
<i>3. Zwischensumme</i>		<i>91.050</i>	<i>78.780</i>
<i>kumuliert</i>		<i>105.800</i>	<i>95.396</i>
organische Phosphonate		HKW	BKW
16.	HEDP	120.000	8.300
17.	HDTMP	20.500	8.700
18.	DTPMP	88.500	6.050
<i>4. Zwischensumme</i>		<i>229.000</i>	<i>23.050</i>
<i>Gesamtsumme</i>		<i>334.800</i>	<i>118.445</i>

5.3.4. Reduktionsvermögen

Hauptklärwerk

Die Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die Reduktionsleistungen der im Untersuchungsumfang regelmäßig bestimmten Mikroverunreinigungen des Hauptklärwerks werden in Abbildung 18 dargestellt.

8 der 18 im Zulauf als relevant eingestufte Stoffe werden um $\geq 80\%$ reduziert. Hierunter *Bisphenol A*, *N-Acetyl-4-aminoantipyrin*, *Paracetamol*, *Bezafibrat*, *Ibuprofen*, *HEDP*, *HDTMP* und *DTPMP*. Eine stark verminderte Reduktion von $\leq 30\%$ zeigt für sich 6 Stoffe: *Bisoprolol*, *Metoprolol*, *Sotalol*, *N-Formyl-4-aminoantipyrin*, *Sulfamethoxazol* und *Diclofenac*. Keine Reduktion konnte bei den Stoffen *Sotalol*, *Amidotrizoesäure*, *Carbamazepin* festgestellt werden. Für einige Stoffe wie bspw. dem Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* oder dem Analgetikum *Phenazon* kann eine höhere Konzentration im Ablauf der Kläranlage beobachtet werden. Dieses Phänomen ist für einige Stoffe wie bspw. *Carbamazepin* [Kasprzyk-Hordern, et al., 2008] bekannt. Für die weitere Betrachtung wird die Reduktion als nicht vorhanden betrachtet.

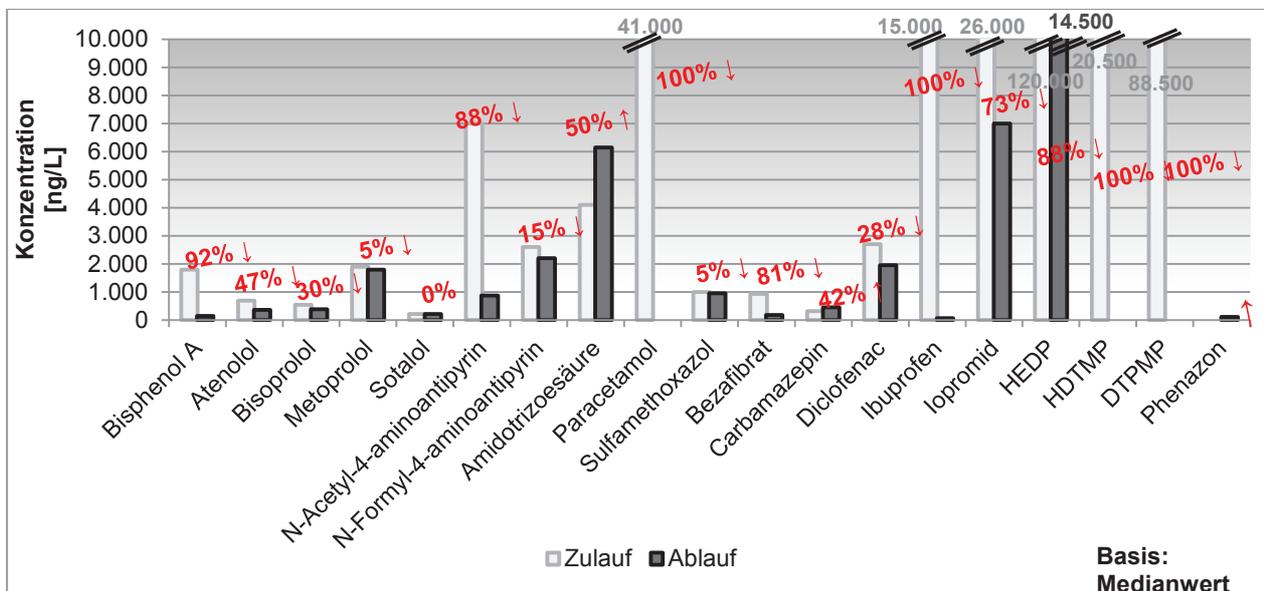


Abbildung 18: Gegenüberstellung der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Darstellung des Reduktionsvermögens relevanter Mikroverunreinigungen auf dem Hauptklärwerk (Eigene Abbildung)

Kläranlage Biebrich

Für die Kläranlage Biebrich werden die Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die Reduktionsleistungen der hier betrachteten Stoffe in Abbildung 19 dargestellt.

Ein Reduktionsvermögen von $\geq 80\%$ konnte für 3 der 18 der regelmäßig bestimmten Stoffe beobachtet werden. Hierunter *Paracetamol*, *Ibuprofen*, und *DTMP*. Für 4 Stoffe (*Atenolol*, *N-Acetyl-4-aminoantipyrin*, *HEDP*, *HDTMP*) eine mäßige Reduktion von $>30\%$ - $<80\%$ festgestellt. Für meisten Stoffe (11 von 18) konnte eine schlechte ($\leq 30\%$), für 4 Stoffe (*Bisoprolol*, *Metoprolol*, *Sotalol*, *Sulfamethoxazol*) sogar keine Reduktion ermittelt werden.

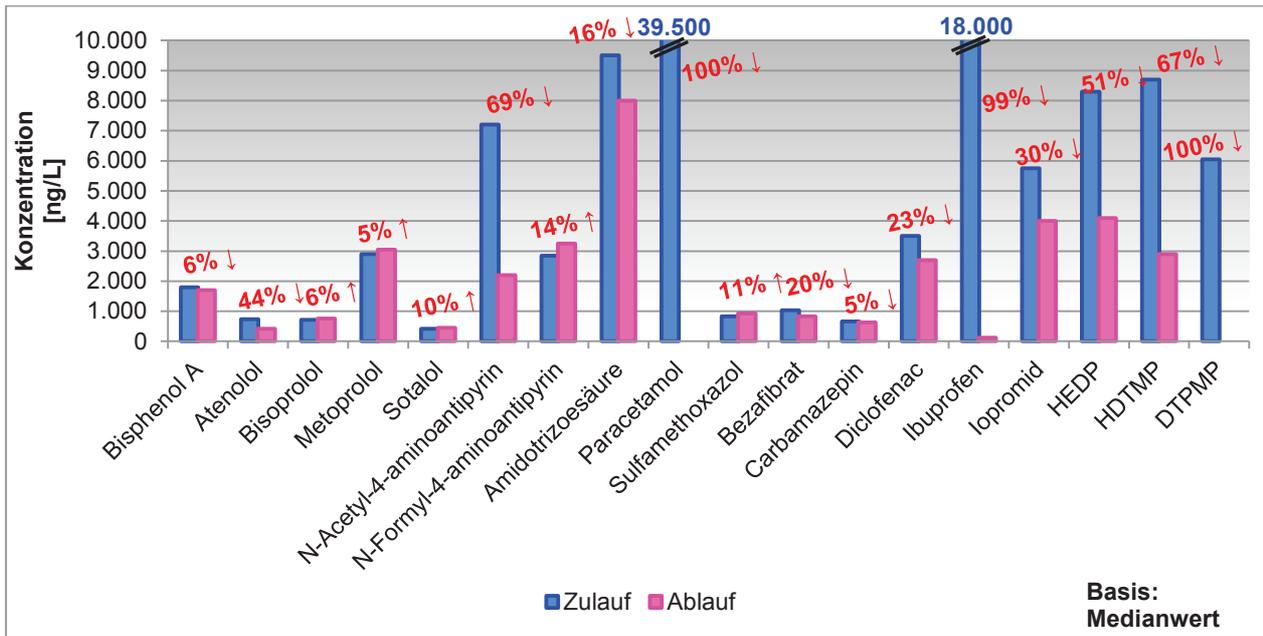


Abbildung 19: Gegenüberstellung der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie Darstellung des Reduktionsvermögens relevanter Mikroverunreinigungen auf dem Klärwerk Biebrich (Eigene Abbildung)

Anlagenvergleich

Aus den obigen Betrachtungen geht hervor, dass der Abbau von Mikroverunreinigungen stark stoffspezifisch ist. Das Reduktionsvermögen im Klärwerk Biebrich (Biofilter) gestaltet sich insgesamt im Vergleich zur konventionellen System des Hauptklärwerks Wiesbaden schlechter, ausgenommen für das Röntgenkontrastmittel *Amidotrizoesäure* (siehe Tabelle 10). Die in die einzelnen Analysenpakete zusammengefassten Stoffe zeigen insbesondere für die Gruppe der „Betablocker und weiteren Pharmazeutika“ und „organische Phosphonate“ deutliche Nachteile für das Klärwerk Biebrich. Zwar sind diese Nachteile auch für das Paket der endokrin wirksamen Substanzen zu beobachten, allerdings handelt es sich hier um nur einen regelmäßig bestimmten Stoff, sodass dies nicht überinterpretiert werden sollte. Das Gesamtreduktionsvermögen (Mikroverunreinigungen und organische Phosphonate) liegt beim Hauptklärwerk bei 89 % für das Klärwerk Biebrich bei 70 %.

Die beobachteten Reduktionsleistungen stimmen in etwa mit Literaturwerten überein. Für das Hauptklärwerk scheinen *Bisoprolol*, *Metoprolol*, *Amidotrizoesäure* und *Sulfamethoxazol* vergleichsweise schlechter abgebaut zu werden. Allerdings ist die relativ geringe Analysenzahl zu berücksichtigen. Für das Klärwerk Biebrich ist ein Vergleich aufgrund der anderen Anlagenkonfiguration nicht direkt möglich. Tendenziell liegen die Werte unter den Literaturwerten für Belebungsanlagen. Untersuchungen von MEDA [2012] bestätigen, dass der Einsatz von Biofiltern mit dem Ziel der Reduktion von Mikroverunreinigungen nicht befriedigend ist.

Aufgrund der geringeren Reduktion des Klärwerks Biebrich (siehe Abbildung 20), werden höhere Ablaufkonzentrationen festgestellt.

Tabelle 10: Gegenüberstellung Reduktionsvermögen Hauptklärwerk und Klärwerk Biebrich

Lf.Nr.	Stoff	Reduktion		
		[%]		
Endokrin wirksame Substanzen		HKW	BKW	Literatur⁵
1.	Bisphenol A	92	6	88
<i>Reduktion Analysenpaket</i>		92	6	-
Betablocker und weitere Pharmazeutika		HKW	BKW	
2.	Atenolol	47	44	42-80
3.	Bisoprolol	30	0 (-6)	55-60
4.	Metoprolol	5	0 (-5)	25-83
5.	Sotalol	0	0 (-10)	9-45
6.	N-Acetyl-4-aminoantipyrin	88	69	-
7.	N-Formyl-4-aminoantipyrin	15	0 (-14)	-
<i>Reduktion Analysenpaket</i>		55	32	-
<i>kumuliert</i>		59	29	-
Pharmaka		HKW	BKW	Literatur⁵
8.	Amidotrizoesäure	0 (-50)	16	35-45
9.	Paracetamol	100	100	99
10.	Sulfamethoxazol	5	0 (-11)	25-32
11.	Bezafibrat	81	20	80-95
12.	Carbamazepin	0	5	0-25
13.	Diclofenac	28	23	18-69
14.	Ibuprofen	100	99	99
15.	Iopromid	73	30	-
<i>Reduktion Analysenpaket</i>		81	78	-
<i>kumuliert</i>		78	70	-
organische Phosphonate		HKW	BKW	Literatur⁵
16.	HEDP	100	51	50-60
17.	HDTMP	88	67	-
18.	DTPMP	100	100	95-97
<i>Reduktion</i>		94	70	-
Gesamtreduktion		89	70	-

⁵ Bezogen auf ein konventionelles Abwasserreinigungsverfahren; [Nowack, 1997; Daughton & Ternes, 1999; Sacher, 2002; Nowack, 2003; Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007; Bergmann, et al., 2008; Fahlenkamp, et al., 2008; Abegglen, et al., 2009]

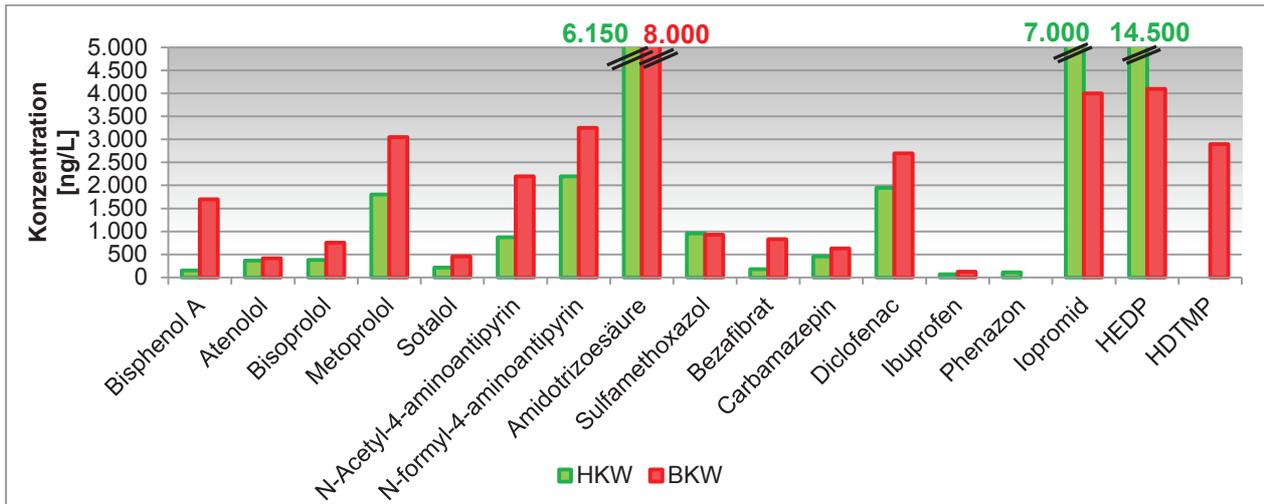


Abbildung 20: Darstellung der Ablaufkonzentrationen relevanter Stoffe für das Hauptklärwerk und das Klärwerk Biebrich (Eigene Abbildung)

5.3.5. Einfluss Messergebnisse organische Phosphonate auf P_{Ges} im Kläranlagenablauf

Die Konzentrationen der analysierten organischen Phosphonate im Ablauf des Hauptklärwerks und des Klärwerks Biebrich sowie die hieraus berechnete Phosphorkonzentration werden in Tabelle 11 aufgeführt. Für die einzelnen Phosphonate wurde der Massenanteil an Phosphor berechnet. Für die relevanten Vertreter dieser Stoffgruppe wurden diese Massenanteile auf die jeweilige Ablaufkonzentration angewandt. In Summe bilden die im Kläranlagenablauf relevanten organischen Phosphonate für das Hauptklärwerk eine Phosphorkonzentration von 0,0044 mg/L und für das Klärwerk Biebrich 0,0017 mg/L.

In Anbetracht eines nach Anhang 1 der AbwV für die Größenklasse 5, für den Parameter Gesamtposphor festgelegten Grenzwertes von 1 mg/L und dem von der LAWA vorgeschlagenen Orientierungswerten von 0,10 mg/L bis 0,30 mg/L (vgl. Abschnitt 3.3), können die hier als relevant betrachteten Phosphonate nicht als maßgeblicher Einflussfaktor in Bezug auf eine Grenzwerteinhalten bei einer zu erwartenden Verschärfung der Phosphorgrenze im Kläranlagenablauf identifiziert werden.

Tabelle 11: Darstellung des Phosphoranteils der betrachteten Phosphonate (Messwerte als Median, n=4; n_{≥BG}/n ≥ 75 %)

LfNr.	Stoff	Summenformel (P-Anteil)	Ablauf HKW [µg/L]	P-Konz. HKW [µg/L]	Ablauf BKW [µg/L]	P-Konz. BKW [µg/L]
1.	HEDP	C ₂ H ₈ O ₇ P ₂ (30,1 %)	14,50	4,36	4,10	1,23
2.	ATMP	C ₃ H ₁₂ NO ₉ P ₃ (31,1 %)	<2,50 (n.r.)	(n.r.)	<2,50 (n.r.)	(n.r.)
3.	EDTMP	C ₆ H ₂₀ N ₂ O ₁₂ P ₄ (28,4 %)	<2,50 (n.r.)	(n.r.)	<2,50 (n.r.)	(n.r.)
4.	HDTMP	C ₁₀ H ₂₂ K ₆ N ₂ O ₁₂ P ₄ (17,2 %)	<2,50 (n.R.)	(n.r.)	2,90	0,50
5.	DTPMP	C ₉ H ₂₈ N ₃ O ₁₅ P ₅ (27,1 %)	<2,50 (n.r.)	(n.r.)	<2,50 (n.r.)	(n.r.)
Summe				4,36		1,73

Bemerkung: n.r. – nicht relevant

5.4. Zusammenfassung und Fazit

Auf den Kläranlagen Hauptklärwerk Wiesbaden und Biebrich der Entsorgungsbetriebe der Landeshauptstadt Wiesbaden wurden Untersuchungen zum Reduktionsverhalten von 33 ausgewählten Mikroverunreinigungen und 5 ausgewählten organischen Phosphonaten durchgeführt. Die Stoffpalette der Mikroverunreinigungen umfasste die übergeordneten Gruppen „endokrin wirksame Substanzen“, „Betablocker und weitere Pharmazeutika“ und „Pharmazeutika“.

Die Ablaufkonzentration der derzeit in der Liste der prioritären und prioritär gefährlichen Stoffen geführten und analysierten Stoffe *4-iso-Nonylphenol* und *4-tert.-Oktylphenol* lagen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze und somit unterhalb der geforderten gewässerartspezifischen Umweltqualitätsnormen. Die Konzentrationen im Kläranlagenablauf können derzeit als unkritisch betrachtet werden. Für die vorgeschlagenen neu in die Wasserrahmenrichtlinie aufzunehmenden Stoffe, die zum Teil Bestandteil des Untersuchungsumfanges waren, ist für beide Kläranlagen unter Vorbehalt der Geltendmachung der Verordnung, der abgeleiteten Abwassermenge (Abwasseranteil) und der Vorbelastung des Vorfluters, aufgrund der relativ hohen Ablaufkonzentrationen des Analgetikums *Diclofenac* mit Auflagen für den Kläranlagenbetrieb zu rechnen.

Die im Rahmen dieser Untersuchungen dargestellte Abwasserzusammensetzung unterscheidet sich zwischen beiden Einzugsgebieten ausschließlich rein quantitativ. Hier zeigt sich, dass das Hauptklärwerk insbesondere aufgrund der der Mikroverunreinigungen „Pharmazeutika“ und den organischen Phosphonaten stärker belastet wird.

Die organischen Phosphonate haben keinen signifikanten Einfluss auf die P_{Ges} -Konzentration im Kläranlagenablauf beider Kläranlagen.

Das Reduktionsvermögen des Hauptklärwerks zeigt gegenüber dem Klärwerk Biebrich deutliche Vorteile für die meisten Einzelstoffe sowie für die gesamten übergeordneten Stoffgruppen, was wahrscheinlich auf die auf die Anlagenkonfiguration zurückzuführen ist.

Trotzdem sind in beiden Kläranlagenabläufen Mikroverunreinigungen und organische Phosphonate in Konzentrationen von wenigen Nanogramm je Liter (z.B. *Phenazon*, 110 ng/L) bis zum einstelligen Mikrogramm je Liter nachzuweisen (z.B. *Amidotrizoessäure*, 8 µg/L; *Iopromid*, 7 µg/L; *HEDP*, 14,5 µg/L), sodass eine weitergehende Behandlung mit dem Ziel der weitergehenden Reduktion der Mikroverunreinigungen in Kombination mit der weitergehenden Entfernung des gesamt-CSBs und der P_{Ges} -Konzentrationen sinnvoll erscheint.

6. Konzeptentwicklung für das Hauptklärwerk Wiesbaden

Ziele eines zukünftigen Konzeptes für das Hauptklärwerk Wiesbaden:

- Einhaltung von verminderten Phosphorablaufwerten, d.h. $P_{ges} < 0,5 \text{ mg/L}$
- Weitergehende Reduktion/Elimination von Mikroverunreinigungen

Für die Zielerreichung werden nachfolgend zwei Varianten untersucht:

- Variante 1: Einsatz von Pulveraktivkohle
- Variante 2: Einsatz von Kornaktivkohle in einem Festbettadsorber (Aktivkohlefiltration)
- Variante 3: Einsatz von Ozon

7. Variantenuntersuchung: Pulveraktivkohle vs. Kornaktivkohle

7.1. Basisdaten (Datengrundlage Betriebsdaten von 2011)

Für die Dimensionierung der Verfahrensstufe (zu behandelnde Abwassermenge) werden zzt. verschiedene Ansätze diskutiert. METZGER [2010] gibt an, dass bereits bei rd. $0,5 Q_M$ rd. 90 % der Jahresschmutzwassermenge adsorptiv behandelt werden kann.

Untersuchungen von DAHLEM [2011] zeigen für das Hauptklärwerk Wiesbaden, dass bei rd. $0,6 \times Q_M$ rd. 90 % der Jahresschmutzwassermenge behandelt werden kann (vgl. Abbildung 21) was als Basis für eine überschlägige Dimensionierung einer Pulveraktivkohlestufe dienen kann.

Umgesetzt werden zzt. sowohl Teil- als auch Vollstrombehandlungen. Insbesondere für eine Einhaltung von Ablaufwerten (CSB) unter den Schwellenwerten der Abwasserverordnung ist i.d.R. eine Vollstrombehandlung notwendig. Die Filtration ist grundsätzlich auf Q_M dimensioniert zur Einhaltung der Phosphorablaufwerte.

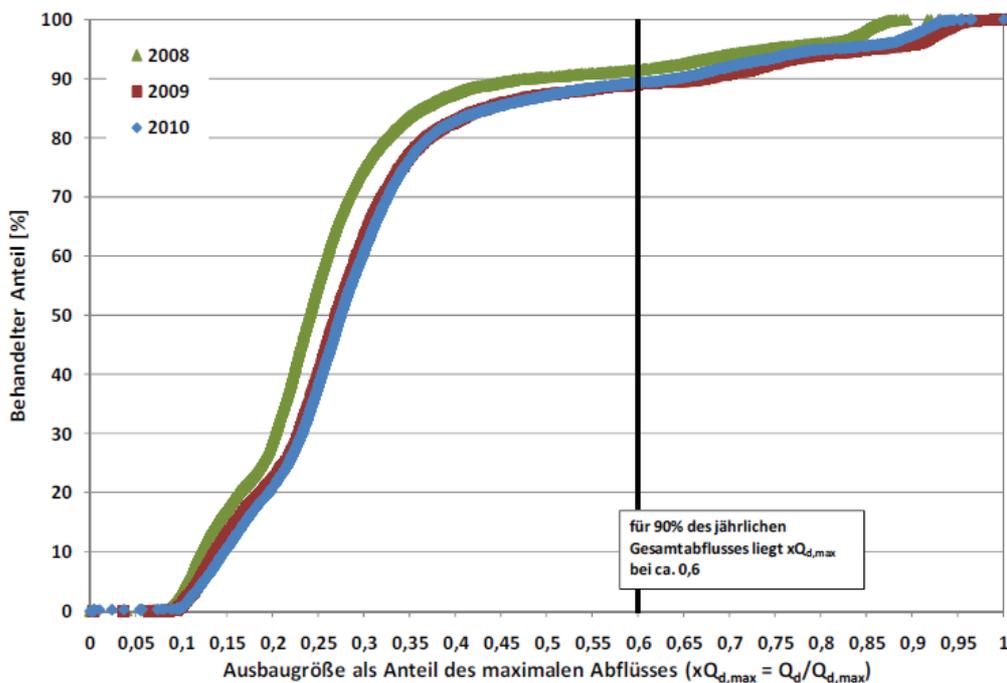


Abbildung 21: Behandelter Anteil des jährlichen Gesamtabflusses in Abhängigkeit von der Ausbaugröße (Q_d im 1-h-Takt), Dahlem [2011]

7.1.1. Wassermengen im Zulauf zum Hauptklärwerk Wiesbaden

Q_T	[m ³ /d]	45.207
$Q_{T, h, max}$	[m ³ /h]	2.944
Q_M	[m ³ /h]	7.200

Der Spülwasseranfall aus der Filtration wird im Rahmen der überschlägigen Betrachtung zunächst vernachlässigt.

7.1.2. Festlegung Volumenstrom adsorptive Teilstrombehandlung (Variante 1 und 2)

$$Q_{ds} = \text{Teilstromanteil} \times Q_M$$

mit
Teilstromanteil: 0,6 × Q_M

$$\text{Bedingung: } 0,6 \times Q_M \geq Q_{T, h, max} ; \quad \text{d.h. } 4.320 \geq 2.994$$

Volumenstrom Q_{Ads} [m³/h] 4.320

7.1.3. Festlegung der Bemessungswassermenge Filtration (nur Variante 1)

Die Dimensionierung der Sandfiltration erfolgt auf Q_M .

Volumenstrom $Q_{Filtration}$ [m³/h] 7.200

7.2. Variante 1: Pulveraktivkohle

7.2.1. Verfahrenstechnische Kurzbeschreibung

Abbildung 22 zeigt die Verfahrenskombination für den Einsatz von Pulveraktivkohle (PAK) wie sie bspw. auf der Kläranlagen Mannheim oder Sindelfingen eingesetzt wird. In einem Kontaktbecken erfolgt bei einer Dosierung von rd. 10-20 mg-PAK pro L-Abwasser die Adsorption einer großen Bandbreite an Mikroverunreinigungen. In einer folgenden Sedimentation wird die Aktivkohle durch eine Dosierung von Fäll-/Flockungshilfsmittel weitgehend abgetrennt. Die sedimentierte Aktivkohle wird zur besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität zurück in das Kontaktbecken geleitet. Hierdurch resultiert bei einer Aktivkohleverweilzeit von 6-9 d und eine PAK Konzentration im Kontaktbecken von rd. 3-4 g PAK/L. ABEGGLEN & SIEGRIST [2012] geben hingegen eine Aktivkohleverweilzeit von 1-2 d an. Überschüssige Kohle wird als so genannte „Überschusskohle“ abgezogen und in die Belebung gefördert. Dort kann die Kohle die Schlammeigenschaften verbessern und hat somit Einfluss auf die gesamte Prozesskette der Abwasserbehandlung. Allerdings steht der Schlamm einer landwirtschaftlichen Verwertung hiernach nicht mehr zur Verfügung. Der Überstand aus der Sedimentation enthält feine Pulveraktivkohlepartikel, die bspw. über eine Sandfiltration abgetrennt werden müssen.

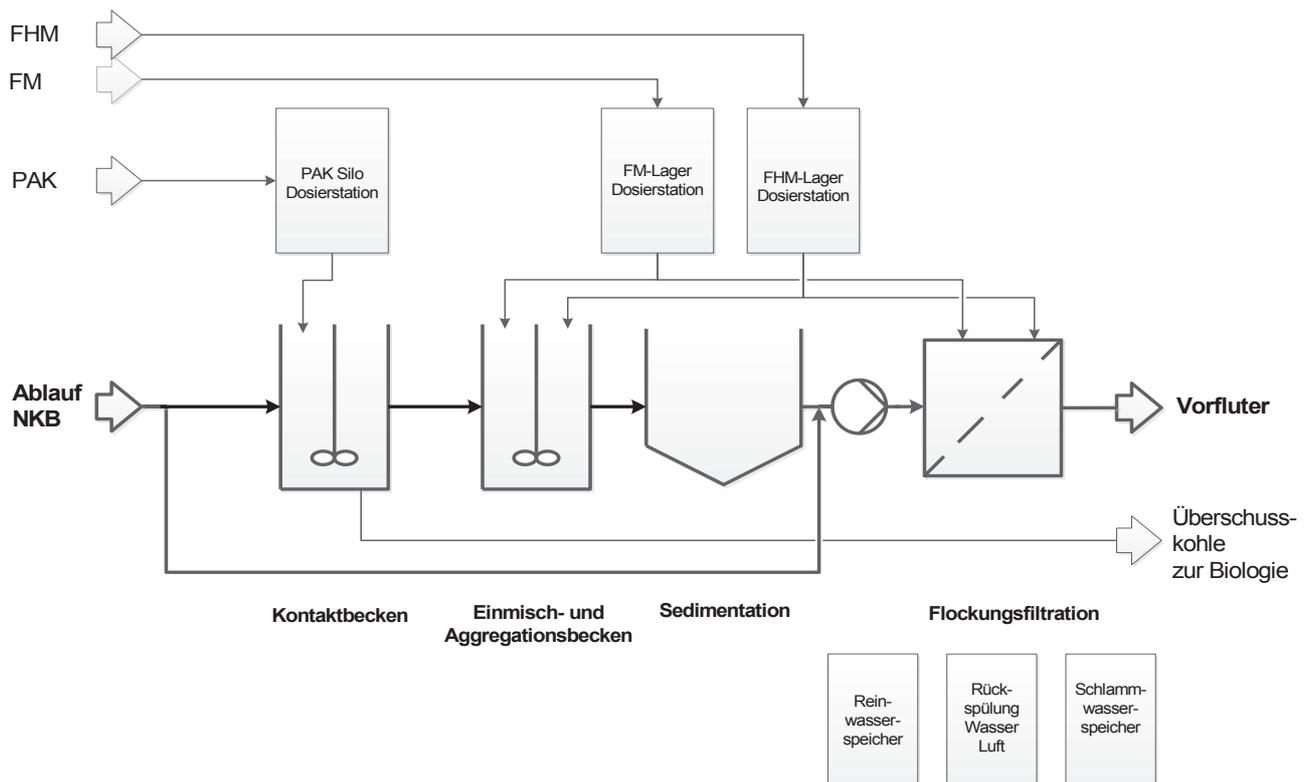


Abbildung 22: Verfahrensschema Variante 1 Pulveraktivkohle (Eigene Abbildung)

7.2.2. Überschlägige Dimensionierung der verfahrenstechnischen Hauptaggregate

Kontaktreaktor (für Teilstrom)

$$V_{Kont.} = Q_{ds.} \times \tau$$

mit

τ als Verweilzeit im Kontaktreaktor = 0,5 h

$$V_{Kont.} \quad [m^3] \quad 2.160$$

Misch- und Aggregationsbecken (für Teilstrom)

$$Volumen (Annahme) \quad [m^3] \quad 150$$

Sedimentationsbecken (für Teilstrom)

$$\text{Fläche:} \quad A_{Sedi.} = \frac{Q_{Ads.}}{q_A}$$

mit

$q_A = 2 \text{ m/h}$

$$A_{Sedi.} \quad [m^2] \quad 2.160$$

Abmessungen Sedimentation gewählt: 2 Rundbecken

$$A_{Sedi.} / 2 \quad [m^2] \quad 1.080$$

$$\text{Volumen:} \quad V_{Sedi.} = Q_{ds} \times \tau_{min}$$

mit

τ_{min} als Mindestverweilzeit im Sedimentationsbecken = 2,25 h

$$V_{Sedi.} \quad [m^3] \quad 9.720$$

Flockungsfiltration (für Vollstrom)

$$\text{Filterfläche:} \quad A_{Dauerbetrieb} = \frac{Q_{Filtration}}{v_F}$$

mit

v_F , als Filtergeschwindigkeit, gewählt 8 m/h

$$A_{Filterstraße} \quad [m^2] \quad 900$$

gewählt 24 Filterkammern mit 37,5 m²
zusätzlich 2 Filterkammern (Rückspülung)

$$A_{ges} \quad [m^2] \quad 900 + 2 \times 37,5 = 975$$

→ insgesamt 26 Filterkammern à 37,5 m²

7.3. Variante 2: Kornaktivkohle

7.3.1. Verfahrenstechnische Kurzbeschreibung

Der Einsatz der Aktivkohlefiltration zur weitergehenden Abwasserbehandlung wird erst seit kurzer Zeit im großtechnischen Maßstab erprobt. Hingewiesen wird hier auf die Untersuchungen des Wupperverbands in Kooperation mit dem Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen und anderen Projektpartnern [Bornemann, et al., 2012]. Halbtechnische Untersuchungen wurden durch das IWAR auf der Kläranlage Langen (Abwasserverband Langen/ Egelsbach / Erzhausen) durchgeführt. Eine Publikation ist in Vorbereitung.

Die Aktivkohlefiltration gehört in der Trinkwasseraufbereitung zu den Standardverfahren. Im Gegensatz hierzu wird die Aktivkohlefiltration im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung aufgrund der bisher meist geringen Einsatznotwendigkeit und der zusätzlichen hohen Kosten kaum eingesetzt. Hauptanwendungsgebiet ist die Behandlung industrieller Abwässer in der Textil- oder Hüttenindustrie [Sontheimer, et al., 1985; Hegemann, et al., 1997]. Aktivkohlefilter werden für Filtergeschwindigkeiten von 5-15 m/h und theoretische Abwasserverweilzeiten im Festbettvolumen (t_A) (engl.: EBCT = Empty Bed Contact Time) von 5-30 min ausgelegt [vgl. z.B. Metcalf & Eddy Inc., 2004]. Bei Restfeststoffgehalten von 5-15 mg/L ist aufgrund der Verstopfungsgefahr eine Vorfiltration und/oder eine Rückspüleinrichtung vorzusehen. Weiter übliche Kennwerte für Aktivkohlefilter sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Auswahl üblicher Bemessungskennwerte für Aktivkohlefilter [Metcalf & Eddy Inc., 2004]

Parameter	Einheit	Wert
Behandlungsvolumenstrom	m ³ /h	50-400
Festbettvolumen	m ³	10-50
Querschnittsfläche	m ²	5-30
Spezifischer Durchsatz	m ³ -Abwasser/kg-GAK	10-100
Behandelte Bettvolumina	m ³ -Abwasser/m ³ -Festbett	2.000-20.000

Das Konzept sieht die Integration einer Flockungsfiltration als vorgeschaltete Verfahrensstufe vor, die die Aufgabe erfüllt für den Aktivkohlefilterbetrieb störendes Suspensa weitestgehend abzuscheiden, wodurch eine verminderte Rückspülhäufigkeit zu erwarten ist.

Das Konzept sieht eine Vorbehandlung des biologisch gereinigten Abwassers durch die Flockungsfiltration im Vollstrom (Q_M) und eine nachfolgende adsorptive Teilstrombehandlung von 0,6 Q_M vor. Durch den weitergehenden Rückhalt von Feststoffen durch die Filtration ist auch im Fall $Q > 0,6 Q_M$ mit einer weitergehenden Unterschreitung der Phosphorablaufwerte zu rechnen.

Aufbauend auf den am Institut IWAR gegenwärtigen Untersuchungen erfolgt im Folgenden eine überschlägige Dimensionierung der Aktivkohlefilterstufe.

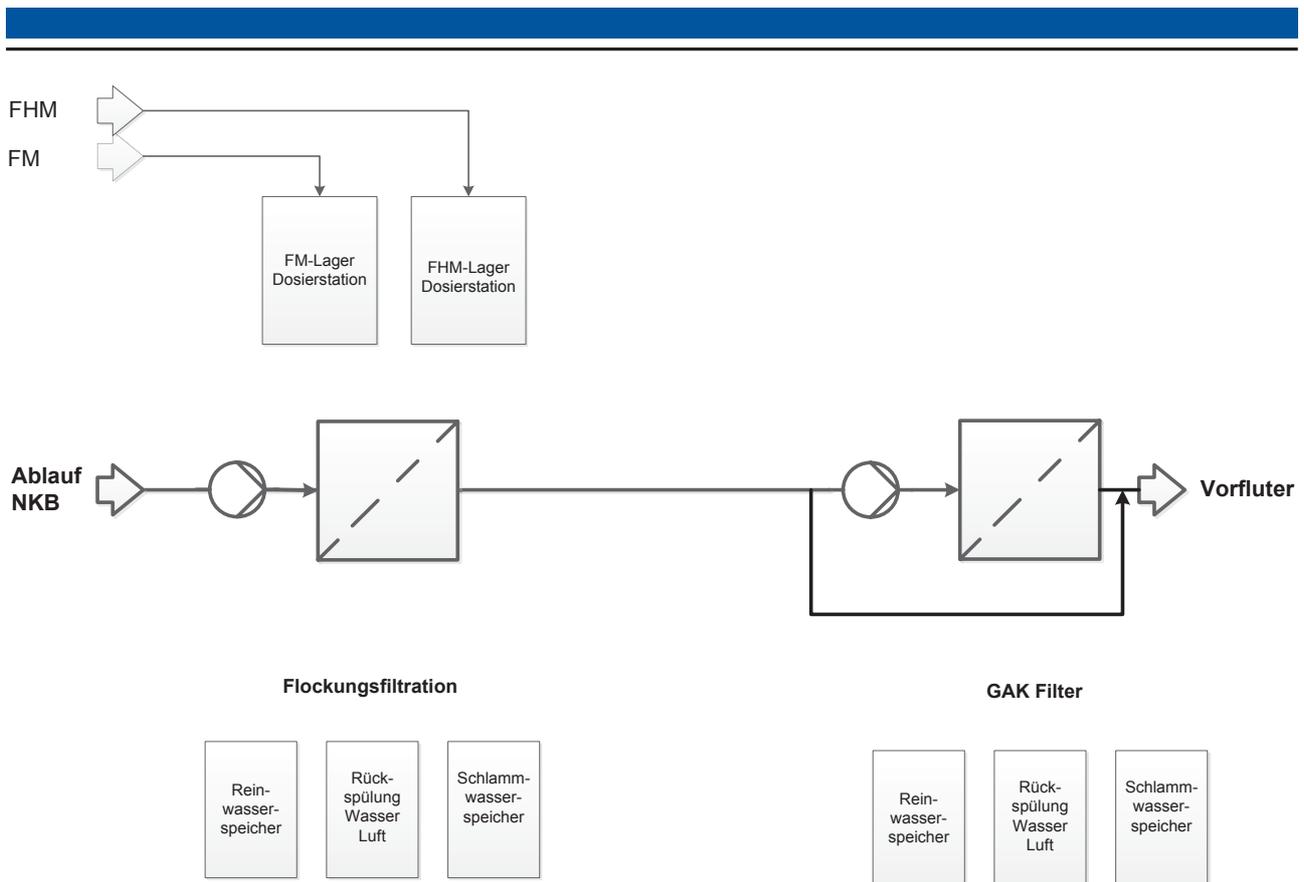


Abbildung 23: Verfahrensschema Behandlungskonzept „Aktivkohlefiltration“ Hauptklärwerk-Wiesbaden (Eigene Abbildung)

7.3.2. Überschlägige Dimensionierung

Die Sandfiltration wird analog zu Variante 1 ausgelegt.

Filtergeschwindigkeit, v_F	[m/h]	8
Filterfläche, A_{Ges}	[m ²]	975
		26 Filterkammern à 37,5 m ²

Zur Bemessung der Aktivkohlefiltration werden die durch das Institut IWAR erprobte Parameter Filtergeschwindigkeit (v_F) und theoretische Aufenthaltszeit (t_A) des Abwassers im Festbettvolumen herangezogen. In Tabelle 13 sind die relevanten Parameter aufgeführt.

Tabelle 13: Bemessungsgrundlagen

Filtergeschwindigkeit (v_F)	≈6 m/h
theoretische Aufenthaltszeit (t_A)	≈25 min

Als **Filtertyp** wird ein offener Filter vorgeschlagen. Als **Filtermedium** kommt granuliert Aktivkohle (GAK) in einer Körnung von z.B. 1-2,36 mm zum Einsatz. Die Wahl der Aktivkohle ist zu spezifizieren.

Nach z.B. SONTHEIMER ET AL. [1985] oder METCALF & EDDY [2004] gilt für die theoretische Aufenthaltszeit (t_A) des Abwasser mit dem Aktivkohlebett:

$$t = \frac{V_{GAK}}{Q} \quad (1)$$

mit

V_{GAK} Volumen der Kornaktivkohleschüttung

oder

$$t = \frac{V_{GAK}}{Q} = \frac{H_{GAK} \times A_F}{v_F \times A_F} \quad (2)$$

mit

A_F Filterquerschnittsfläche

H_{GAK} Höhe der Aktivkohleschüttung

es folgt

$$H_{GAK} = t \times v_F \quad (3)$$

Schütthöhe, H_{GAK} [m] 2,5

Entsprechend nachfolgender Gleichung ergeben sich für einen Volumenstrom von 4.320 m³/h folgende **Filterfläche**:

$$A_F = \frac{t \times \dot{V}}{H_{GAK}} \quad (4)$$

A_F = [m²] 720

gewählt 20 Filterkammern mit 36 m²
zusätzlich 2 Filterkammern (Rückspülung)

A_{ges} [m²] 720 + 2 × 36 = 792

→ insgesamt 22 Filterkammern à 36 m²

7.4. Variante 3: Ozon

7.4.1. Verfahrenstechnische Kurzbeschreibung

Abbildung 24 zeigt die Verfahrenskombination für den Einsatz von Ozon. In Anlehnung an Variante 1 und 2 erfolgt die oxidative Behandlung eines Abwasserteilstromes von $0,6 Q_M$. In einem gasdichten Kontaktbecken wird das aus Reinsauerstoff produzierte Ozon über ein Gas-Eintragssystem in das biologisch gereinigte Abwasser in einer Dosis von $3-5 \text{ g/m}^3$ bzw. $0,7-0,9 \text{ g}_{\text{O}_3}/\text{g}_{\text{DOC}}$ eingetragen. In der Verweilzeit von 10-30 min erfolgt die Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe. Aufgrund eines möglichen Restozongehalten bzw. ökotoxikologischen bedenklichen Potentials wird das ozoniertem Abwasser über einen Sandfilter, welcher auf Q_M geführt. Das in der Gasphase verbliebene Ozon wird gesammelt und einer Abluftbehandlung (katalytische od. thermische Vernichtung) zugeführt [vgl. Abegglen, et al., 2009; Abegglen & Siegrist, 2012].

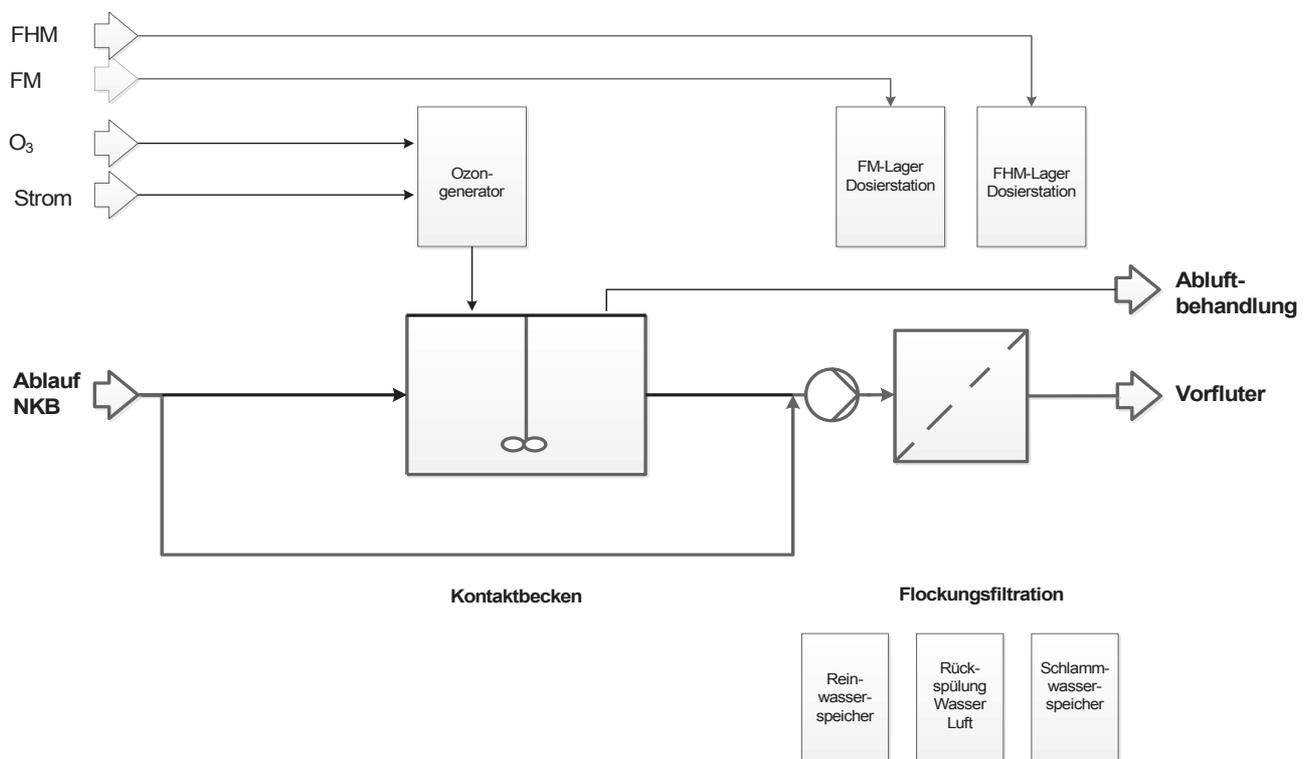


Abbildung 24: Verfahrensschema Behandlungskonzept „Ozon“ Hauptklärwerk-Wiesbaden (Eigene Abbildung)

7.4.2. Überschlägige Dimensionierung

Nach Angaben des Betriebslabors der Entsorgungsbetriebe der Landeshauptstadt Wiesbaden konnte im Zeitraum Juli 2011-Juni 2012 eine mittlere TOC-Konzentration von $8,66 \text{ mg/L}$ ($n=66$) im Ablauf des HKWs ermittelt werden. Zur Abschätzung der mittleren DOC-Konzentration werden das mittlere TOC zu CSB-Verhältnis und die mittlere Feststoffkonzentration hinzugezogen:

$$c_{\text{CSB}_{\text{hom.}}} = 24 \text{ mg/L}$$

$$\frac{c_{\text{TOC}}}{c_{\text{CSB}_{\text{hom.}}}} = 2,8$$

$$c_{AFS} = 3,6 \text{ mg/L}$$

Nach ATV A 131 entsprechen 1 mg/L AFS 0,8-1,4 mg/L CSB (Mittelwert 1,1 mg/L), demnach ergibt sich eine durch AFS induzierte CSB-Konzentration von 3,96 mg/L.

Aufgrund des TOC zu CSB-Verhältnisses von 2,8 folgt eine AFS induzierte TOC-Konzentration von 1,41 mg/L. Hieraus folgt eine theoretische DOC-Konzentration von

$$8,66 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - 1,41 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 7,25 \text{ mg/L}$$

Ozonmenge

a) Durchflussabhängig		Mittel	Min	Max
$0,6 \times Q_M \times c_{O_3}$	[kg/h]	17,3	13,0	22,0
b) Auf Basis der DOC-Fracht				
$0,6 \times Q_M \times c_{DOC} \times c_{O_3}$	[kg/h]	25,1	22,0	28,2

Je nach Dynamik der DOC-Konzentration ist die Regelung der Ozondosierung nach DOC (starke Dynamik) bzw. Durchfluss (annähernd konstante Bedingungen) zu empfehlen. Darüber hinaus kann die Dosierung über gelöste (Rest)Ozonkonzentration oder über ein UV-Signal erfolgen. Die jeweiligen Verfahren weisen jeweils Stärken und Schwächen auf [vgl. Abegglen & Siegrist, 2012].

Kontaktreaktor

		Mittel	Min	Max
Beckenvolumen	[m ³]	1.440	720	2.160
$0,6 \times Q_M \times t_{KB}$				

Voraussetzung Beckentiefe >4 m, Wahl 6 m

		Mittel	Min	Max
Beckenflächen, A_{KB}	[m ²]	240	120	360

Sandfiltration

Die Sandfiltration wird analog zu Variante 1 ausgelegt.

Filtergeschwindigkeit, v_F	[m/h]	8		
Filterfläche, A_{Ges}	[m ²]	975		
			26 Filterkammern à 37,5 m ²	

7.5. Kostenvergleichsrechnung (überschlägige Kostenschätzung)

7.5.1. Investitionskosten

Auf Basis der Dimensionierung der Hauptanlagenbereiche erfolgte die Ermittlung der Investitionskosten. Neben der Abschätzung aufgrund von Erfahrungswerten wurden Richtwerte aus der Literatur herangezogen [vgl. Günthert & Reicherter, 2001; Hessen, 2007; NRW, 2012].

Für die Baustelleneinrichtung und Inbetriebnahme wurde pauschal 10 % der Investitionssumme angesetzt.

Für Planung und Detail-Engineering sowie der Generalunternehmerzuschlag wurde jeweils mit 15 % der Nettoherstellkosten kalkuliert.

Tabelle 14 zeigt die ermittelten Investitionskosten der untersuchten Varianten. Die Investitionskosten liegen dabei zwischen 22,1 und 34,1 Mio. €.

Tabelle 14: Überschlägige Kostenschätzung der Investitionen der Varianten 1 - 3

	Variante 1 – PAK [€]	Variante 2 – GAK [€]	Variante 3 – Ozon [€]
Bautechnik	10.056.500,-	12.185.000,-	7.985.000,-
Maschinentechnik	9.150.000,-	12.250.000,-	7.620.000,-
E-/Leittechnik	3.019.500,-	3.830.000,-	2.670.000,-
Zwischensumme	22.226.000,-	28.265.000,-	18.275.000,-
Baustelleneinrichtung, sonstiges	1.111.300,-	1.413.250,-	913.750,-
Nettoherstellkosten	23.337.300,-	29.678.250,-	19.188.750,-
Planung und Detail-Engineering	3.501.000,-	4.451.000,-	2.879.000,-
Nettoinvestitionen	26.838.000,-	34.130.000,-	22.068.000

7.5.2. Jahreskosten

Aufbauend auf die Ermittlung der Investitionskosten wurden die Jahreskosten kalkuliert, bestehend aus Kapitalkosten, Kosten für Instandhaltung (Wartung, Reparatur, Ersatzteile), Personalkosten, Betriebsmittelkosten, Energiekosten sowie zusätzliche Entsorgungskosten.

Für die einzelnen Bereiche wurden folgende Annahmen getroffen:

Kapitalkosten:

Die Abschreibung der Investitionskosten erfolgte in Abstimmung mit der ELW

- für die Bautechnik über 40 Jahre,
- für die Maschinentechnik über 20 Jahre,
- für die E- und MSR-Technik über 10 Jahre.

Nach dem Ansatz der Kostenvergleichsrechnung der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) wurde ein Realzinssatz von 3 % p.a. berücksichtigt.

Instandhaltung, Wartung, Reparatur, Ersatzteile:

Die Kalkulation der Instandhaltung erfolgte über einen prozentualen Ansatz bezüglich der Investitionskosten (Nettoherstellkosten – ohne Planung und Detail-Engineering):

- Bautechnik: 1 %
- Maschinenteknik: 2 %
- E- und MSR-Technik: 4 %

Personal:

In Abstimmung mit der ELW wurde das Personal über einen prozentualen Ansatz von 0,5 % bezüglich der Nettoherstellkosten für die Bautechnik abgeschätzt.

Betriebsmittel:

Folgende Einheitspreise wurden angesetzt:

- Pulveraktivkohle 1.400 €/Mg
- Kornaktivkohle 900 €/Mg
- Sauerstoff einschl. Lagertank 100 €/Mg
- Fällmittel (Fe) 0,40 €/kg Fe
- Polymer 3.000 €/Mg

Der Einsatz von Pulveraktivkohle wurde mit 15 mg PAK/L abgeschätzt. Schwieriger ist die Abschätzung der Filterstandzeiten beim Einsatz von GAK. Pessimistisch wurden hierbei 12 Monate angesetzt, wobei aktuelle Untersuchungen auch deutliche längere Filterstandzeiten aufzeigen.

Energie:

Folgende Einheitspreise wurden angesetzt:

- Elektrische Energie 150 €/MWh

Die Ermittlung der Energieverbräuche erfolgte auf Basis von Literaturdaten, vgl. NRW [2012].

Entsorgung:

Beim Einsatz von Pulveraktivkohle kommt es zu einem höheren Schlammanfall, welcher zu berücksichtigen ist. Für die Entsorgung wurden spezifische Kosten von 70 €/Mg angesetzt.

Tabelle 15 zeigt eine Zusammenstellung der Jahreskosten. Die Jahreskosten für Variante 1 können mit rd. 2,7 Mio. €/a, für Variante 2 mit rd. 3,6 Mio. € und für Variante 3 rd. 2,4 Mio. €/a abgeschätzt werden.

Tabelle 15: Ermittlung der Jahreskosten

	Variante 1 – PAK [€]	Variante 2 – GAK [€]	Variante 3 – Ozon [€]
Kapitalkosten	1.695.400,-	2.173.000,-	1.413.700,-
Instandhaltung	424.600,-	546.100,-	356.000,-
Personal	52.800,-	64.000,-	41.900,-
Betriebsmittel	420.800,-	741.400,-	244.800,-
Energie	95.200,-	91.200,-	361.100,-
Entsorgung	38.500,-	0,-	0,-
Jahreskosten (netto)	2.727.000,-	3.616.000,-	2.418.000,-

Abbildung 25 zeigt die Verteilung der Jahreskosten. Insbesondere die Kosten für Aktivkohle sowie die Kapitalkosten sind die beiden Hauptinflussfaktoren.

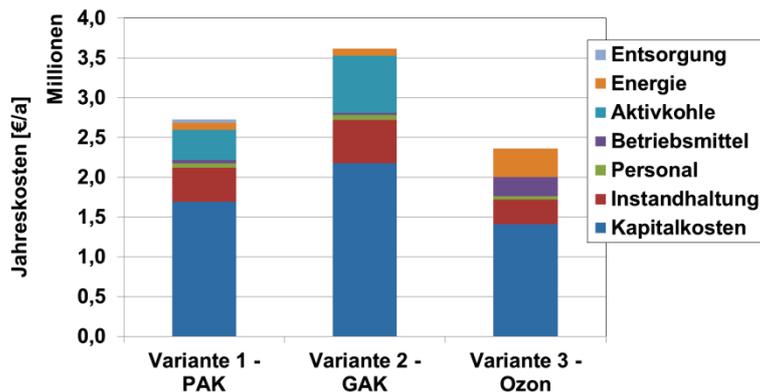
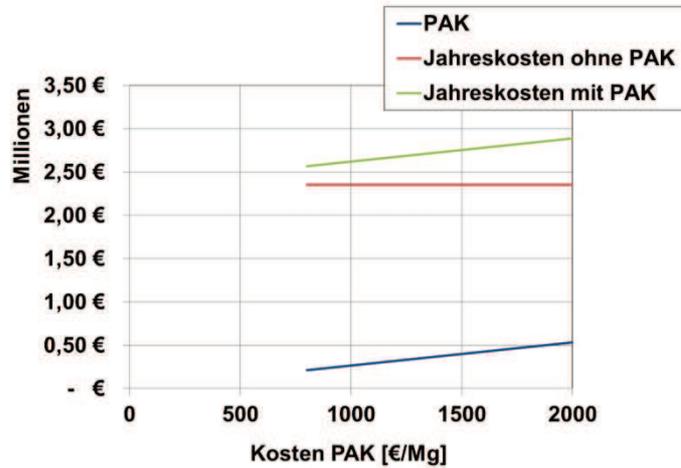


Abbildung 25: Verteilung der Jahreskosten (Eigene Abbildung)

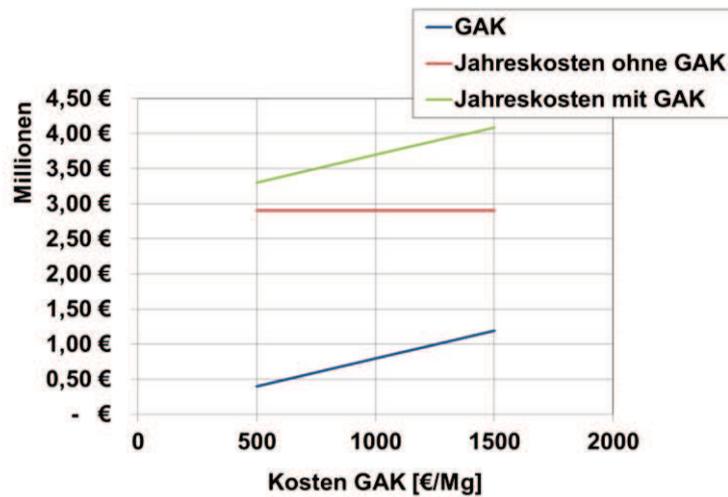
Bezogen auf die Gesamtjahresabwassermenge von rd. 19,9 Mio. m³ ergeben sich spezifische Behandlungskosten von rd. 0,14 €/m³ für Variante 1, 0,18 €/m³ für Variante 2 und 0,12 €/m³ für Variante 3.

Abbildung 26 zeigt den Einfluss der Aktivkohle auf die Jahreskosten. Die spezifischen Kosten für Pulveraktivkohle sind im Vergleich zur Kornaktivkohle günstiger, was sich auch in der unterschiedlichen Steigung für Jahreskosten für die Aktivkohle widerspiegelt.

Variante 1 - PAK



Variante 2 - GAK



Variante 3 - Ozon

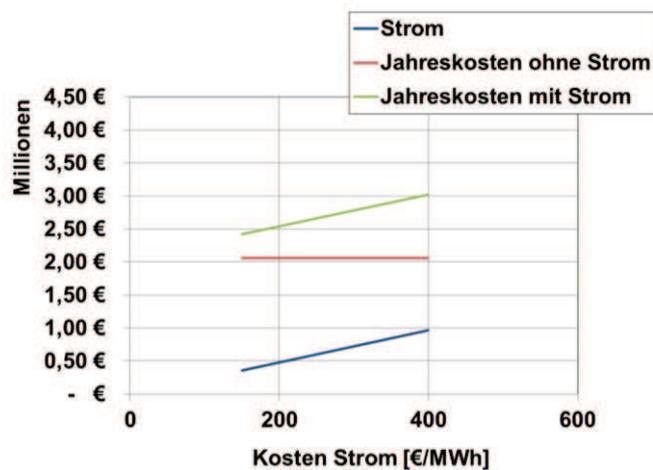


Abbildung 26: Sensitivitätsanalyse durch Variation der Kosten für PAK bzw. GAK bzw. Strom (Eigene Abbildung)

Insgesamt haben bei Variante 2 die Filterstandzeit bzw. die Kosten für die Kornaktivkohle einen sehr hohen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit.

Eine detaillierte Aussage zur Filterstandzeit ist dabei nur im Rahmen von Vorversuchen zu ermitteln.

7.6. Variantenvergleich und Bewertung

Zum Vergleich der untersuchten Varianten erfolgt eine Bewertung in Analogie zur Nutzwertanalyse, wobei vier Hauptkriterien festgelegt werden:

- (1) Gesetzliche Rahmenbedingungen
- (2) Technik
- (3) Betrieb
- (4) Ökonomie

Jedes Hauptkriterium wird durch Unterkriterien spezifiziert, vgl. Anlage 7.

Die Bewertung erfolgt über Rangfolgen, d.h. die Festlegung einer Rangfolge für das jeweilige Kriterium von Rang 1 bis Rang 3 (Bewertung von 3 Varianten). Sind bei einem Kriterium zwei Varianten gleich zu bewerten, wird der Rang zweimal vergeben, wobei der nächste Rang ausgelassen wird. Beispiel: 2 Varianten bekommen den 1. Rang, die nächst folgende Variante bekommt den 3. Rang.

7.7. Festlegung von Rangfolgen für die einzelnen Kriterien

Die Festlegung der Rangfolgen innerhalb der einzelnen Kriterien ergibt sich zu:

Tabelle 16: Gesetzliche Rahmenbedingungen

	Rangfolge	Varianten	Bemerkungen
Konformität für zukünftige Entwicklungen	1	1-3	Gleichwertigkeit der Verfahren

Tabelle 17: Verfahren/Technik

	Rangfolge	Varianten	Bemerkungen
Breitbandwirkung u. CSB-Reduktion	1	1-3	Gleichwertigkeit der Verfahren
Bildung von Transformationsproduktion	1	1-2	Einsatz von Aktivkohle
	3	3	Einsatz von Ozon
Abwasserdesinfektion	1	3	Wirkung durch Ozon
	3	1-2	Einsatz von Aktivkohle
Komplexität/Steuerungstechnik	1	2	Betrieb von 2 Filtern, reaktiv einfache Steuerung
	2	1	Dosierung und Handling PAK komplex
	3	3	Herstellung Ozon, Ozoneintrag, Restgasmessung
Anlagengröße/Flächenbedarf	1	3	Ozongenerator und Eintragsbecken, anschl. Filter
	2	2	2 Filtereinheiten
	3	1	PAK Reaktionsbecken, Sedimentationsbecken, Lager, Filter

Tabelle 18: Betrieb

	Rangfolge	Varianten	Bemerkungen
Personalaufwand/Überwachung/Wartungsaufwand	1	2	Betrieb von 2 Filtern
	2	3	Ozongenerator, Reaktionsbecken
	3	1	PAK-Dosierung und Sicherstellung Abtrennung
Gefährdungspotential der Betriebsmittel	1	2	GAK-Filter
	2	1	Einsatz von PAK (feines Pulver)
	3	3	Einsatz von Sauerstoff und Ozon
Energieverbrauch	1	1-2	Betrieb von Rührwerken, Zwischenpumpwerk, Filter
	3	3	Hoher Energieverbrauch durch Ozongeneration
Rückkopplung auf bestehende Abwasserbehandlung	1	2-3	Einsatz von Filtern, Erhöhung nur durch Rückspülwasser
	3	1	Abzug PAK mit ÜSS
Erhöhung Schlammanfall	1	2-3	Einsatz von Filtern, Erhöhung nur durch Rückspülwasser
	3	1	Abzug PAK mit ÜSS

Tabelle 19: Ökonomie

	Rangfolge	Varianten	Bemerkungen
Jahreskosten	1	3	Rangfolge Ergebnis der überschlägigen Kostenschätzung
	2	1	
	3	2	

Anlage 7 enthält eine vollständige Darstellung der Bewertungsmatrix.

Abbildung 27 visualisiert das Ergebnis der Bewertung. Variante 2 (GAK) hat hierbei die höchste Zielerfüllung erreicht, wobei der Abstand zu den Varianten 3 (Ozon) und auch 1 (PAK) relativ gering ist.

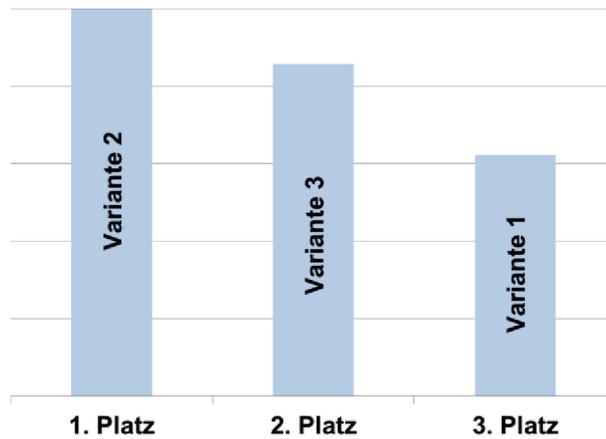


Abbildung 27: Ergebnis der Bewertungsmatrix (Eigene Abbildung)

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie ist das Erreichen eines „guten ökologischen“ respektive eines „guten chemischen“ Zustandes sämtlicher Gewässer und Grundwässer in der Europäischen Union. Diese Ziele sollen bis zum Jahr 2015 erreicht werden. Der gute chemische bzw. der gute ökologische Zustand eines Gewässers werden durch unterschiedliche Parameter definiert, wie bspw. der Konzentration von Einzel- oder Nährstoffen im Gewässer respektive im Grundwasser. Seit wenigen Jahren wird die Absenkung der zulässigen Konzentrationen bereits reglementierter Einzelstoffe sowie des Nährstoffes „Phosphor“ und die Aufnahme einiger neuer Stoffe, die derzeit unter dem Begriff Mikroverunreinigung subsumiert werden, in die Wasserrahmenrichtlinie diskutiert. Diese neuen Stoffe und der Nährstoff Phosphor werden maßgeblich durch Kläranlagen in geringen Konzentrationen emittiert. Hieraus können sich weitergehende Anforderungen bezüglich der Elimination von Phosphor und Mikroverunreinigungen ableiten.

Eine Absenkung der **Überwachungswerte für Gesamtphosphor (P_{ges})** ist kurz- bis mittelfristig zu erwarten. Möglicherweise erfolgt eine stufenweise Absenkung zunächst auf einen Überwachungswert von 0,5 mg/L P_{ges} , was einem Betriebsmittelwert von 0,2 bis 0,3 mg/L entspricht und mittel- bis langfristig auf noch niedrigere Werte P_{ges} -Werte. Dies bedingt eine verbesserte Feststoffabtrennung zur Begrenzung des partikulär gebundenen Phosphors. Bei einem P-Gehalt von 3-4 % bezogen auf die AFS im Kläranlagenablauf, bedingen die Einhaltung von 0,2 mg/L P_{ges} -Werte von < 5 mg/L für die abfiltrierbaren Feststoffe. Solche Werte sind auch nach der Optimierung der Nachklärung nur mit einer nachgeschalteter Filtration sicher einzuhalten. Dabei ist auch zu prüfen, ob eine Filtrationsanlage tatsächlich auf den gesamten genehmigten maximalen Mischwasserzufluss von 7.200 m³/h bemessen werden sollte. Insbesondere da es bei der weitergehenden Phosphorelimination um die Jahresfracht geht und nicht um die Vermeidung kurzfristiger Konzentrationsspitzen.

Gewässerrelevante **Mikroverunreinigungen** werden im Klärprozess je nach stofflicher Zusammensetzung nicht ausreichend gut abgebaut resp. eliminiert oder transformiert und können im Ablauf konventioneller biologischer Kläranlagen in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die in der Literatur aufgeführten Konzentrationen konnten für die Klärwerke der ELW durch die im Rahmen der dieser Studie veranlassten Untersuchungen bestätigt werden.

Einige Mikroverunreinigungen werden als umweltrelevant und/oder als gefährliche Stoffe eingeordnet. Die EU-Kommission hat am 31.01.2012 die Aufnahme von 15 weiteren Stoffe und Stoffgruppen in die Liste der prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe aufzunehmen; darunter auch pharmazeutische Wirkstoffe wie *17 α -Ethinylestradiol* (EE2, Hormon, Kontrazeptiva, endokrin wirksam), *17 β -Estradiol* (E2, Hormon, endokrin wirksam) und *Diclofenac* (Analgetikum), welche durch konventionelle Kläranlagen in die Umwelt emittiert werden. *Diclofenac* konnte im Ablauf des HKWs in einer Konzentration von im Mittel 2.700 ng/L, im BKW von im Mittel 3.500 ng/L bestimmt werden, sodass beide Klärwerke zur Erhöhung der Stoffkonzentration im Gewässer Rhein beitragen.

Man kann davon ausgehen, dass der Druck auf Gesetzgeber und Betreiber anhalten wird, solche Stoffe aus dem Abwasser zu entfernen. Es ist daher zu erwarten, dass mittelfristig technische Maßnahmen zur Konzentrationserniedrigung von Mikroverunreinigungen notwendig werden. Aus diesem Grund sind bei geplanten Ausbaumaßnahmen z.B. zur weitergehenden P-Elimination auf Synergismen zu achten.

Die Verfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen basieren im Wesentlichen auf dem Einsatz von Aktivkohle – in Form des sog. Kontaktverfahrens mit Pulveraktivkohle (PAK) oder in Form der Aktivkohlefiltration mit granulierter Aktivkohle (GAK) – und der Anwendung von Ozon. Mit allen drei Verfahren ist eine weitergehende Reduktion von Mikroverunreinigungen und des CSBs möglich. Eine Nullemission ist mit allen hier vorgestellten Verfahren nicht (wirtschaftlich sinnvoll) realisierbar. Bei der Ozonung können unbekannte Stoffe mit einem höheren ökotoxikologischen Potential als die Ausgangsstoffe entstehen, die erst in nachgeschalteten biologisch aktiven Filtern eliminiert werden können. Bei der Aktivkohlebehandlung erfolgt keine Stoffumwandlung, sondern eine tatsächliche Elimination durch Anreicherung an der Aktivkohle und anschließender Verbrennung. Während der Energieverbrauch und die spezifischen Kosten der Ozonung/Sandfiltration tendenziell über denen der Aktivkohleverfahren liegen, liegen die beiden Aktivkohleverfahren Pulverkohledosierung/Sedimentation/Sandfilter und Kornkohlefiltration in diesem Bereich in der gleichen Größenordnung.

Für das HKW wurden die Verfahren mit dem größten Etablierungspotential, 1) das Pulveraktivkohlekontaktverfahren mit nachgeschalteter Sandfiltration, 2) die Aktivkohlefiltration mit vorgeschalteter Sandfiltration und 3) die Ozonierung mit nachgeschalteter Sandfiltration auf gutachterlicher Ebene untersucht und anhand einer Matrix vergleichend bewertet. Es wurde gezeigt, dass die Aktivkohlefiltration mit vorgeschalteter Sandfiltration, die geeignetste Maßnahme zur weitergehenden Abwasserbehandlung für die am HKW vorliegenden Rahmenbedingungen ist. Allerdings ist der Abstand zu den alternativen Behandlungsverfahren gering.

Quellen

- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., von Gunten, U., S., Z., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. & Rensch, D. 2009: Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Bericht Eawag, Dübendorf
- Abegglen, C. & Siegrist, H. 2012: Mikroverunreinigungen aus kommunalen Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bericht Bundesamt für Umwelt, Bern
- Adamczak, K., Lylo, S., Evenblij, H., Cornelissen, A., Igos, E., Klepiszewski, K., Venditti, S., Kovalova, L., McArdeall, C., Helwig, K., Pahl, O., Barraud, O., Casellas, M., Dagot, C., Maftah, C., Ploy, M.-C. & Stalder, T. 2012: Pharmazeutische Rückstände in der aquatischen Umwelt - eine Herausforderung für die Zukunft - Erkenntnisse und Aktivitäten des Europäischen Kooperationsprojektes PILLS.
- ARW, AWBR, ATT, AWE, AWWR & DVGW 2010: Forderungen zum Schutz von Fließgewässern und Talsperren zur Sicherung der Trinkwasserversorgung.
- Atkins, P. & de Paula, J. 2006: Physical Chemistry. Oxford [u.a]: Oxford University Press
- ATV 1999: ATV-Regelwerk Abwasser - Abfall - Merkblatt ATV - M 274 - Einsatz organischer Polymere in der Abwasserreinigung. Hennef: GFA - Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V.
- Baltes, W. 1995: Lebensmittelchemie : mit 78 Tabellen. Berlin {[u.a.]: Springer
- Bayerisches Landesamt für Umwelt 2007: Fachtagung - Chemikalien in der Umwelt - Medium Wasser vom 03. Mai 2007. http://www.lfu.bayern.de/umweltwissen/doc/uw_btb_7_chemikalien_umwelt_medium_wasser.pdf, [Stand 03. Mai 2007]
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 2005a: Merkblatt Nr. 4.5/13 - Einsatz von Organosulfiden zur Abwasserbehandlung. http://www.lfu.bayern.de/wasser/merkblattsammlung/teil4_oberirdische_gewaesser/doc/nr_4_513.pdf, [Stand 25.07.2005]
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft 2005b: Merkblatt Nr. 4.5/14 - Wassergefährdende Stoffe in Hilfsmitteln zur Abwasser- und Schlammbehandlung. http://www.lfu.bayern.de/wasser/merkblattsammlung/teil4_oberirdische_gewaesser/doc/nr_4_514.pdf, [Stand 25.07.2005]
- Bergmann, A., Fohrmann, R. & Hembrock-Heger, A. 2008: Bewertung der Umwelrelevanz von Arzneistoffen, in: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung, **20** S. 197-208
- Bergmann, A. & Panglisch, S. 2011: Vorkommen, Bewertung und Aufbereitung organischer Spurenstoffe in DECHEMA e.V. (Hg.) - DECHEMA-Weiterbildungskurs - Methoden und Trends in der Wasserbehandlung vom 07.Juni 2011.
- Biebersdorf, N., Mauritz, J., Hollensteiner, H. & Schwentner, G. 2012: Erweiterung des Klärwerks Böblingen-Sindelfingen um eine Adsorptionsstufe in DWA (Hg.) - Symposium Aktivkohle vom 05.-06. Juli 2012. DWA
- Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg
- Bode, H., Grünebaum, T. & Kloppe, R. 2009: Bewertung der Spurenstoffsituation in der Ruhr aus der Sicht der Abwasserreinigung in Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 217, Prof. Pinnekamp Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

-
- (Hg.) - 42. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 18. März -20. März 2009. Aachen: Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen e.V.,
- Böhler, M. & Siegrist, H. 2008: Möglichkeiten zur Optimierung der chemischen Phosphorfällung an hessischen Kläranlagen; Gutachten der EAWAG im Auftrag der Europa Fachhochschule Fresenius und des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG). Bericht
- Bornemann, C., Hachenberg, M., Yüce, S., Herr, J., Jagemann, P., Lyko, S., Benstöm, F., Montag, D., Platz, C., Wett, M., Biebersdorf, N., Kaub, J. M., Kolisch, G., Osthoff, T., Taudien, Y., Rofs, T. & Stepkes, H. 2012: Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen, insbesondere kommunaler Flockungsfiltrationsanlagen durch dein Einsatz von Aktivkohle (MIKROFlock). Bericht Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen,
- Cornel, P. 2004: Aktivkohle in der Abwasserreinigung - Eubsatzbereich und Bedeutung in (Hg.) - 18. Karlsruher Flockungstage: " Auf dem Weg zur Kläranlage von morgen" vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft Universität Karlsruhe (TH), Band 118, S. 105-114
- Cornel, P. 2007: Potenzielle Anforderungen an die Abwasserreinigung der Zukunft in Schriftenreihe WAR 190, Verein zur Förderung des Instituts WAR Wasserversrorung und Grundwasserschutz - Abwassertechnik - Abfalltechnik - Industrielle Stoffkreisäufe - Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt (Hg.) - Darmstädter Seminar Abwassertechnik vom Institut WAR Wasserversrorung und Grundwasserschutz - Abwassertechnik - Abfalltechnik - Industrielle Stoffkreisäufe - Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt
- Dahlem 2008: Umsetzung der WRRL - Herstellung des guten stofflichen Zustandes - Szenario Phosphor; Studie von Dahlem Beratende Ingenieure GmbH & Co. Wasserwirtschaft KG für das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG). Bericht
- Dahlem 2011: Hauptklärwerk Wiesbaden - Einschätzung des Nutzungspotentials des Mikrosiebs - Erläuterungsberich. Bericht Ingenieurbüro Dahlem, Darmstadt
- Daughton, C. G. & Ternes, T. A. 1999: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, in: Environmental Health Perspectives, **107** (6), S. 907-938
- Demandis, K. & Lykoudis, P. 2005: Chemistry of Organophosphonate Scale Growth inhibitors: 3. Physicochemical Aspects of 2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylate (PBTC) And Its Effect on CaCO₃ Crystal Growth, in: Bioinorganic Chemistry and Applications, **3** S. 135-149
- Dieter, H. H. & Grummt, T. 2012: Gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) für nicht relevante Metaboliten (nrM) von Wirkstoffen aus Pflanzenschutzmitteln (PSM). http://www.umweltdaten.de/wasser/themen/trinkwassertoxikologie/tabelle_gow_nrm.pdf, [Stand
- DWA 2008: Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf - Handlungsbedarf aus Sicht der DWA-Koordinierungsgruppe "Anthropogene Spurenstoffe im Wasserkreislauf", in: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, **55** (9), S. 954-958
- DWA 2011: DWA-Regelwerk Arbeitsblatt DWA-A 202 - Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. Hennef: DWA - Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall e.V.
- Europäische Gemeinschaft (EG) - Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für die Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, in der Fassung vom 23. Oktober 2000

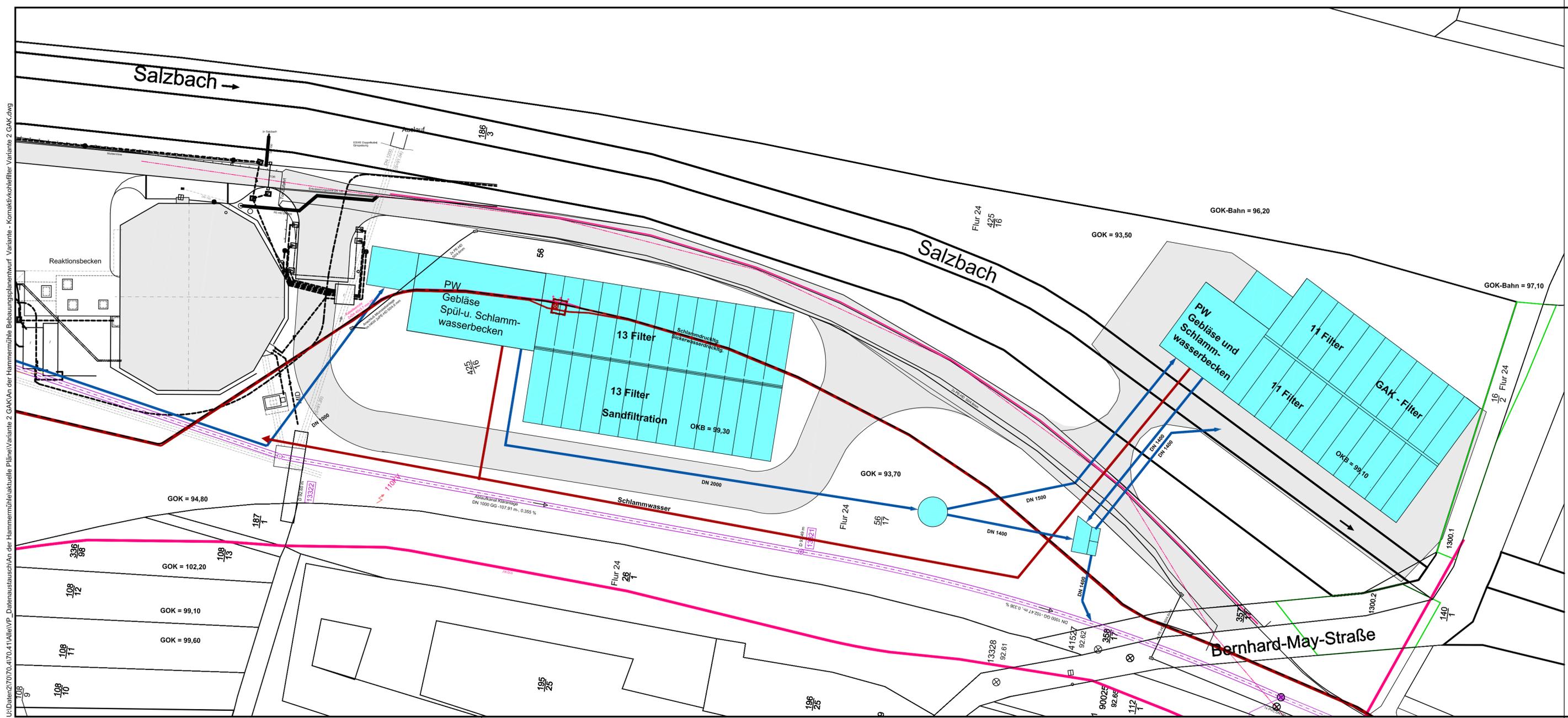
-
- Europäische Gemeinschaft (EG) - Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 84/156/EWH, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, in der Fassung vom 16. Dezember 2008
- Europäische Kommission 2012: Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Brüssel: Europäische Kommission
- Fahlenkamp, H. 2003: Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 1. Universität Dortmund, Fachbereich Chemietechnik, Lehrstuhl Umwelttechnik
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Nowotny, N. & Launer, M. 2008: Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen Teil 3. Bericht Dortmund
- Giger, W. 2005: Antibiotikarückstände in Abwasser und Gewässern, in: gwa, **2005** (1), S. 17-26
- Greenlee, L. F., Testa, F., Lawler, D. F. & Freeman, B. D. 2010: The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate, in: Water Research, **2010** (44), S. 2957-2969
- Grundwasserverordnung (GrwV) - Verordnung zum Schutz des Grundwassers, in der Fassung vom 09. November 2010 (BGBl. I S. 1513)
- Grünebaum, T. 2011: Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Bericht MKULNV NRW, Essen
- Günthert, W. & Reicherter, E. 2001: Investitionskosten der Abwasserentsorgung. München: Oldenbourg-Industrieverlag
- Hegemann, W., Mayer, V., Barjenbruch, M., Dohmann, M., Firk, W., Jost, B., Meyer, H., Peter-Fröhlich, A., Pöpel, H. J., Roth, M., Schleyen, P. & Sekoulov, I. 1997: Entfernen von Reststoffen nach biologischer Reinigung, in: ATV (Hg.): ATV-Handbuch Biologische und weitergehende Abwasserreinigung. Berlin: Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Seiten: 467-498
- Hessen, L. 2007: Verordnung zur Änderung der Verordnung über Zuweisungen zum Bau von Abwasseranlagen. Ministerium für Umwelt, ländlichen Raum und Verbraucherschutz, Hessen
- HLUG 2008: Jahresbericht, Beitrag "Wasserrahmenrichtlinie - Die Entwicklung des hessischen Bewirtschaftungsplans und Maßnahmenprogramms" Seite 17. Bericht
- IAWR 2003: IAWR - Rhein - Memorandum 2003.
- IAWR 2012: Position of the International Association of Waterworks in the Rhine river basin (IAWR) concerning the proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Online in Internet: <http://www.iawr.org> (Abgerufen am: 19.07.2012)
- IKSR 2010a: Auswertungsbericht Biozide und Korrosionsschutzmittel, Bericht Nr. 183.
- IKSR 2010b: Auswertungsbericht Humanarzneimittel, Bericht Nr. 182.
- IKSR 2010c: Auswertungsbericht Östrogene, Bericht Nr. 186.
- IKSR 2010d: Auswertungsbericht Röntgenkontrastmittel, Bericht Nr. 187.
- IKSR 2010e: Strategie Mikroverunreinigungen -Strategie für die Siedlungs- und Industrieabwässer, Bericht Nr. 181.

-
- IKSR 2011: Auswertungsbericht Duftstoffe, Bericht Nr. 194.
- IWB 1998: Einsatz von Hilfsstoffen zur Abwasserreinigung auf kommunalen Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen, in ATV-Schriftenreihe 13, Hennef: Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik
- Jahnel, J., Neamtu, M., Schudoma, D. & Frimmel, F. H. 2006: Bestimmung von Umweltqualitätsnormen für potentiell gewässerrelevante Stoffe, in: Acta hydrochim. Hydrobiol., **2006** (34), S. 389-397
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., van de Plassche, E. & Feijtel, T. 2002: Environmental risk assessment of phosphonates, uses in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands, in: Chemosphere, **47**S. 655-665
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M. & Guwy, A. J. 2008: The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wals, UK, in: Water Research, **42** (13), S. 3498-3518
- Keil, F. 2008: Humanarzneimittelwirkstoffe: Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen. GmbH, I. f. s.-ö. F. I. Frankfurt am Main: Institut für sozial-ökonomische Forschung (ISOE) GmbH
- Kretzschmann, F. 1996: Zusatzstoffe, Kontaminationen, Verunreinigungen, in: Franzke, C. (Hg.): Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Hamburg: B. Behr's Verlag GmbH & Co, Seiten: 281-316
- Kupper, T., Plagellat, C., Brändli, R. C., de Alencastro, L. F., Grandjean, D. & Tarradellas, J. 2006: Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment, in: Water Research, **40** S. 2603-2612
- Lange, F. T., Scheurer, M. & Brauch, H.-J. 2012a: Artificial sweeteners-a recently recognized class of emerging environmental contaminants: a review, in: Anal Bioanal Chem, **2012** (403), S. 2503-2518
- Lange, F. T., Scheurer, M., Storck, R. & Brauch, H.-J. 2012b: Künstliche Süßstoffe als Abwasserindikatoren und Vorläuferverbindungen von Ozonungsnebenprodukten, in: energie wasser-praxis, **10** S. 18-22
- LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser 2007: Rahmenkonzeption zur Aufstellung von Monitoringprogrammen und zur Bewertung des Zustands von Oberflächengewässern, Teil B "Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibung", Arbeitspapier II "Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalisch-chemische Komponenten". <http://www.wasserblick.net/>, [Stand 07.03.2007]
- Maier, D. 1997: Gesicherte Erkenntnisse zu den oxidativen Wasseraufbereitungsverfahren, in: DVGW (Hg.): Wasserchemie für Ingenieure. München [u.a]: R. Oldenbourg, Seiten: 397-440
- Meda, A. 2012: Einsatz von Biofiltern für die Wasser- und Nährstoffwiederverwendung und für die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung: Dissertation, Technische Universität Darmstadt
- Menzel, U. 1997: Optimierter Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination organischer Reststoffe aus Kläranlagenabläufen, in Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 143, Universität Stuttgart
- Menzel, U. & Rott, U. 1991: Untersuchungen zum optimierten Einsatz pulverisierte Aktivkohle zur weitergehenden Abwasserreinigung, in: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall, **1991** (9), S. 1178-1191

- Merkel, W. 2004: Arzneimittelrückstände in der aquatischen Umwelt, in: *GWF Wasser Abwasser*, **145** (5), S. 326-335
- Metcalf & Eddy Inc. 2004: *Wastewater Engineering - Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill
- Metzger, S. 2010: *Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser: Dissertation, TU Berlin*
- Metzger, S. 2012: *Verbesserung der Abwasserreinigung im Klärwerk Mannheim durch den Betrieb einer Adsorptionsstufe in DWA (Hg.) - Symposium Aktivkohle vom 05.-06. Juli 2012. Kompetenzzentrum Spurenstoffe*
- MKULNV NRW 2011: *Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Substanzen - Phase I. Bericht Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen,*
- Nowack, B. 1997: *The Behavior of Phosphonates in Wastewater Treatment Plants of Switzerland, in: Water Research*, **32** (4), S. 1271-1279
- Nowack, B. 2003: *Environmental chemistry of phosphonates, in: Water Research*, **37**S. 2533-2546
- NRW 2012: *Kosten zur Reduzierung der Gewässerbelastung in NRW. 2. Fachsymposium Mikroschadstoffe, 21.06.2012, Ergebnisse eines F+E Projektes zum Thema: Betriebs- und volkswirtschaftliche Kosten bei der Elimination von Mikroschadstoffen bei der kommunalen Abwasserbehandlung mittels Aktivkohle und Ozon (Mertsch, V.; Herbst, H.; Schaefer, S.)*
- Oberflächengewässerverordnung (OGewV) - *Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer, in der Fassung vom 20. Juli 2011 (BGBl. I S. 1429)*
- Pöpel, H. J., Schmidt-Bregens, M. & Wagner, M. 1988: *Aktivkohleanwendung in der Abwasserreinigung Teil I, in: KA Korrespondenz Abwasser, Abfall*, **35** (3), S. 247-255
- Rosenwinkel, K. H. & Lorey, C. 2009: *Gewässerschutz in Deutschland - Viel erreicht? Viel zu tun?, in: KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall*, **56** (6), S. 570-576
- Sacher, F. 2002: *Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Grund- und Oberflächengewässern in Baden-Württemberg in Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 168, Jörg Metzger - Institut für Siedlungswasserbau Wassergüte- und Abfallwirtschaft (Hg.) - 2. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium - Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt - eine Bedrohung? vom 14. März 2002. München: Kommissionsverlag Oldenbourg Industrieverlag GmbH*
- Samm, K. 1998: *Risikoabschätzung bei der Verwendung organischer Wirkungshilfsmitteln bei der Schlammbehandlung in Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft 94, Hahn, H. & Wilhelmi, M. (Hg.) - 12. Karlsruher Flockungstage vom Oldenbourg Verlag GmbH*
- Schullerer, S., Kuch, B., Schneider, C. & Metzger, J. W. 2003: *Desinfektionsmittel (Triclosan) im Abwasser und Klärschlamm in Organische Spurenstoffe im Wasser - kleine Konzentration - große Wirkung? in Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 173, J. Metzger - Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e.V. (Hg.) - 3. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium vom 09. April 2003. München: Kommissionsverlag Oldenbourg Industrieverlag GmbH*
- Schumann, H. 1998: *Umweltverträglichkeit und Gefährdungspotentiale von Abwasserbehandlungskemikalien in Schriftenreihe des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft 94, Hahn, H. & Wilhelmi, M. (Hg.) - 12. Karlsruher Flockungstage vom Oldenbourg Verlag GmbH*

-
- Schumann, H., Obst, K., Pattard, M., Pluta, H.-J. & Hahn, H. 1997: *Umweltverträglichkeit von Chemikalien zur Abwasserbehandlung*. Umweltbundesamt (Hg.) Berlin: Umweltbundesamt
- Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C. & Zimmer, G. 1985: *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*. Karlsruhe: Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe
- SRU 2007: *Arzneimittel in der Umwelt - Stellungnahme Nr. 12*. Berlin: Sachverständigenrat für Umweltfragen
- Ternes, T. A., Janex-Habibi, M.-L., Knacker, T., Kreuzinger, N. & Siegrist, H. 2004: *Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse*. Bericht
- Ternes, T. A., Knacker, T. & Oehlmann, J. 2003: *Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt - Eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe*, in: *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, **15** (3), S. 169-180
- Theilen, U. 2011: *"Arbeitshilfe zur Verminderung der Phosphoremissionen der kommunalen Kläranlagen"*. Bericht
- UBA 2003: *Empfehlungen des Umweltbundesamtes - Bewertung der Anwesenheit teil- oder nicht bewertbarer Stoffe im Trinkwasser aus gesundheitlicher Sicht - Empfehlung des Bundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission beim Umweltbundesamt*, in: *Bundesgesundheitsblatt - Gesundheitsforschung - Gesundheitsschutz*, **46** (3), S. 249-251
- UBA 2009: *Grenzwerte, Leitwerte, Orientierungswerte, Maßnahmenwerte – Definitionen und Festlegungen mit Beispielen aus dem UBA*. Fortschreibung eines Vortrages zur 42. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft „Mik-ro-schadstoffe in der aquatischen Umwelt“ vom 18.-20. März 2009 im EUROGRESS Aachen.
- UBA 2011: *Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln*. Bericht Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Wasserhaushaltsgesetz (WHG) - Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushaltes, in der Fassung vom 31. Juli 2009 (BGBl. I S. 2585), das durch Artikel 12 des Gesetzes vom 11. August 2010 (BGBl. I S. 1163) geändert worden ist
- Welker, A. 2005: *Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Kaiserslautern*, in 20, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Kaiserslautern (Hg.) Kaiserslautern: Technische Universität Kaiserslautern

U:\Daten\207070_470_41\VP_Datenaustausch\An der Hammermühle\aktuelle Pläne\Variante 2 GAK\An der Hammermühle\Bebauungsplanentwurf_Variante - Korrektivkoheffiler_Variante 2 GAK.dwg



Index	Änderung	Datum	bearbeitet	geprüft PL LP 1-5	geprüft PL LP 6-9
-------	----------	-------	------------	-------------------	-------------------

Entsorgungsbetriebe der
Landeshauptstadt Wiesbaden

Projekt:
Zukünftige Erweiterung des Hauptklärwerkes Wiesbaden zur Spurenstoffentfernung

Planbezeichnung: **Lageplan - Variante 2 - GAK**

Gemarkung: Wiesbaden		Maßstab: 1:500
Planphase: Bebauungsplan		Blattgröße: 297 x 841
Kostenstelle: 00000000	Datum: 17.07.2013	Dateiname (*.plt, *.pdf): 714112015_01
<p><small>Mit der Planung einverstanden unter Berücksichtigung evtl. eingetragener Änderungen, der Einhaltung sämtlicher einschlägiger Vorschriften sowie der Vertragsbedingungen. Der Planersteller wird hierdurch nicht von der fachtechnisch und sachlich richtigen Planung sowie der Haftung für seine Werkleistung entbunden.</small></p>		
bearbeitet CAD	geprüft Projektstellung LP 1-S	Qualitätssicherung
Datum/Unterschrift:	Datum/Unterschrift:	Datum/Unterschrift:
70.42 Klärbetriebsbetrieb	70.43 Elektrotechnik	70.44 Maschinenbau
Datum/Unterschrift:	Datum/Unterschrift:	Datum/Unterschrift:
		70.45 Entwässerungsbetrieb
		Datum/Unterschrift:
<p>Hauptklärwerk Theodor-Heuss-Ring 51 65187 Wiesbaden</p>		

**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT**

Stempel:

Bearbeitet:	Datum:	Name:
Gezeichnet:		
Geprüft:		
Projekt und Blatt Nr.:		
Dateiname:		

Erstellt nach ELW Zeichnungsstandards Ausgabe/2011

