

**Durchführung von Vergleichsmessungen
zur Spurenstoffelimination beim Ausbau
von Kläranlagen um eine 4. Reinigungsstufe**

– Abschlussbericht –

UM-Vorhaben-Nr. 367/2014

Dipl.-Ing. (FH) A. Rößler
Dr.-Ing. M. Launay

Juli 2019

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	3
Tabellenverzeichnis	4
Auftrag	5
1 Untersuchte Kläranlagen	6
2 Das „Ulmer Verfahren“	9
3 Durchführung der Vergleichsmessungen	11
3.1 Probenahme.....	11
3.2 Probenaufbereitung.....	12
3.3 Spurenstoffanalytik.....	12
3.4 Bilanzierung der Reinigungsleistung	15
3.5 Datengrundlage der Auswertungen in diesem Bericht	16
4 Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf	18
5 Spurenstoffelimination vor Erweiterung der Kläranlagen	21
5.1 Elimination durch biologische Reinigung.....	21
5.2 Elimination im Sandfilter	22
6 Spurenstoffelimination nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“	25
6.1 Randbedingungen während der Messkampagnen	25
6.2 Elimination in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahreseinheit	25
7 Nutzen der Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“	30
7.1 Spurenstoffelimination vor und nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“	30
7.2 Emissionsminderung durch den Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“	35
7.3 Spurenstoffsituation in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“	37
8 Zusammenfassung	41
Literaturverzeichnis	47
Anhang	48

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Prinzip des „Ulmer Verfahrens“	9
Abbildung 2-2:	Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe	10
Abbildung 3-1:	Probenahmestellen „vor“ und „nach“ der Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“	11
Abbildung 3-2:	Bilanzierung der Reinigungsleistung vor und nach der Erweiterung einer Kläranlage um ein „Ulmer Verfahren“	15
Abbildung 5-1:	Elimination von Spurenstoffen durch alleinige biologische Reinigung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	21
Abbildung 5-2:	Elimination einzelner Substanzen im Sandfilter nach alleiniger biologischer Reinigung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	23
Abbildung 6-1:	Elimination von Spurenstoffen in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahreseinheit bestehend aus Adsorptionsstufe und Filter (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	26
Abbildung 6-2:	Elimination von Ciprofloxacin im Durchlaufbetrieb und im Rührversuch mit Angabe der Konzentrationen vor und nach Behandlung mit Pulveraktivkohle	28
Abbildung 6-3:	Elimination von Carbamazepin und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahreseinheit in Abhängigkeit der dosierten Menge an Pulveraktivkohle	29
Abbildung 7-1:	Elimination einzelner Arzneimittelrückstände in den Kläranlagen vor und nach der Erweiterung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	33
Abbildung 7-2:	Elimination einzelner Röntgenkontrastmittel, Estrogene, Pestizide, Benzotriazole und synth. Komplexbildner in den Kläranlagen vor und nach der Erweiterung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	34
Abbildung 7-3:	Elimination einzelner synth. Moschusduftstoffe, Trialkylphosphate und synth. Süßstoffe sowie von Melamin in den Kläranlagen vor und nach der Erweiterung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	35
Abbildung 7-4:	Emissionsminderung durch den Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ gegenüber einer rein biologischen Reinigung des Abwassers	36
Abbildung 7-5:	Konzentrationen einzelner Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)	37
Abbildung 8-1:	Entnahmesituation vor und nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“	42
Abbildung 8-2:	Verbesserung der Eliminationsleistung durch die Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“ im Hinblick auf die unterschiedlichen Stoffgruppen	43

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1:	Beprobte Kläranlagen	6
Tabelle 1-2:	Zeiträume der Probenahmen der durchgeführten Vergleichsmessungen	7
Tabelle 3-1:	Aufteilung der untersuchten Kläranlagen auf die beiden Analyseninstitute	12
Tabelle 3-2:	Substanzen der Spurenstoffliste A (Stand 2014) und der Spurenstoffliste A-2017 (Stand 2018)	14
Tabelle 3-3:	Für Abbildungen und Tabellen verwendete Datensätze	16
Tabelle 4-1:	Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Kläranlagenzuläufen (Teil 1).....	19
Tabelle 4-2:	Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Kläranlagenzuläufen (Teil 2).....	20
Tabelle 6-1:	Dosiermengen an Pulveraktivkohle sowie SAK ₂₅₄ im Ablauf der Nachklärung während der einzelnen Messkampagnen.....	25
Tabelle 7-1:	Elimination der untersuchten Spurenstoffe durch alleinige biologische Reinigung (= vor Ausbau) und Gesamtelimination nach Erweiterung der Anlagen um ein „Ulmer Verfahren“ (Teil 1).....	31
Tabelle 7-2:	Elimination der untersuchten Spurenstoffe durch alleinige biologische Reinigung (= vor Ausbau) und Gesamtelimination nach Erweiterung der Anlagen um ein „Ulmer Verfahren“ (Teil 2).....	32
Tabelle 7-3:	Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (Teil 1)	39
Tabelle 7-4:	Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (Teil 2)	40

Auftrag

Das Vorkommen von Spurenstoffen im Wasserkreislauf ist in den letzten beiden Jahrzehnten vermehrt in den Fokus der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion gerückt. Als ein bedeutender Eintragspfad für Spurenstoffe in die Gewässer werden kommunale Kläranlagen angesehen. Weitere Einträge erfolgen durch Mischwasserentlastungen, industrielle Punktquellen oder auch durch diffuse Quellen wie beispielsweise die Landwirtschaft, undichte Kanäle oder belastete Standorte (Deponien).

Eine Vorreiterrolle in der Umsetzung von Maßnahmen zur gezielten Spurenstoffelimination auf Kläranlagen nimmt Baden-Württemberg ein. Hier wurde bereits 2010 erstmals eine Kläranlage mit dem Ziel einer gezielten Spurenstoffelimination erweitert. Zwischenzeitlich betreiben 15 Kläranlagen in Baden-Württemberg ein solches Verfahren.

In den ersten Betriebsjahren, d. h. zwischen 2010 und 2014, wurden unter verschiedenen Aspekten Spurenstoffuntersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse untereinander jedoch kaum vergleichbar waren. Daher wurde eine einheitliche Vorgehensweise hinsichtlich der Probenahme und -aufbereitung sowie des zu untersuchenden Parametersatzes entwickelt und in den Handlungsempfehlungen des Kompetenzzentrums Spurenstoffe Baden-Württemberg veröffentlicht.

Ziel dieses Projektes war es daher eine umfassende Untersuchungskampagne durchzuführen, anhand derer zum einen der Umfang der Spurenstoffelimination durch die neue Verfahrenstechnik bestimmt werden kann und die zum anderen durch eine Vereinheitlichung der Vorgehensweise (Beprobung und Substanzauswahl) einen Vergleich zwischen den Reinigungsleistungen verschiedener Kläranlagen ermöglicht. Darüber hinaus sollten die gewonnenen Daten eine Aussage zum Vorkommen der analysierten Spurenstoffe in den Zuläufen von Kläranlagen sowie zur Spurenstoffemission vor und nach der Erweiterung einer Kläranlage um ein Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination erlauben.

1 Untersuchte Kläranlagen

Im Rahmen des Projektes (Laufzeit 2014 bis 2018) wurden die in Tabelle 1-1 aufgeführten 15 Kläranlagen in Baden-Württemberg untersucht.

Tabelle 1-1: Beprobte Kläranlagen

Name der Kläranlage	Ausbaugröße der Kläranlage [E]	Reinigungsverfahren (biologisch + weitergehend)		Verfahren zur Spurenstoff-elimination	Inbetriebnahme des Verfahrens	Vergleichskontrolle	
		vor Ausbau	nach Ausbau			vor Ausbau → Anzahl MK *	nach Ausbau → Anzahl MK *
Böblingen-Sindelfingen	250.000	Tropfkörper mit nachgeschalteter Denitrifikation + Sandfilter		"Ulmer Verfahren"	2011		1
Forchheim	600.000	einstufige Belebungsanlage + Sandfilter			-	3	
Kressbronn-Langenargen	24.000	einstufige Belebungsanlage + Sandfilter		"Ulmer Verfahren"	2011		1
Lahr	100.000	zweistufige Anlage (Hochlastbelebung und Tropfkörper)	+ Tuchfilter	"Ulmer Verfahren"	2015	4	3
Laichingen	35.000	einstufige Belebungsanlage mit aerober Schlammstabilisierung	+ Tuchfilter	"Ulmer Verfahren"	2015	3	3
Langwiese	184.000	einstufige Belebungsanlage + Sandfilter		"Ulmer Verfahren"	2013		1
Mannheim	725.000	einstufige Belebungsanlage + Sandfilter		"Ulmer Verfahren"	2010	3	3
Öhringen	49.500	zweistufige Anlage (Hochlastbelebung und Tropfkörper) + Sandfilter		"Ulmer Verfahren"	2017	3	3
Pforzheim	250.000	einstufige Belebungsanlage			-	3	
Stockacher Aach	69.000	einstufige Belebungsanlage + Sandfilter		"Ulmer Verfahren"	2011		1
Tübingen	137.500	einstufige Belebungsanlage			-	2	
Ulm-Neu-Ulm	445.000	einstufige Belebungsanlage	+ Sandfilter	"Ulmer Verfahren"	2015	3	3
Untere Hardt	125.000	einstufige Belebungsanlage			-	2	
Wendlingen	170.213	einstufige Belebungsanlage	+ Tuchfilter	"Ulmer Verfahren"	2018	3	
Westerheim	5.500	einstufige Belebungsanlage mit aerober Schlammstabilisierung		Granulierter Aktivkohlefilter mit Vorfilter	2016	3	2

* MK = Messkampagne

Die durchgeführten Vergleichsmessungen lassen sich hierbei in zwei Teile untergliedern:

Der erste Teil diente der Erfassung der Spurenstoffsituation „vor Ausbau“, d. h. es wurden diejenigen Kläranlagen beprobt, die um ein Verfahren zur Spurenstoffelimination erweitert werden sollten bzw. bei denen der Bau einer solchen Verfahrensstufe bereits begonnen hatte. Die Messungen erfolgten überwiegend in den Jahren 2014 bis 2016 (vgl. Tabelle 1-2), wobei je Kläranlage in der Regel drei Messkampagnen durchgeführt wurden, um diesen „Nullzustand“ hinreichend genau zu erfassen.

1 Untersuchte Kläranlagen

Tabelle 1-2: Zeiträume der Probenahmen der durchgeführten Vergleichsmessungen

Monat / Jahr		Zeitraum der Vergleichsmessungen							
		vor Ausbau			nach Ausbau				
5	2014								
6									
7		Forchheim							
8			Ulm-Neu-Ulm						
9									
10									
11				Wendlingen					
12					Untere Hardt				
1		2015							
2									
3			Lahr						
4				Laichingen					
5									
6				Mannheim					
7					Pforzheim				
8									
9	Westerheim								
10									
11									
12									
5	2016								
6									
7		Öhringen							
8									
9									
10									
4	2017								
5						Westerheim			
6									
3	2018								
4									
5									
6				Mannheim	Lahr	Laichingen	Ulm-Neu-Ulm	Öhringen	Böblingen-Sindelfingen
7		Tübingen							Kressbronn-Langenargen
8					Langwiese				Stockacher Aach
9									Westerheim
10									
11									
12									

2017 und 2018 erfolgte die Erfassung des Zustandes „nach Ausbau“. Hierbei wurden schwerpunktmäßig die sechs Anlagen, die bereits „vor Ausbau“ untersucht wurden und die zwischenzeitlich eine gezielte Spurenstoffelimination durchführen, erneut beprobt. Dies sind die Kläranlagen Lahr, Laichingen, Mannheim, Öhringen, Ulm-Neu-Ulm und Westerheim. Auf diesen Anlagen wurden, entsprechend den Untersuchungen „vor Ausbau“, insgesamt drei Messkampagnen durchgeführt. Eine Ausnahme hiervon stellt jedoch die Kläranlage Westerheim dar, die für eine gezielte Spurenstoffelimination um einen granulierten Aktivkohlefilter erweitert wurde. Hier wurden „nach Ausbau“ nur zwei Messkampagnen (Mai 2017 und September 2018) durchgeführt. Grund hierfür ist, dass die Beladung der granulierten Aktivkohle, aufgrund der großzügigen Dimensionierung des Filtes, nur sehr langsam erfolgt und eine dritte Messkampagne im gegebenen Zeitrahmen des Projektes somit keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn gebracht hätte. Das jährlich durchgesetzte Bettvolumen beträgt rund $3.000 \text{ m}^3_{\text{Abwasser}}/\text{m}^3_{\text{GAK}}$. Um im Projekt eine größere Datendichte zu generieren und somit auch eine allgemeingültigere Aussage zum Eliminationsumfang bei Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination treffen zu können, wurden zusätzlich vier Kläranlagen, die bereits vor 2014 um ein solches Verfahren erweitert wurden, ins Untersuchungsprogramm mit aufgenommen. Mit Ausnahme der Kläranlage Westerheim wurde auf allen Anlagen, die im Rahmen dieses Projekts „nach Ausbau“ untersucht wurden, ein „Ulmer Verfahren“ implementiert.

Wie Tabelle 1-1 zeigt, unterscheiden sich die Anlagen hinsichtlich ihrer Ausbaugröße, aber auch hinsichtlich des Reinigungsverfahrens, das zur Anwendung kommt. Mit einer Ausbaugröße von 5.500 E handelt es sich bei der Kläranlage Westerheim um die kleinste Anlage. Die größte Anlage stellt die KA Mannheim mit einer Ausbaugröße von 725.000 E dar. Bei der überwiegenden Zahl der beprobten Kläranlagen handelt es sich um Anlagen der Größenklasse 5. Die biologische Reinigung erfolgt meist in einer einstufigen Belebungsanlage, in Einzelfällen mittels Tropfkörpern. Zusätzlich verfügten sechs der Kläranlagen, die inzwischen um ein „Ulmer Verfahren“ erweitert wurden, bereits „vor Ausbau“ zur weitergehenden Reinigung über einen Sandfilter. Mit Implementierung des „Ulmer Verfahrens“ wurden verfahrensbedingt auch die entsprechenden übrigen Kläranlagen um eine Filteranlage (Sand- oder Tuchfilter) ergänzt.

Hinweis:

Die Auswertungen in diesem Bericht zum Zustand „nach Ausbau“ beziehen sich nur auf das „Ulmer Verfahren“. Auswertungen zum Betrieb des granulierten Aktivkohlefilters auf der Kläranlage Westerheim sind hier nicht dargestellt. Hierfür wird auf den separaten Bericht „Vergleichsmessungen zur Spurenstoffelimination in der Kläranlage Westerheim – Zustandserfassung nach Ausbau der Kläranlage um eine Reinigungsstufe zur gezielten Spurenstoffelimination“ verwiesen.

2 Das „Ulmer Verfahren“

Beim „Ulmer Verfahren“ handelt es sich um ein Pulveraktivkohleverfahren zur gezielten Elimination von Spurenstoffen. Wie Abbildung 2-1 zeigt, erfolgt die adsorptive Reinigung im Wesentlichen nach der biologischen Reinigung des Abwassers in einer mit frischer Pulveraktivkohle beaufschlagten Adsorptionsstufe. Im Gegensatz zur simultanen Dosierung von Pulveraktivkohle in die biologische Stufe bietet diese Anwendungsform den Vorteil, dass Stoffe, die biologisch abbaubar sind, bereits eliminiert wurden. Dadurch kann die Pulveraktivkohle effizienter für die Elimination von Spurenstoffen eingesetzt werden. Eine weitere Ausnutzung des Adsorbens erfolgt durch die Rückführung von teilbeladener Pulveraktivkohle in die biologische Reinigungsstufe (= Führung der Aktivkohle im Gegenstromprinzip).

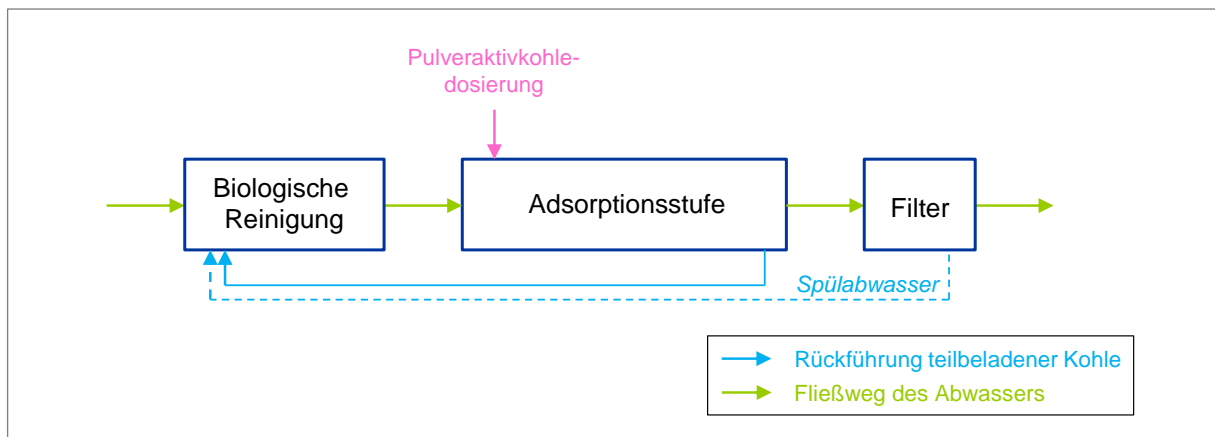


Abbildung 2-1: Prinzip des „Ulmer Verfahrens“

Um feinste, mit Spurenstoffen beladene Pulverkohlepartikel nicht in das Gewässer gelangen zu lassen, ist als letzter Verfahrensschritt ein Filter zur Feinstabtrennung notwendig. Hierfür kann entweder ein konventioneller Sandfilter, betrieben als Flockungsfilter, oder aber ein Tuchfilter eingesetzt werden.

Das Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe geht aus Abbildung 2-2 hervor. Es basiert auf der Entkopplung der Aufenthaltszeit des Abwassers von der Aufenthaltszeit der Pulveraktivkohle im System, wodurch eine Mehrfachbeladung der Aktivkohle ermöglicht wird: Hierzu wird die Pulveraktivkohle zunächst dem biologisch gereinigten Abwasser im Zulaufbereich des Kontaktreaktors zugegeben. Um die Kohle im anschließenden Sedimentationsbecken abtrennen zu können, müssen dem Abwasser zusätzlich Fällmittel zum Aufbau einer absetzbaren Flocke sowie Polymere (Flockungshilfsmittel) zudosiert werden. Der im Sedimentationsbecken abgesetzte „Kohleschlamm“ wird zur besseren Ausnutzung der Aktivkohle als „Rücklaufkohle“ wieder in den Kontaktreaktor zurückgeführt, so dass dort bei Trockenwetterbedingungen ein Feststoffgehalt von rund 3-4 g/L vorliegt. Zu beachten ist jedoch, dass hiervon nur etwa ein Drittel, d. h. 1,0-1,3 g/L, Pulveraktivkohle ist. Der übrige Anteil besteht aus abfiltrierbaren Stoffen, die aus der Nachklärung abtreiben, sowie aus Fällprodukten der in der Adsorptionsstufe zudosierten Hilfsstoffe. Während die Aufenthaltszeit

des Abwassers im Kontaktreaktor für den Bemessungsfall, je nach Kläranlage, minimal zwischen 30 und 60 Minuten beträgt, verbleibt die Pulveraktivkohle durch die ständige Kreislaufführung mehrere Tage im System der Adsorptionsstufe. Die Entnahme des „Kohleschlamm“ aus der Adsorptionsstufe erfolgt in Form der „Überschusskohle“, welche zur weiteren Ausnutzung der Adsorptionskapazität der Pulveraktivkohle zunächst in die biologische Reinigungsstufe zurückgeführt wird. Zusammen mit dem biologischen Überschussschlamm wird die Pulveraktivkohle letztlich aus dem Reinigungsprozess entfernt.

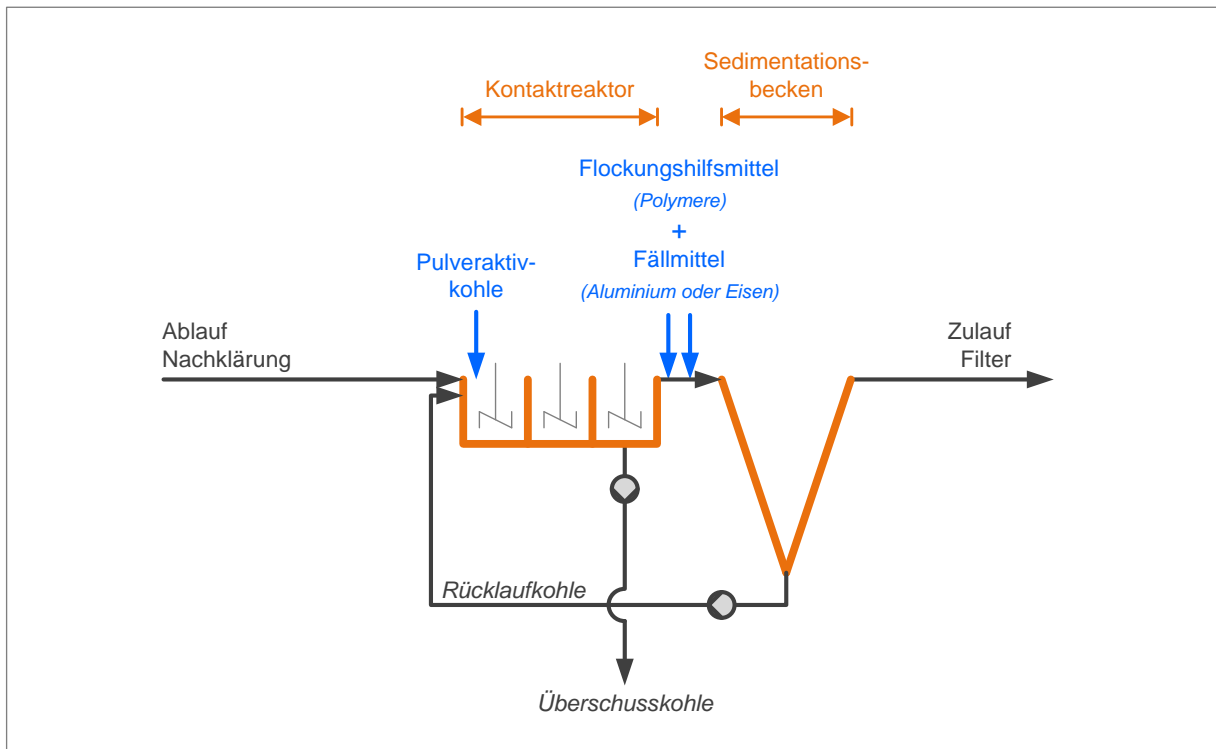


Abbildung 2-2: Verfahrensprinzip der Adsorptionsstufe

3 Durchführung der Vergleichsmessungen

Die einzelnen Messkampagnen erfolgten in Anlehnung an die Vorgaben zur Durchführung der Vergleichskontrolle der zum jeweiligen Zeitpunkt gültigen „Handlungsempfehlungen“ des KomS BW.

3.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte in Abstimmung mit dem KomS BW durch die Kläranlagenbetreiber, d. h. es wurde auf die auf den Kläranlagen bereits vorhandenen Probenehmer zurückgegriffen. Je nach Ausbausituation wurden, wie Abbildung 3-1 zeigt, unterschiedliche Stellen für die Probenahme berücksichtigt. „Vor Ausbau“ wurde in jedem Fall der Zulauf der Kläranlage sowie der Ablauf der Nachklärung beprobt. Bei Anlagen, die bereits zu diesem Zeitpunkt einen Filter betrieben hatten, wurde zusätzlich der Ablauf des Filters beprobt. „Nach Ausbau“ wurde an allen drei Stellen (Zulauf Kläranlage, Ablauf Nachklärung und Ablauf Filter) Probe gezogen.

Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, dass die Zulaufprobenahme auf den Kläranlagen an jeweils unterschiedlichen Stellen innerhalb der mechanischen Stufe erfolgt, da es hierfür keine einheitliche Regelung gibt. Die genauen Standorte können für die einzelnen Kläranlagen den im Anhang abgebildeten Verfahrensschemata entnommen werden.

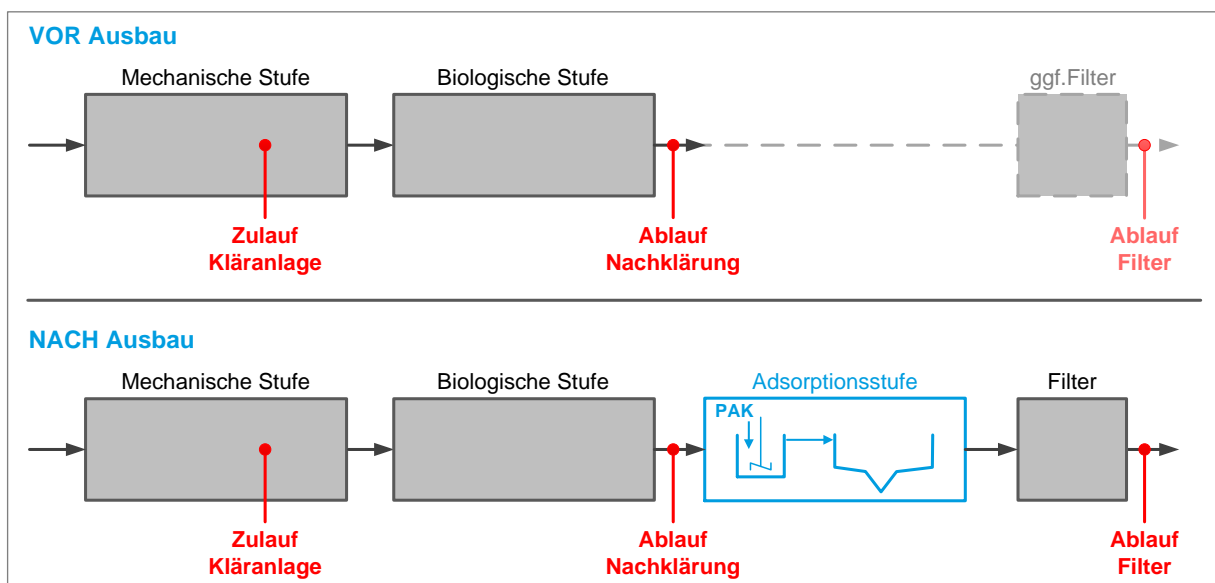


Abbildung 3-1: Probenahmestellen „vor“ und „nach“ der Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“

Entsprechend den Vorgaben der „Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination“ [KomS BW, 2018] sind für die Vergleichskontrolle 72-h-Mischproben heranzuziehen. Hierfür wurde an den entsprechenden Probenahmestellen an drei aufeinanderfolgenden Tagen jeweils eine durchflussproportionale 24-h-Mischprobe gezogen. Die Probenahme erfolgte ohne die Berücksichtigung eines Zeitversatzes. Nach Ende der jeweiligen Probenahme wurden die 24-

h-Mischproben zeitnah in Glasflaschen, die vom KomS BW bereitgestellt wurden, umgefüllt und bis zur weiteren Verwendung im Kühlschrank gelagert.

Die Messkampagnen wurden vorrangig zwischen Dienstag und Samstag durchgeführt. Zudem wurde bei der Planung darauf geachtet, dass die Probenahmen möglichst an Trockenwettertagen durchgeführt wurden.

3.2 Probenaufbereitung

Unter Kenntnis der jeweiligen Tagesabwassermenge wurde aus den drei 24-h-Mischproben eine volumenproportionale 72-h-Mischprobe hergestellt.

Da die Anwendung von Pulveraktivkohle primär darauf abzielt gelöste Substanzen aus dem Abwasser zu entfernen, erfolgte die Spurenstoffanalyse aus der gelösten Phase des Abwassers. Zudem ist ein sinnvoller Vergleich zwischen der Reinigungsleistung vor und nach der Erweiterung einer Kläranlage um ein Verfahren zur gezielten Spurenstoffelimination bzw. zwischen verschiedenen Kläranlagen nur auf Basis der gelösten Phase möglich. Hierzu wurden die Proben mit einem Druckfiltergerät direkt in die von den Analyseninstituten zur Verfügung gestellten Glasflaschen filtriert. Für die Phasentrennung wurden Membranfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm verwendet (Hersteller: Sartorius Stedim, Material: Cellulosenitrat).

In der Regel erfolgte die Probenmischung und –filtration durch Mitarbeiter/innen des KomS BW. Lediglich auf den Kläranlagen Forchheim und Mannheim wurden diese Arbeiten von eigenen Labormitarbeitern durchgeführt. Im Fall der Kläranlage Forchheim erfolgte die Filtration mittels Borosilikat-Glasfaserfilter anstelle von Cellulosenitratfiltern.

3.3 Spurenstoffanalytik

Tabelle 3-1: Aufteilung der untersuchten Kläranlagen auf die beiden Analyseninstitute

Die Proben folgender Kläranlagen wurden analysiert durch...	
Technologiezentrum Wasser	Betriebs- und Forschungslabor der Landeswasserversorgung
Forchheim	Böblingen-Sindelfingen
Kressbronn-Langenargen	Laichingen
Lahr	Stockacher Aach
Langwiese	Tübingen
Mannheim	Ulm-Neu-Ulm
Öhringen	Wendlingen
Pforzheim	Westerheim
Untere Hardt	

Die Spurenstoffanalytik wurde entweder durch das Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe oder durch das Betriebs- und Forschungslabor der Landeswasserversorgung in Langenau durchgeführt. Tabelle 3-1 zeigt, bei welchem der beiden Analyseninstitute die Proben der jeweiligen Kläranlage untersucht wurden.

Grundlage für die Auswahl der untersuchten Substanzen stellte die in den „Handlungsempfehlungen“ des KomS BW jeweils festgelegte Spurenstoffliste für die Durchführung der Vergleichskontrolle dar. Mit Erscheinen der ersten „Handlungsempfehlungen“ im Jahr 2014 umfasste diese Spurenstoffliste A 33 Einzelsubstanzen (siehe Tabelle 3-2). Die nunmehr aktuell gültige Spurenstoffliste A-2017 basiert auf der Spurenstoffliste A, jedoch wurde diese um weitere 14 Substanzen ergänzt. Die festgelegten Einzelsubstanzen stammen aus unterschiedlichen Herkunfts- und Anwendungsbereichen, so dass ein möglichst hoher Erkenntnisgewinn für eine Bandbreite an Spurenstoffen erzielt werden kann. Da die Spurenstoffliste A bzw. A-2017 jedoch nur den zu untersuchenden Mindestumfang darstellt, wurden im Rahmen einzelner Messkampagnen weitere Substanzen analysiert. In den Jahren 2015/16 wurden beispielsweise, neben den Substanzen Diclofenac, 17- β -Estradiol, Estron und 17- α -Ethinylestradiol, meist auch die 13 restlichen Substanzen der zu diesem Zeitpunkt gültigen „EU-Watchlist“ [EU, 2015] gemessen. Hierdurch sollte überprüft werden, inwieweit und wenn ja, in welchen Konzentrationen diese Spurenstoffe überhaupt in den Zu- und Abläufen von Kläranlagen vorliegen und somit über diese in die Gewässer eingetragen werden. Die Auswertungen in diesem Bericht beziehen sich jedoch nur auf die Substanzen der Spurenstoffliste A-2017.

Die Analysenergebnisse für die einzelnen Kläranlagen können dem Anhang entnommen werden.

3 Durchführung der Vergleichsmessungen

Tabelle 3-2: Substanzen der Spurenstoffliste A (Stand 2014) und der Spurenstoffliste A-2017 (Stand 2018)

			A (Stand 2014)	A-2017 (Stand 2018)
Stoffgruppe	Nr.	Einzelsubstanz		
Arzneimittelrückstände	1	Ibuprofen	X	X
	2	Metoprolol	X	X
	3	Carbamazepin	X	X
	4	Diclofenac	X	X
	5	Sulfamethoxazol	X	X
	6	10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	X	X
	7	Gabapentin		X
	8	Metformin		X
	9	Guanylhamstoff		X
	10	Erythromycin A		X
	11	Dehydrato-Erythromycin A		X
	12	Clarithromycin		X
	13	Azithromycin		X
	14	Ciprofloxacin		X
	15	Hydrochlorothiazid		X
	16	Candesartan		X
	17	Irbesartan		X
	18	Bezafibrat		X
Röntgenkontrastmittel	19	Amidotrizoesäure	X	X
	20	Iohexol	X	X
	21	Iomeprol	X	X
	22	Iopromid	X	X
	23	Iopamidol	X	X
Estrogene	24	17-alpha-Ethinylestradiol	X	X
	25	17-beta-Estradiol	X	X
	26	Estron	X	X
Pestizide	27	Carbendazim	X	X
	28	Mecoprop	X	X
	29	DEET	X	X
	30	Terbutryn	X	X
Benzotriazole	31	Benzotriazol	X	X
	32	Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	X	X
Synthetische Komplexbildner	33	EDTA	X	X
	34	NTA	X	X
	35	DTPA	X	X
Perfluorierte Verbindungen	36	PFBA	X	X
	37	PFOA	X	X
	38	PFBS	X	X
	39	PFOS	X	X
Synthetische Moschusduftstoffe	40	AHTN	X	X
	41	HHCB	X	X
Trialkylphosphate	42	TCEP	X	X
	43	TCP	X	X
Synthetische Süßstoffe	44	Acesulfam	X	X
	45	Sucralose		X
	46	Cyclamat		X
Weitere Chemikalien	47	Melamin	X	X

3.4 Bilanzierung der Reinigungsleistung

Die gewählten Probenahmestellen „vor“ und „nach Ausbau“ ermöglichen eine differenzierte Betrachtung der Reinigungsleistung innerhalb der Kläranlage sowie den Nachweis der Verbesserung der Reinigungsleistung durch die Implementierung des „Ulmer Verfahrens“.

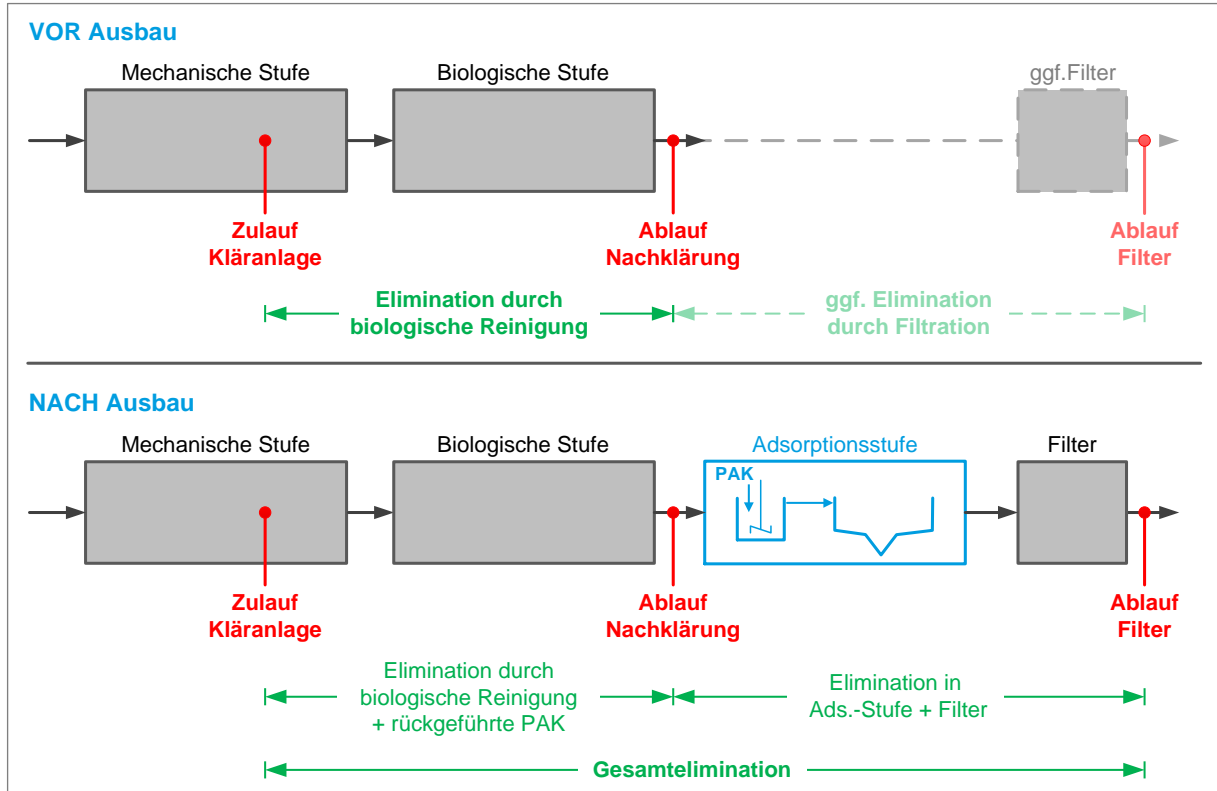


Abbildung 3-2: Bilanzierung der Reinigungsleistung vor und nach der Erweiterung einer Kläranlage um ein „Ulmer Verfahren“

Anhand der „vor Ausbau“ durchgeführten Messkampagnen lässt sich zunächst bilanzieren, in welchem Umfang die betrachteten Substanzen allein durch eine biologische Reinigung eliminiert werden. Da die drei Kläranlagen Forchheim, Mannheim und Öhringen bereits zu diesem Zeitpunkt einen Sandfilter betrieben haben, kann darüber hinaus in etwa abgeschätzt werden, ob und in welchem Maße im Sandfilter eine weitere Elimination einzelner Spurenstoffe erfolgt.

„Nach Ausbau“ lässt sich anhand der beiden Probenahmestellen Zulauf Kläranlage und Ablauf Nachklärung ebenfalls die Elimination in der biologischen Stufe berechnen. Zu beachten ist in diesem Fall jedoch, dass sich diese aus der Elimination durch die biologische Reinigung und der adsorptiven Elimination durch die Rückführung teilbeladener Pulveraktivkohle aus der Adsorptionsstufe in die biologische Stufe zusammensetzt. Durch einen Vergleich mit dem Zustand „vor Ausbau“ lässt sich somit der Zusatznutzen der Rückführung der Pulveraktivkohle in die biologische Stufe hinsichtlich der Reinigungsleistung beziffern. Durch die beiden Probenahmestellen „Ablauf Nachklärung“ und „Ablauf Filter“ wird darüber hinaus die Elimination in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahrenseinheit, welche sich aus der Adsorptionsstufe und dem Filter zusammensetzt, erfasst.

Stellt man die Gesamtelimination in der Kläranlage „vor“ und „nach Ausbau“ gegenüber, so ergibt sich die tatsächliche bzw. effektive Verbesserung der Reinigungsleistung durch die Implementierung eines Ulmer Verfahrens gegenüber der Reinigungsleistung einer konventionellen Kläranlage. Als konventionell werden in diesem Fall Kläranlagen ohne eine nachgeschaltete Filtration definiert. Für diese Anlagen gilt somit: Elimination durch biologische Reinigung = Gesamtelimination.

Für die Berechnung von Eliminationsraten wird bei Unterschreitung der Bestimmungsgrenze in der Ablaufprobe (Ablauf Nachklärung bzw. Ablauf Filter) die halbe Bestimmungsgrenze angesetzt.

3.5 Datengrundlage der Auswertungen in diesem Bericht

Je nach Fragestellung wurden für die Auswertungen, die nachfolgend in den Kapiteln 4 bis 8 entweder in tabellarischer oder grafischer Form dargestellt sind, unterschiedliche Datensätze verwendet (siehe Tabelle 3-3).

Tabelle 3-3: Für Abbildungen und Tabellen verwendete Datensätze

	VOR Ausbau beprobte Kläranlagen						VOR und NACH Ausbau beprobte Kläranlagen					NACH Ausbau beprobte Kläranlagen			
	Forchheim	Pforzheim	Tübingen	Untere Hardt	Wendlingen	Westerheim	Lahr	Laichingen	Mannheim	Öhringen	Ulm-Neu-Ulm	Böblingen-Sindelfingen	Kressbronn-Langenargen	Langwiese	Stockacher Aach
Kapitel 4															
Tabelle 4-1 und 4-2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Kapitel 5															
Abbildung 5-1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x					
Abbildung 5-2	x								x	x					
Kapitel 6															
Abbildung 6-1							x	x	x	x	x	x	x	x	x
Abbildung 6-2							x		x	x	x	x	x	x	x
Abbildung 6-3							x	x	x	x	x	x	x	x	x
Kapitel 7															
Tabelle 7-1 und 7-2							x	x	x	x	x				
Abbildung 7-1, 7-2 und 7-3							x	x	x	x	x				
Abbildung 7-4	Auswertungen basieren auf Medianwerten der Tabellen 7-1 und 7-2														
Abbildung 7-5							x	x	x	x	x				
Tabelle 7-3 und 7-4							x	x	x	x	x	x	x	x	x
Kapitel 8															
Abbildung 8-1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Beispielsweise wurden für Auswertungen zur Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf die Daten sämtlicher Anlagen verwendet, da es sich hier um eine allgemeingültige Aussage handelt, die nicht vom spezifischen Reinigungsverfahren abhängig ist.

Demgegenüber wurden für die Bestimmung des Eliminationsumfangs durch eine alleinige biologische Reinigung auch nur die Datensätze herangezogen, die den Zustand „vor Ausbau“ abbilden und bei denen der Eliminationsumfang nicht durch die Wirkung rückgeführter Pulveraktivkohle beeinflusst sein könnte.

4 Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf

Zum Vorkommen von Spurenstoffen und deren Elimination in konventionellen mechanisch-biologischen Kläranlagen liegen bereits umfangreiche Erkenntnisse vor. Zum einen führte das KomS BW eine „Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg“ [2016] durch und zum anderen wurden im Rahmen des Messprogramms für das „Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg“ [LUBW, 2014] ebenfalls die Zu- und Abläufe mehrerer Kläranlagen auf das Vorkommen von Spurenstoffen untersucht.

Aber auch aus den durchgeführten Vergleichsmessungen liegt nunmehr eine Vielzahl an Messwerten, insbesondere zur Beschreibung der Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf, vor. Wie die Tabellen 4-1 und 4-2 zeigen, wurden bis zu 52 Zulaufproben auf die einzelnen Substanzen untersucht. Zudem sind in den beiden Tabellen die Häufigkeit des Vorkommens und der Konzentrationsbereich, in dem die Substanz nachgewiesen wurde, angegeben.

Um abzuklären, ob und in welchem Maße es Abweichungen zu den Daten der beiden oben genannten Vorhaben gibt, wurden die einzelnen Datensätze hinsichtlich der Häufigkeit des Vorkommens einer Substanz und ihrer zugehörigen Mediankonzentration miteinander verglichen. Als primärer Vergleichsmaßstab wurden die Ergebnisse der Bestandsaufnahme [Rößler et al., 2018] herangezogen, da dieses Projekt ebenfalls durch das KomS BW durchgeführt und somit dieselbe Vorgehensweise zur Durchführung der Probenahme und –aufbereitung gewählt wurde wie im Rahmen der Vergleichsmessungen. Sofern jedoch größere Abweichungen zwischen den beiden Datensätzen festgestellt wurden oder eine Substanz im Rahmen der Bestandsaufnahme nicht analysiert wurde, erfolgte zusätzlich eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsmessungen mit denjenigen des Spurenstoffinventars.

Im Wesentlichen bestätigen die Ergebnisse der Vergleichsmessungen die bisherigen Erkenntnisse zum Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagenzulaufen in Baden-Württemberg.

In Bezug auf die Häufigkeit des Vorkommens der Einzelsubstanzen wurden gegenüber den Ergebnissen der Bestandsaufnahme lediglich für einzelne Antibiotika und Pestizide größere Unterschiede in den ermittelten Werten festgestellt. Beispielsweise wurde für Erythromycin A im Rahmen der Bestandsaufnahme eine Häufigkeit von 74 %, für Terbutryn eine Häufigkeit von 71 % und für Carbendazim eine Häufigkeit von 62 % ermittelt. Im Rahmen der Vergleichsmessungen wurden diese Substanzen in einer rund 30-50 %-Punkte geringeren Häufigkeit im Kläranlagenzulauf nachgewiesen (vgl. Tabelle 4-1). Im Falle der Antibiotika sind diese Unterschiede möglicherweise auf saisonale Einflüsse zurückzuführen, im Falle der Pestizide eventuell auf Unterschiede in den entsprechenden Bestimmungsgrenzen. Während die Bestimmungsgrenze für die Zulaufproben im Fall von Terbutryn und Carbendazim in diesem Projekt 0,10 µg/L betrug, lag sie für die Untersuchungen zur Bestandsaufnahme mit 0,025 µg/L in einem deutlich niedrigeren Bereich.

4 Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf

Tabelle 4-1: Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Kläranlagenzulaufen (Teil 1)

	BG Zulauf [µg/L]	Anzahl der Bestim- mungen [-]	Häufigkeit				Konzentration		
			> BG _{Zulauf}				[µg/L]		
			[%]				min	Median	max
			< 25	25-75	> 75-90	> 90			
Arzneimittelrückstände									
Ibuprofen	0,10	52				100	4,3	16	37
Metoprolol	0,10	52				100	0,54	1,9	6,8
Carbamazepin	0,10	52				100	0,11	0,59	1,4
Diclofenac	0,10	52				100	1,1	2,8	10
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,10	52				100	0,36	1,3	4,2
Gabapentin	0,10	43				100	2,3	7,4	45
Metformin	0,10	40				100	37	145	460
Guanylharnstoff	0,50	40				100	1,7	9,4	260
Hydrochlorothiazid	0,10	26				100	1,8	3,3	8,9
Candesartan	0,10	23				100	0,79	1,5	4,2
Irbesartan	0,10	23				100	0,38	0,58	1,7
Bezafibrat	0,10	26				100	0,19	0,40	2,2
Ciprofloxacin	0,20	40				95	< BG	0,83	4,9
Sulfamethoxazol	0,10	52				94	< BG	0,60	1,8
Clarithromycin	0,10	43			81		< BG	0,24	0,96
Azithromycin	0,10	40			80		< BG	0,22	1,4
Erythromycin A	0,10	37		46			< BG	< BG	1,4
Dehydrato-Erythromycin A	0,10	32	16				< BG	< BG	0,97
Röntgenkontrastmittel									
Iomeprol	0,10	52				100	0,12	41	200
Amidotrizoesäure	0,10	52			87		< BG	2,4	37
Iopromid	0,10	52			83		< BG	1,8	64
Iohexol	0,10	52		73			< BG	0,97	73
Iopamidol	0,10	52		71			< BG	1,9	120
Estrogene									
Estron	0,0010	52				100	0,010	0,051	0,16
17-beta-Estradiol	0,0010	52				98	< BG	0,014	0,050
17-alpha-Ethinylestradiol	0,0010	52	0						
Pestizide									
DEET	0,10	52			88		< BG	0,37	2,2
Terbutryn	0,10	52		38			< BG	< BG	0,95
Mecoprop	0,10	52	23				< BG	< BG	1,0
Carbendazim	0,10	52	10				< BG	< BG	1,7
Benzotriazole									
Benzotriazol	0,10	52				100	4,7	15	57
Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,10	52				100	1,7	3,8	58

4 Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf

Tabelle 4-2: Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Kläranlagenzuläufen (Teil 2)

	BG Zulauf [µg/L]	Anzahl der Bestim- mungen [-]	Häufigkeit				Konzentration		
			> BG _{Zulauf}				[µg/L]		
			[%]				min	Median	max
			< 25	25-75	> 75-90	> 90			
Synthetische Komplexbildner									
EDTA	5,0	52				100	13	50	1.900
NTA	5,0	52				100	12	72	260
DTPA	10	52	4				< BG	< BG	51
Perfluorierte Verbindungen									
PFOS	0,010	52		44			< BG	< BG	0,25
PFOA	0,010	52		38			< BG	< BG	0,098
PFBA	0,010	52		25			< BG	< BG	0,068
PFBS	0,010	52	17				< BG	< BG	0,62
Synthetische Moschusduftstoffe									
HHCB	0,050	49				100	0,23	0,49	1,8
AHTN	0,050	49		27			< BG	< BG	0,43
Trialkylphosphate									
TCPP	0,25	52				96	< BG	1,4	11
TCEP	0,25	52		46			< BG	< BG	2,6
Synthetische Süßstoffe									
Acesulfam	0,10	52				100	4,5	25	130
Sucralose	0,50	23				100	4,1	8,4	66
Cyclamat	0,10	23				100	33	78	150
Weitere Chemikalien									
Melamin	0,25	52				98	< BG	2,6	270

Für den Medianwert der Zulaufkonzentrationen wurde teilweise eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Vergleichsmessungen und denjenigen der Bestandsaufnahme festgestellt. Dies gilt insbesondere für regelmäßig verwendete Arzneimittel wie beispielsweise Ibuprofen, Diclofenac, Carbamazepin oder Gabapentin, aber auch für Benzotriazol oder EDTA. Auf jeden Fall liegen die einzelnen Substanzen in Konzentrationen im selben Größenbereich vor.

Die beiden Sartane Candesartan und Irbesartan wurden im Rahmen der beiden anderen Vorhaben nicht analysiert. Für diese Substanzen gilt es festzustellen, dass sie auf allen Kläranlagen in den Zuläufen dauerhaft nachgewiesen werden können, wobei Candesartan mit Werten zwischen 0,79 und 4,2 µg/L in deutlich höheren Konzentrationen vorkommt als Irbesartan (0,38-1,7 µg/L).

5 Spurenstoffelimination vor Erweiterung der Kläranlagen

5.1 Elimination durch biologische Reinigung

Abbildung 5-1 zeigt eine statistische Auswertung der Eliminationsraten für die einzelnen Spurenstoffe durch eine alleinige biologische Reinigung. Die Darstellung erfolgt hierbei in Anlehnung an den Boxplot, wobei allerdings anstatt der Minimal- und Maximalwerte die 10 %- und 90 %-Quantilwerte abgebildet sind, wodurch 80 % aller ermittelten Eliminations-raten wiedergegeben werden. Diese Art der Darstellung wird im Nachfolgenden noch in weiteren Abbildungen gewählt.

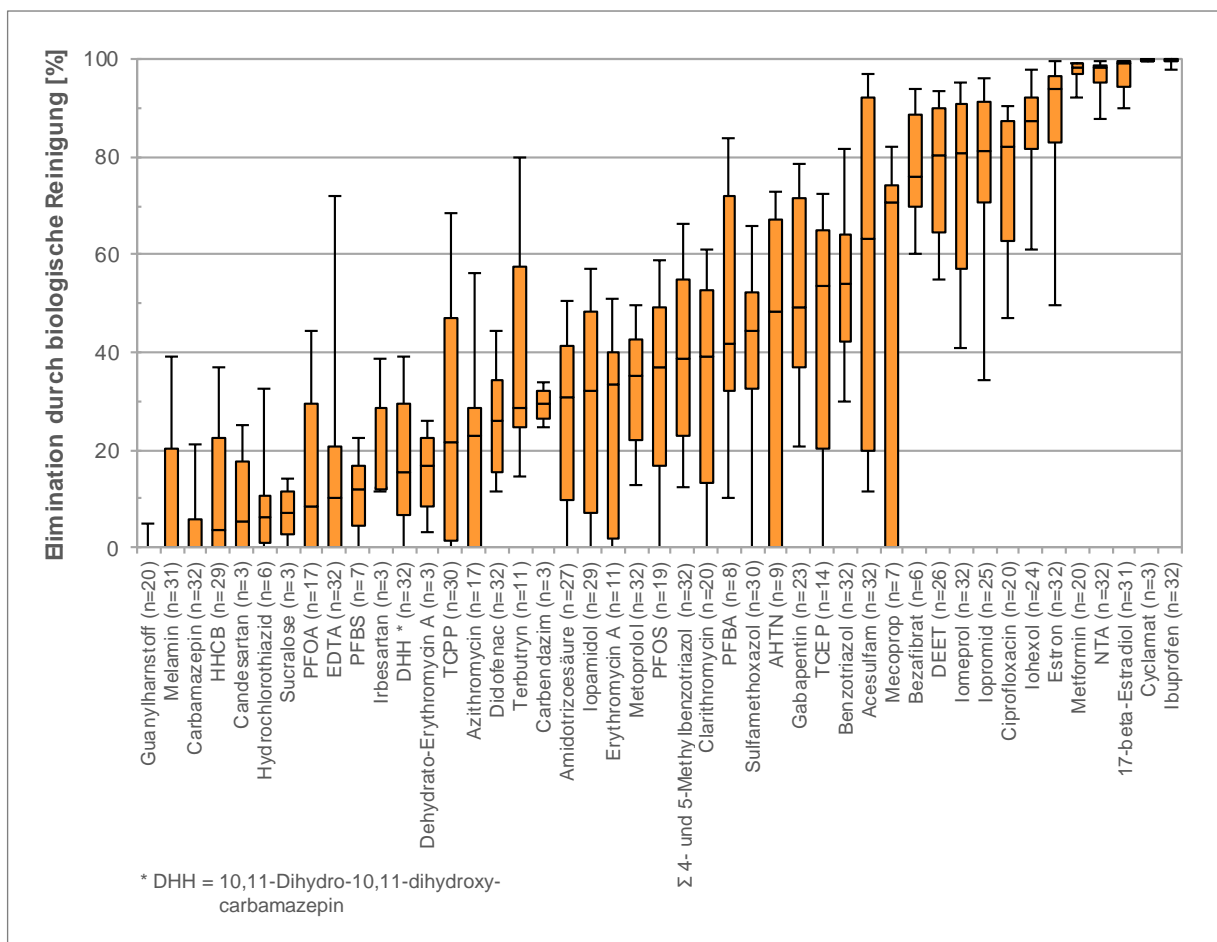


Abbildung 5-1: Elimination von Spurenstoffen durch alleinige biologische Reinigung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

Dargestellt sind in Abbildung 5-1 alle Substanzen mit Ausnahme von 17- α -Ethinylestradiol und DTPA. Erstgenannte Substanz konnte im Zulauf der Kläranlagen in keinem Fall oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. DTPA wurde zwar in zwei Zulaufproben nachgewiesen, jedoch handelte es sich hierbei um Proben, die den Zustand „nach Ausbau“ abbilden und somit nicht verwendet werden können.

Die Ergebnisse lassen eine große Bandbreite an Eliminationsraten erkennen. Einige Substanzen werden durch die biologische Reinigung in einem hohen Maße bzw. nahezu vollständig eliminiert, andere Spurenstoffe hingegen nicht oder nur in einem sehr geringen Umfang. Ein Drittel der im Rahmen dieses Projektes untersuchten Substanzen werden, bezogen auf den Medianwert, in einer konventionellen Kläranlage zu weniger als 25 % zurückgehalten. Für rund ein weiteres Drittel der Substanzen werden hingegen im Median Eliminationsraten von über 60 % erzielt.

Aber auch in Bezug auf die Eliminationsraten einer Substanz ist eine hohe Variabilität festzustellen. Dies gilt insbesondere für Substanzen, die sich mäßig bis gut eliminieren lassen ($\sim 20 \% < \eta_{\text{Median}} < 75 \%$).

Generell können Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung durch Sorption, Ausgasung und biologischen Abbau entfernt werden, jedoch stellt der biologische Abbau für die meisten Spurenstoffe der dominierende Prozess dar. Hierbei werden die Ausgangssubstanzen hauptsächlich in unbekannte Transformationsprodukte umgewandelt, welche in der Regel als unproblematisch gelten [Bundesamt für Umwelt, 2012]. Da biologische Vorgänge in einem hohen Maße von den äußeren Randbedingungen, wie beispielsweise der Art des biologischen Verfahrens, dem Schlammalter oder der Temperatur, abhängen können, lässt sich auch die oftmals hohe Variabilität erklären. Auswertungen im Spurenstoffinventar [LUBW, 2014] deuten für einzelne Substanzen auf einen Zusammenhang zwischen der Eliminationsrate und der Temperatur hin.

Candesartan und Irbesartan werden durch die biologische Reinigung kaum eliminiert. Die Eliminationsraten liegen für diese Arzneimittelwirkstoffe im Median bei 5 bzw. 12 %. Der Auswertung liegen zwar jeweils nur drei Messergebnisse zugrunde, jedoch werden in der Literatur vergleichbare Eliminationsraten angegeben [Götz et al., 2015].

5.2 Elimination im Sandfilter

Bereits „vor Ausbau“ wurde auf den Kläranlagen Forchheim, Mannheim und Öhringen im Anschluss an die biologische Reinigung ein Sandfilter betrieben. Aus Untersuchungen auf der Kläranlage Mannheim [Metzger et al., 2012] war bereits bekannt, dass durch die Sandfiltration einzelne Spurenstoffe in einem zum Teil nicht unerheblichen Maß eliminiert werden. Daher wurde geprüft, welche der im Rahmen der Vergleichsmessungen analysierten Spurenstoffe ebenfalls im Sandfilter eliminiert werden.

Abbildung 5-2 zeigt die Eliminationsraten für ausgewählte Spurenstoffe. Dargestellt sind nur Substanzen, die im Median zu mehr als 20 % eliminiert wurden und für die mindestens sechs Werte vorliegen.

Es zeigt sich, dass die Konzentrationen von etwa einem Viertel der Substanzen im Sandfilter weiter verringert werden. Bei fünf von den insgesamt 12 Spurenstoffen handelt es sich um Vertreter aus der Gruppe der Arzneimittelrückstände. Die mit Abstand höchste Elimination ergibt sich für Estron ($\eta_{\text{Median}} > 95 \%$).

Da es sich bei einem Sandfilter um eine biologisch aktive Stufe handelt, ist davon auszugehen, dass im Wesentlichen biologische Prozesse für die Eliminationsvorgänge verantwortlich sind. Die Zugabe von Fällmittel, wie sie in vielen Fällen vor dem Sandfilter erfolgt, bewirkt indes keine Spurenstoffelimination. Dies zeigen die Untersuchungen von *Altmann et al.* [2015]. Insofern ist es verwunderlich, dass eine Substanz wie HHCB, die durch biologische Reinigung in etwa drei Viertel der Fälle zu maximal 20 % eliminiert wird, im Filter einen höheren prozentualen Eliminationsumfang erfährt wie durch die biologische Reinigung (vgl. Abbildung 5-1). Dies deutet darauf hin, dass in den beiden biologischen Systemen (biologische Reinigungsstufe und Sandfilter) jeweils unterschiedliche Vorgänge ablaufen bzw. unterschiedliche Arten von Bakterien für den Abbau der Substanzen verantwortlich sind. Guanylhamstoff weist aus der Gruppe der 12 in Abbildung 5-2 dargestellten Substanzen mit die höchsten Eliminationsraten im Sandfilter auf. Dass durch die biologische Reinigung keine Elimination gegeben ist, ist nicht darauf zurückzuführen, dass die Substanz generell nicht biologisch eliminierbar ist, sondern vermutlich darauf, dass sie erst in der biologischen Stufe durch Transformationsvorgänge aus der Muttersubstanz Metformin gebildet wird.

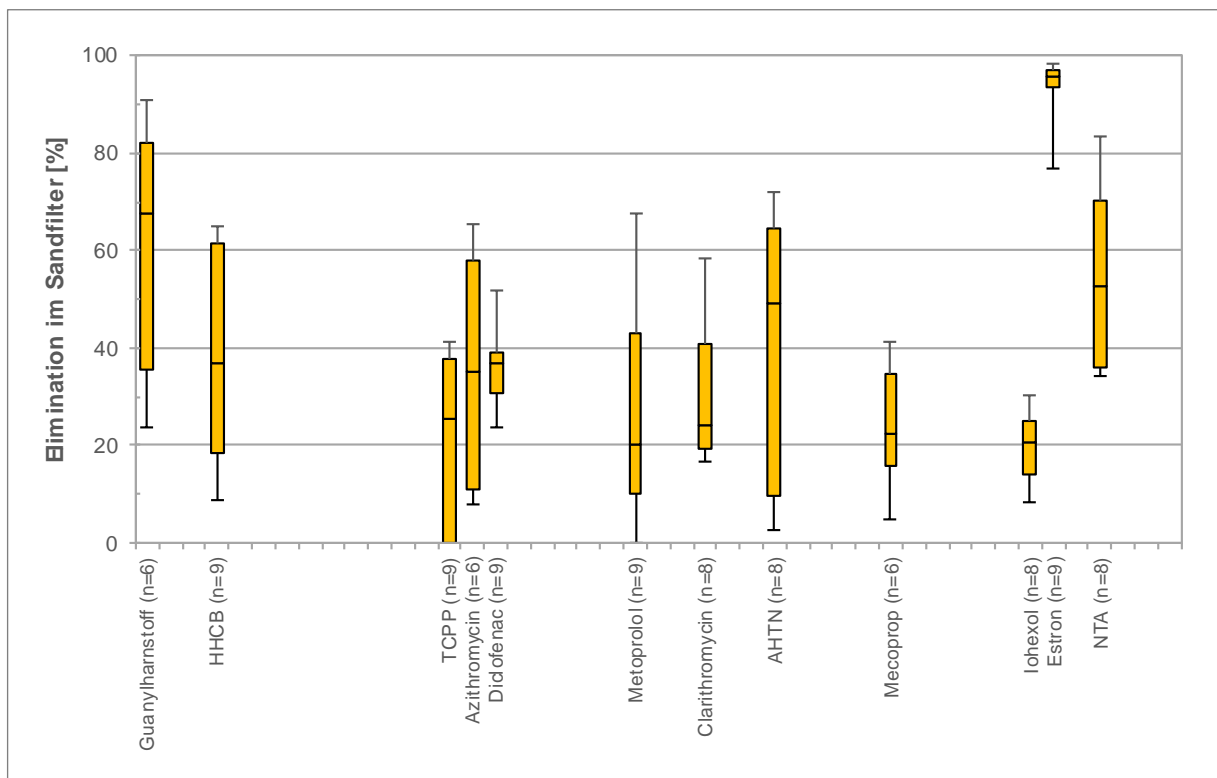


Abbildung 5-2: Elimination einzelner Substanzen im Sandfilter nach alleiniger biologischer Reinigung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

Entsprechend der Ergebnisse zur Elimination durch biologische Reinigung ist auch für die Elimination im Sandfilter eine teils hohe Variabilität in den Eliminationsraten je Substanz festzustellen.

Diese ist aber nicht darauf zurückzuführen, dass die Daten von drei verschiedenen Kläranlagen stammen, bei denen jeweils eine konstante Eliminationsleistung, aber in unterschiedlicher Höhe (bspw. Kläranlage A 10-20 %, Kläranlage B 35-45 % und Kläranlage

C 60-65 %), gegeben ist. Vielmehr weisen die je Kläranlage ermittelten Eliminationsleistungen bereits mehr oder weniger große Spannweiten zwischen dem minimalen und dem maximalen Wert auf. Beispielsweise beträgt diese Differenz für HHCB für die einzelnen Kläranlagen zwischen 13 %-Punkte und 59 %-Punkte.

6 Spurenstoffelimination nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“

6.1 Randbedingungen während der Messkampagnen

Mit der Durchführung der Vergleichskontrolle gemäß den Vorgaben der Handlungsempfehlungen [KomS BW, 2018] soll u. a. der Nachweis der Verbesserung der Reinigungsleistung bezüglich der Spurenstoffelimination durch die Erweiterung um ein Verfahren zur Spurenstoffelimination erbracht werden. Dieser Nachweis ist zunächst je Kläranlage zu führen. Da im Rahmen der Vergleichsmessungen insgesamt neun Kläranlagen „nach Ausbau“ beprobt wurden, erlauben die Ergebnisse aber auch eine generelle Aussage dahingehend, welcher Spurenstoffeliminationsumfang durch das „Ulmer Verfahren“ in der Praxis geleistet werden kann.

Tabelle 6-1: Dosiermengen an Pulveraktivkohle sowie SAK₂₅₄ im Ablauf der Nachklärung während der einzelnen Messkampagnen

Name der Kläranlage	Pulveraktivkohledosiermenge [mg/L]			
	MK 1	MK 2	MK 3	Mittelwert
Böblingen-Sindelfingen	12,1			12,1
Kressbronn-Langenargen	5,6			5,6
Lahr	10,1	10,2	10,1	10,1
Laichingen	4,3	5,7	5,2	5,1
Langwiese	11,2			11,2
Mannheim	8,3	7,2	10,2	8,6
Öhringen	8,4	8,9	9,1	8,8
Stockacher Aach	10,6			10,6
Ulm-Neu-Ulm	9,1	10,2	10,1	9,8

Um wirklich die ganze in der Praxis vorkommende „Bandbreite“ an Betriebsweisen abzubilden, wurde den Kläranlagenbetreibern keine konstant einzuhaltende Dosiermenge an Pulveraktivkohle (PAK) vorgegeben. Die tatsächlich über den jeweiligen Zeitraum von 72 h dosierten Pulveraktivkohlemengen sind in Tabelle 6-1 aufgeführt. Diese reichen von rund 4 mg/L im Fall der Kläranlage Laichingen bis hin zu 12 mg/L auf der Kläranlage Böblingen-Sindelfingen. Im Mittel aller Messkampagnen wurden 9 mg/L PAK zugegeben.

Weitere Angaben, beispielsweise zum eingesetzten Pulveraktivkohleprodukt oder zu den betrieblichen Randbedingungen während der Messkampagnen, können dem Anhang entnommen werden.

6.2 Elimination in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahreenseinheit

Abbildung 6-1 zeigt die Eliminationsraten in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahreenseinheit bestehend aus der Adsorptionsstufe und dem Filter. In der Abbildung sind

6 Spurenstoffelimination nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“

mit Ausnahme von Dehydrato-Erythromycin A und 17- α -Ethinylestradiol alle analysierten Substanzen dargestellt. Erstgenannte Substanz wurde im Ablauf der Nachklärung und zweitgenannte Substanz bereits im Zulauf der Kläranlage in allen Proben nur in Konzentrationen unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

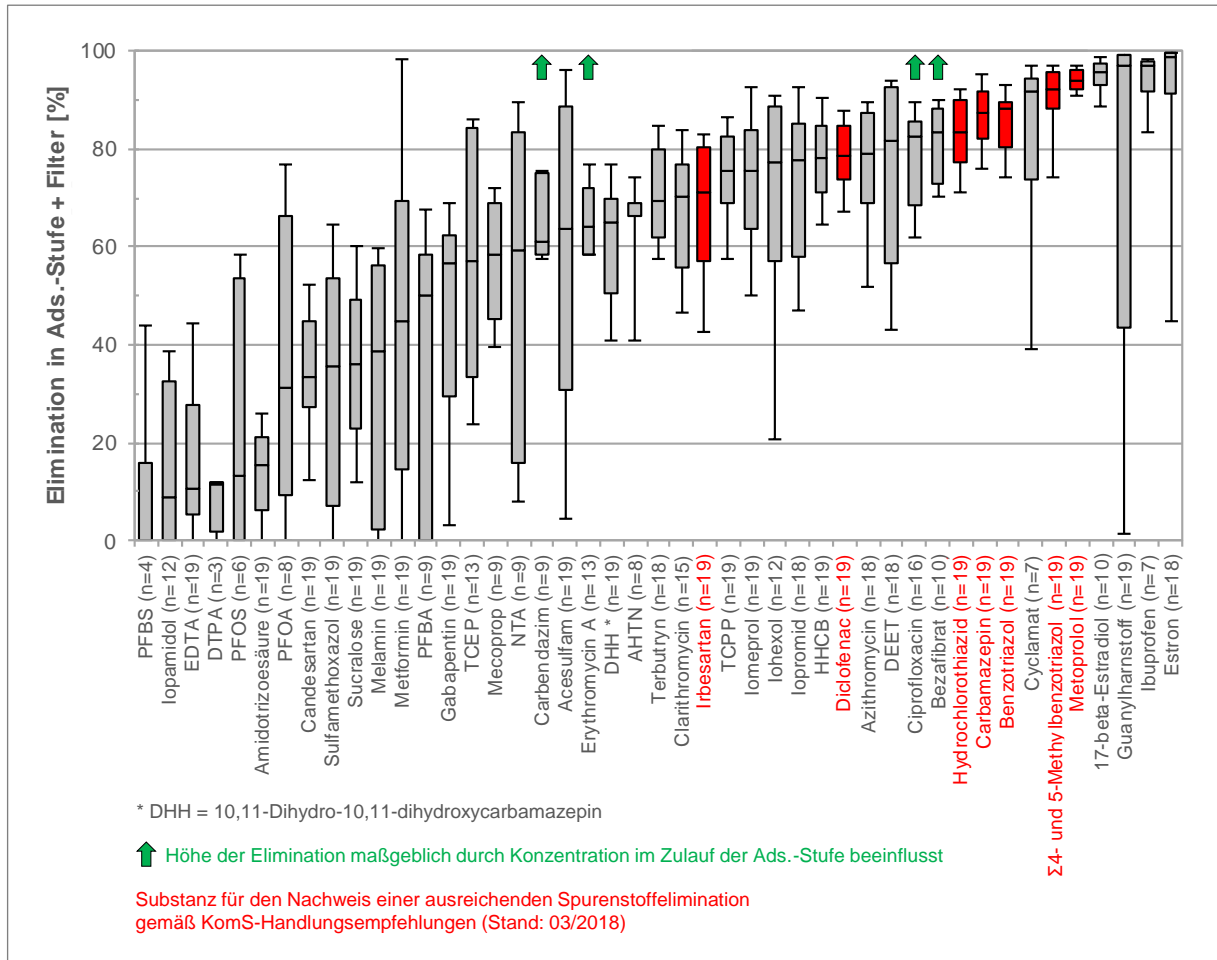


Abbildung 6-1: Elimination von Spurenstoffen in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahrenseinheit bestehend aus Adsorptionsstufe und Filter (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

Die Ergebnisse lassen, entsprechend der Betrachtung der Elimination durch eine biologische Reinigung, ebenfalls eine große Bandbreite an Eliminationsraten im System „Adsorptionsstufe + Filter“ erkennen. Etwa 15 % der Substanzen werden zu weniger als 20 % eliminiert, knapp 30 % der Substanzen hingegen zu über 80 % (jeweils bezogen auf den Medianwert). Zudem gilt auch hier, dass für viele der Substanzen eine hohe Variabilität in den Eliminationsraten gegeben ist. Wie die Auswertungen in Kapitel 5.2 gezeigt haben, werden lediglich einzelne Spurenstoffe durch die Sandfiltration weiter eliminiert. Im Falle des „Ulmer Verfahrens“ ist daher, sofern ein Sandfilter und kein Tuchfilter betrieben wird, davon auszugehen, dass der überwiegende Anteil an der gesamten Elimination, die im System „Adsorptionsstufe + Filter“ gegeben ist, einer Wirkung in der Adsorptionsstufe zugeschrieben werden kann. Bei Betrieb eines Tuchfilters wird davon ausgegangen, dass keine weitere Spurenstoffelimination gegeben ist. Darauf deuten auch die Ergebnisse halbtechnischer Untersuchungen der Hochschule Biberach hin, welche gezeigt haben, dass der Betrieb eines

Tuchfilters nach adsorptiver Behandlung des Abwassers zu keiner weiteren Verringerung des CSB-Werts in der gelösten Phase des Abwassers führt.

Aus einem vom KomS BW durchgeführten Rührversuch ist bekannt, dass einzelne der untersuchten Substanzen nicht oder nur minimal mit Pulveraktivkohle aus biologisch gereinigtem Abwasser eliminiert werden können. Beispielsweise wurden Gabapentin und NTA selbst bei Zugabe von 30 mg/L PAK zu weniger als 10 % eliminiert. Für Metformin und Acesulfam lag die Eliminationsrate, bei derselben PAK-Dosiermenge, jeweils bei weniger als 30 %. Unter Einbezug dieser Kenntnisse wird deutlich, dass die Eliminationsleistung in der Adsorptionsstufe nicht allein auf der adsorptiven Wirkung der frisch zudosierten bzw. sich im System befindlichen Pulveraktivkohle beruhen kann, da die vier oben genannten, nicht adsorptiv entfernbaren Substanzen in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahrenseinheit Eliminationsraten zwischen 45 und 65 %, bezogen auf den jeweiligen Medianwert, aufweisen (vgl. Abbildung 6-1). In 25 % aller Beprobungen wurden die Konzentrationen von NTA und Acesulfam sogar um mehr als 80 % verringert. Da mit dem Ablauf der Nachklärung kontinuierlich abfiltrierbare Stoffe in die Adsorptionsstufe eingetragen werden, liegt die Vermutung nahe, dass die festgestellte zusätzliche Elimination durch biologische Vorgänge bedingt ist. Dies würde auch die teils sehr hohe Variabilität in den Eliminationsraten erklären.

Im Rahmen der Betriebsüberwachung bei Verfahren zur Spurenstoffelimination werden auf einigen der Kläranlagen bereits heute regelmäßig Analysen mit dem Ziel des Nachweises einer ausreichenden Spurenstoffelimination [KomS BW, 2018]. durchgeführt. Für diesen Nachweis sind die sieben Einzelsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Irbesartan, Metoprolol, Benzotriazol und Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol heranzuziehen, d. h. für diese Substanzen liegen sowohl auf Betreiberseite als auch auf Seite des KomS BW zwischenzeitlich genügend Erfahrungswerte vor, um deren Eliminationsverhalten einschätzen zu können. Um das Eliminationsverhalten der übrigen Spurenstoffe der Liste A-2017 in Relation zu diesen sieben „bekannteren“ Substanzen besser einordnen zu können, sind diese in Abbildung 6-1 in rot hervorgehoben. Unterteilt man die dargestellten Substanzen in zwei Gruppen, so spiegeln die für den Nachweis einer ausreichenden Spurenstoffelimination heranzuziehenden Substanzen das Eliminationsverhalten derjenigen Gruppe mit den „gut bis sehr gut“ eliminierbaren Substanzen wider ($70 \% < \eta_{\text{Median}} < 99 \%$). Demgegenüber werden 50 % der Substanzen der Liste A-2017 in einem geringeren Umfang eliminiert als Irbesartan.

In Abbildung 6-1 sind zudem diejenigen vier Substanzen mit einem grünen Pfeil hervorgehoben, bei denen der berechnete Eliminationsumfang maßgeblich durch die Höhe der Konzentration im Zulauf der Adsorptionsstufe beeinflusst ist. Zur Verdeutlichung dieser Aussage dient Abbildung 6-2. In dieser Abbildung sind für Ciprofloxacin die während der Beprobungen „nach Ausbau“ erlangten Ergebnisse (Konzentrationen und Eliminationsraten) dargestellt. Es ergeben sich für den Durchlaufbetrieb Eliminationsraten zwischen 55 und 94 %. Da im Ablauf des Filters in allen Fällen die Bestimmungsgrenze von 0,05 $\mu\text{g/L}$ unterschritten wurde, ist die „erreichbare“ Eliminationsrate allein abhängig von der Zulaufkonzentration. Im Fall der Beprobung Nr. 11 lag Ciprofloxacin bereits im Zulauf zur Adsorptionsstufe nur in einer Konzentration von 0,056 $\mu\text{g/L}$ vor. Damit ergibt sich rechnerisch eine Elimination von 55 %. Stellt man den Ergebnissen des Durchlaufbetriebs die Ergebnisse aus dem Rührversuch

gegenüber, so bestätigen diese, dass der Umfang der Elimination von Ciprofloxacin tatsächlich durch die Zulaufkonzentration beeinflusst wird und nicht etwa durch unterschiedliche Randbedingungen. Im Rührversuch beträgt die Verringerung bei Zugabe von 5 mg/L PAK bereits knapp 80 % und damit teilweise deutlich mehr als im Durchlaufbetrieb mit höheren Dosiermengen.

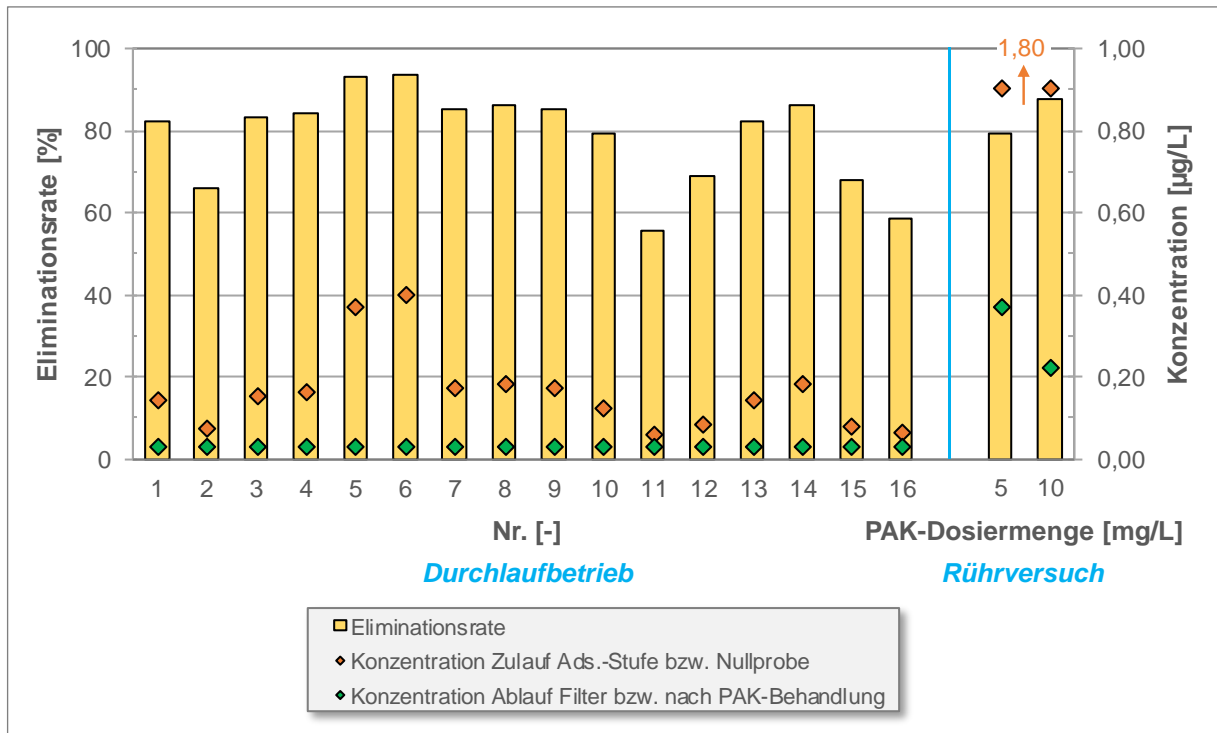


Abbildung 6-2: Elimination von Ciprofloxacin im Durchlaufbetrieb und im Rührversuch mit Angabe der Konzentrationen vor und nach Behandlung mit Pulveraktivkohle

Wären die Konzentrationen von Ciprofloxacin, aber auch von Bezafibrat, Carbendazim und Erythromycin A, im Zulauf der Adsorptionsstufe höher, so würden sich sehr wahrscheinlich etwas höhere Eliminationsraten ergeben wie in Abbildung 6-1 dargestellt.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der dosierten Menge an Pulveraktivkohle und dem Eliminationsumfang einer Substanz kann, wie Abbildung 6-3 für Carbamazepin und seinen Metaboliten 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin zeigt, nicht festgestellt werden. Sofern es einen Zusammenhang gäbe, ließe sich dieser am Beispiel von Carbamazepin sehr gut darstellen, da dieser Arzneimittelwirkstoff biologisch nicht, adsorptiv jedoch sehr gut eliminierbar ist. Die Ergebnisse zeigen, dass auf den Kläranlagen Kressbronn-Langenargen und Laichingen bei Dosierung von rund 4-6 mg/L PAK etwa dieselben prozentualen Verringerungen erzielt werden wie auf den übrigen Anlagen bei Einsatz von 7-12 mg/L PAK. Dies deutet darauf hin, dass die Abwässer dieser beiden Anlagen eine andere spezifische Zusammensetzung haben als die Abwässer der übrigen beprobten Kläranlagen. Ein tendenzieller Zusammenhang zwischen der Dosiermenge an Pulveraktivkohle und der erzielten Eliminationsrate lässt sich vereinzelt jedoch je Kläranlage ausmachen (vgl. Abbildung 6-3).

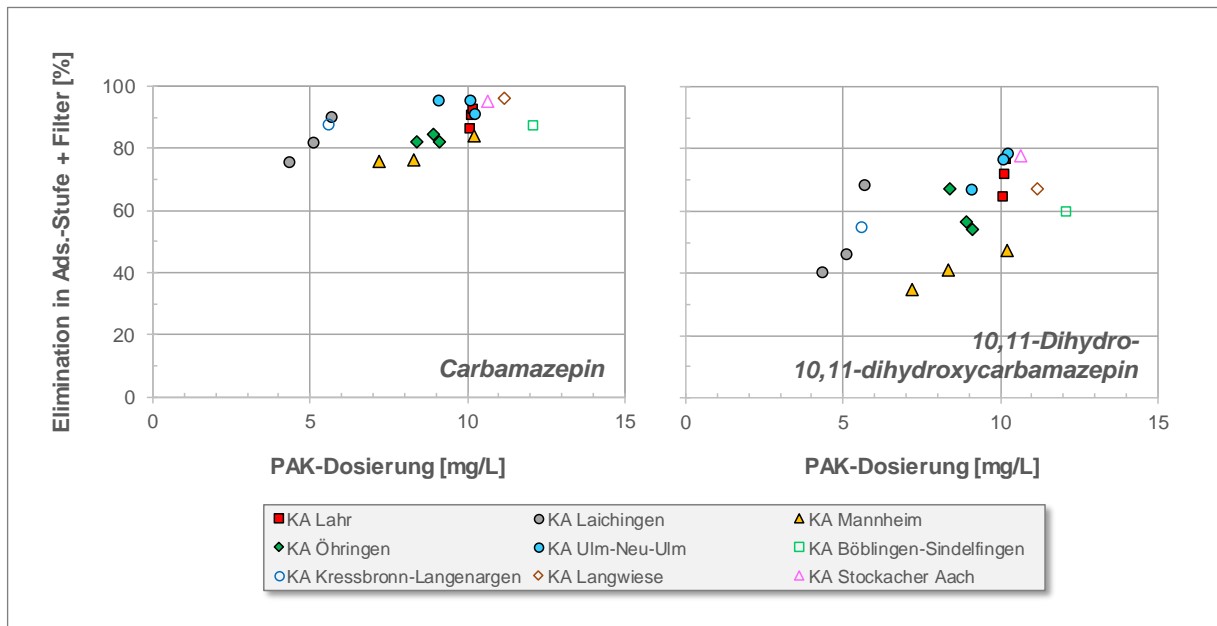


Abbildung 6-3: Elimination von Carbamazepin und 10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahreseinheit in Abhängigkeit der dosierten Menge an Pulveraktivkohle

7 Nutzen der Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“

7.1 Spurenstoffelimination vor und nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“

Die Tabellen 7-1 und 7-2 geben einen Überblick über die „vor“ und „nach Ausbau“ erzielten Eliminationsraten der untersuchten Substanzen. Angegeben ist jeweils das 25 %-Quantil, der Medianwert und das 75 %-Quantil. Für einzelne Substanzen liegen jedoch, insbesondere für den Zustand „vor Ausbau“, keine Eliminationsraten vor, da die Substanz entweder noch nicht im zu analysierenden Parameterumfang enthalten war oder die Substanz in allen Fällen, in denen sie bestimmt wurde, nur in Konzentrationen unterhalb ihrer Bestimmungsgrenze im Zulauf der Kläranlage nachgewiesen werden konnte.

Der Vergleich zwischen den „vor“ und „nach Ausbau“ erzielten Eliminationsraten zeigt, dass in Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ fast alle der untersuchten Substanzen in einem höheren Umfang eliminiert werden als in konventionellen Kläranlagen, in denen das Abwasser rein biologisch behandelt wird. Je nach betrachteter Substanz ist die Verbesserung in der Elimination jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Bezogen auf die Medianwerte beträgt diese beispielsweise für Carbamazepin 85 %-Punkte, für Iohexol jedoch nur 9 %-Punkte. Lediglich für Amidotrizoessäure ergibt sich durch den Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ keine höhere Eliminationsleistung im Vergleich zur biologischen Abwasserbehandlung. Dieses Röntgenkontrastmittel wird in beiden Fällen im Median zu rund 30 % eliminiert.

Basierend auf den Ergebnissen der Tabellen 7-1 und 7-2 wurden die Abbildungen 7-1 bis 7-3 erstellt. In diesen drei Abbildungen sind all diejenigen Substanzen berücksichtigt, für die eine ausreichend große Anzahl an Daten vorhanden ist. Als ausreichend groß wurde hierbei das Vorliegen von mindestens 10 Eliminationsraten je Zustand, d. h. „vor“ und „nach Ausbau“, definiert (siehe Spalten „Anzahl“ in Tabelle 7-1 und 7-2). In den Abbildungen sind jeweils die Ergebnisse aus Tabelle 7-1 und 7-2 zur Gesamtelimination „vor“ und „nach Ausbau“ (grüne und graue Balken) dargestellt, zusätzlich aber auch die Eliminationsraten in der biologischen Stufe „nach Ausbau“ (blaue Balken). Auch wenn in Einzelfällen negative Eliminationsraten vorliegen, sind in den Abbildungen 7-1 bis 7-3 dennoch nur positive Eliminationsraten abgebildet.

Unter der Annahme, dass die Spurenstoffelimination durch biologische Reinigung „vor“ und „nach Ausbau“ im selben Maße gegeben ist, ließe sich somit theoretisch der Zusatznutzen der Rückführung von teilbeladener Pulveraktivkohle in die biologische Stufe auf den Eliminationsumfang beziffern. Aus Untersuchungen auf der Kläranlage Mannheim ist bekannt, dass insbesondere Substanzen, die in der Adsorptionsstufe zu mehr als 60 % eliminiert werden, durch die Rückführung von teilbeladener Pulveraktivkohle bereits in der biologischen Stufe in einem gewissen Umfang entfernt werden [Metzger et al., 2012]. Allerdings basieren die Untersuchungsergebnisse der Kläranlage Mannheim auf einem parallelen Betrieb zweier Versuchsstraßen, wohingegen die Beprobungen zur Erfassung der Zustände „vor“ und „nach Ausbau“ mit einem zeitlichen Versatz von mindestens zwei Jahren erfolgten.

7 Nutzen der Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“

Tabelle 7-1: *Elimination der untersuchten Spurenstoffe durch alleinige biologische Reinigung (= vor Ausbau) und Gesamtelimination nach Erweiterung der Anlagen um ein „Ulmer Verfahren“ (Teil 1)*

	Vor Ausbau				Nach Ausbau			
	Anzahl [-]	Elimination durch biologische Reinigung [%]			Anzahl [-]	Gesamtelimination [%]		
		25 %-Quantil	Median	75 %-Quantil		25 %-Quantil	Median	75 %-Quantil
Arzneimittelrückstände								
Ibuprofen	16	99	> 99	> 99	15	> 99	> 99	> 99
Metoprolol	16	20	27	41	15	96	97	99
Carbamazepin	16	-1	4	17	15	81	89	94
Diclofenac	16	14	27	35	15	77	84	89
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	16	6	14	25	15	53	57	75
Gabapentin	12	31	49	71	15	83	88	92
Metformin	12	96	97	98	15	99	99	> 99
Guanylharnstoff	12	-627	-158	-93	15	83	89	95
Hydrochlorothiazid	0	Substanz wurde nicht analysiert			15	81	86	93
Candesartan	0	Substanz wurde nicht analysiert			15	35	40	48
Irbesartan	0	Substanz wurde nicht analysiert			15	65	73	85
Bezafibrat	0	Substanz wurde nicht analysiert			15	91	94	96
Ciprofloxacin	12	63	77	84	13	95	97	97
Sulfamethoxazol	14	34	44	52	14	32	66	74
Clarithromycin	11	40	50	59	12	80	87	93
Azithromycin	10	16	27	48	13	79	85	89
Erythromycin A	5	4	21	39	5	74	75	75
Dehydrato-Erythromycin A	1	29	29	29	1	77	77	77
Röntgenkontrastmittel								
Iomeprol	16	41	57	87	15	89	94	97
Amidotrizoesäure	14	13	31	39	14	2	29	40
Iopromid	12	35	68	82	15	94	95	98
Iohexol	10	68	84	89	10	91	94	97
Iopamidol	14	6	10	38	7	39	41	63
Estrogene								
Estron	16	57	88	95	15	> 99	> 99	> 99
17-beta-Estradiol	16	91	95	99	15	99	> 99	> 99
17-alpha-Ethinylestradiol	0	in allen Fällen < BG _{Zulauf}			0	in allen Fällen < BG _{Zulauf}		
Pestizide								
DEET	12	58	77	83	15	79	95	99
Terbutryn	5	26	30	80	7	87	89	90
Mecoprop	4	-44	13	72	4	51	62	70
Carbendazim	0	in allen Fällen < BG _{Zulauf}			1	88	88	88
Benzotriazole								
Benzotriazol	16	32	44	67	15	89	95	97
Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	16	17	38	62	15	92	96	99

Tabelle 7-2: *Elimination der untersuchten Spurenstoffe durch alleinige biologische Reinigung (= vor Ausbau) und Gesamtelimination nach Erweiterung der Anlagen um ein „Ulmer Verfahren“ (Teil 2)*

	Vor Ausbau				Nach Ausbau			
	Anzahl	Elimination durch biologische Reinigung			Anzahl	Gesamtelimination		
	[-]	[%]			[-]	[%]		
		25 %-Quantil	Median	75 %-Quantil		25 %-Quantil	Median	75 %-Quantil
Synthetische Komplexbildner								
EDTA	16	-1	9	21	15	20	37	75
NTA	16	89	97	98	15	97	98	99
DTPA	0	<i>in allen Fällen < BG Zulauf</i>			0	<i>in allen Fällen < BG Zulauf</i>		
Perfluorierte Verbindungen								
PFOS	12	5	28	39	4	53	79	92
PFOA	8	-2	2	40	3	31	63	77
PFBA	3	0	33	58	4	72	81	83
PFBS	4	7	10	16	2	41	58	75
Synthetische Moschusduftstoffe								
HHCB	13	-29	0	29	15	78	85	89
AHTN	4	-23	-11	19	3	75	75	79
Trialkylphosphate								
TCP	14	0	34	68	15	74	89	95
TCEP	4	47	64	67	6	53	70	88
Synthetische Süßstoffe								
Acesulfam	16	13	20	76	15	97	98	99
Sucralose	0	<i>Substanz wurde nicht analysiert</i>			15	30	47	62
Cyclamat	0	<i>Substanz wurde nicht analysiert</i>			15	> 99	> 99	> 99
Weitere Chemikalien								
Melamin	16	-45	5	26	15	0	15	46

Betrachtet man in den Abbildungen 7-1 bis 7-3 jeweils den Medianwert für die Elimination in der biologischen Stufe „vor“ und „nach Ausbau“, so ergibt sich für manche der Substanzen, beispielsweise für Gabapentin und EDTA, bei Rückführung von Pulveraktivkohle in die biologische Stufe eine Erhöhung der Elimination gegenüber der alleinigen biologischen Reinigung. Da Gabapentin jedoch nicht adsorptiv eliminierbar ist und EDTA ebenfalls nur in einem sehr geringen Umfang, lassen sich diese Unterschiede nicht eindeutig mit einer zusätzlichen adsorptiven Elimination in der biologischen Stufe durch die rückgeführte Pulveraktivkohle erklären. Demnach gibt es vermutlich andere, nicht näher bekannte Einflussgrößen, die diese Unterschiede, zumindest teilweise, bedingen. Eine Einschätzung der Ergebnisse wird jedoch auch dadurch erschwert, dass die durch biologische Reinigung erzielten Eliminationsraten ohnehin eine sehr hohe Streubreite aufweisen.

Letztlich bleibt festzuhalten, dass einige Substanzen „nach Ausbau“, d. h. bei Rückführung von Pulveraktivkohle, in der biologischen Stufe in einem etwas höheren Umfang eliminiert wurden als „vor Ausbau“. Ob diese „verbesserte“ Reinigungsleistung in der biologischen Stufe rein zufällig bedingt ist oder es hierfür Gründe gibt, lässt sich an dieser Stelle nicht beantworten.

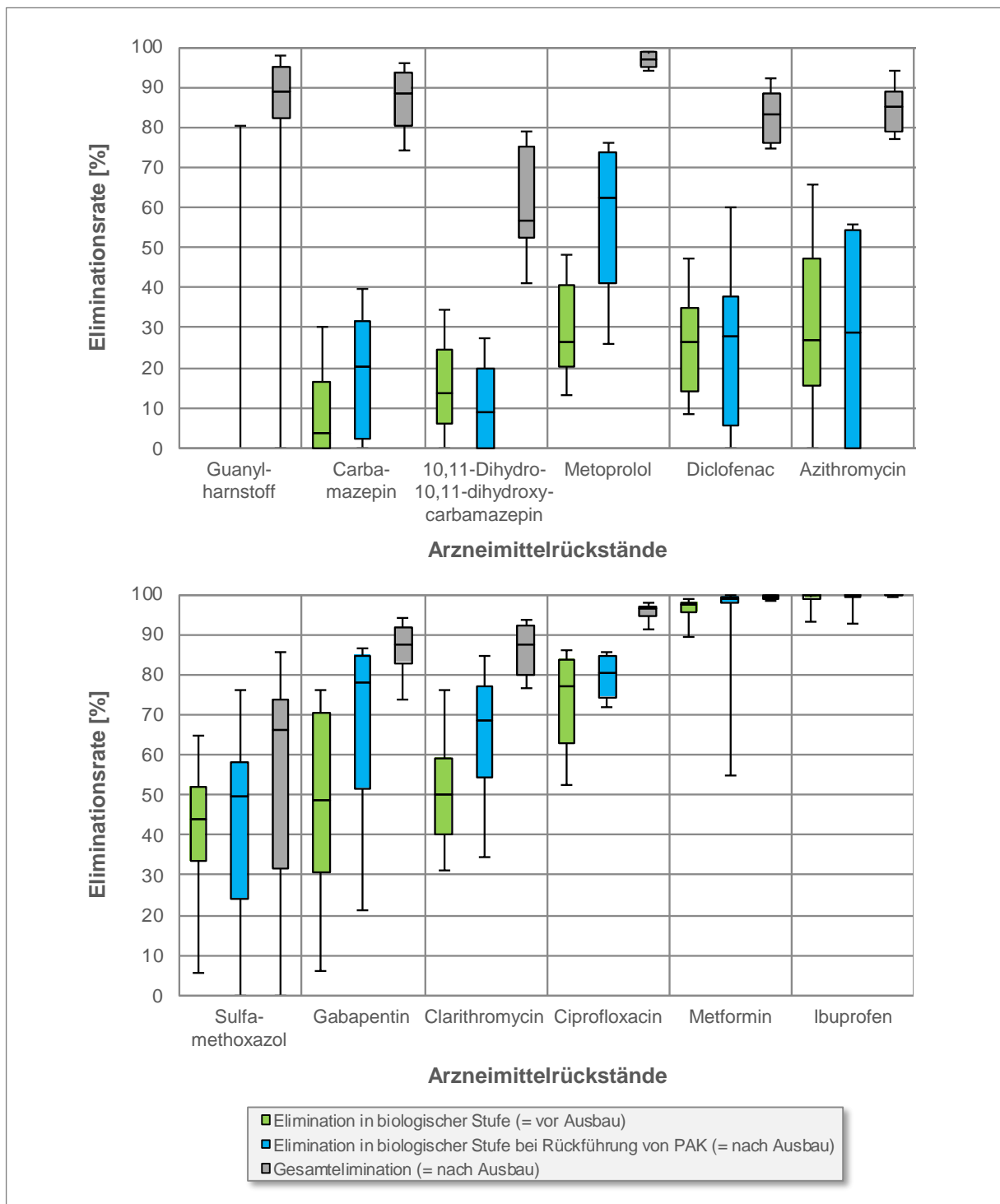


Abbildung 7-1: Elimination einzelner Arzneimittelrückstände in den Kläranlagen vor und nach der Erweiterung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

Darüber hinaus wird aus den Abbildungen 7-1 bis 7-3 ersichtlich, dass durch den Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ für einen Großteil der Substanzen nicht nur eine höhere prozentuale Gesamtelimination im Vergleich zu einer konventionellen, rein mechanisch-biologischen Behandlung gegeben ist, sondern gleichzeitig auch eine stabilere Reinigungsleistung erzielt wird. Mit „stabil“ ist hierbei die Spannweite zwischen dem 10 %-Quantil und dem 90 %-Quantil gemeint.

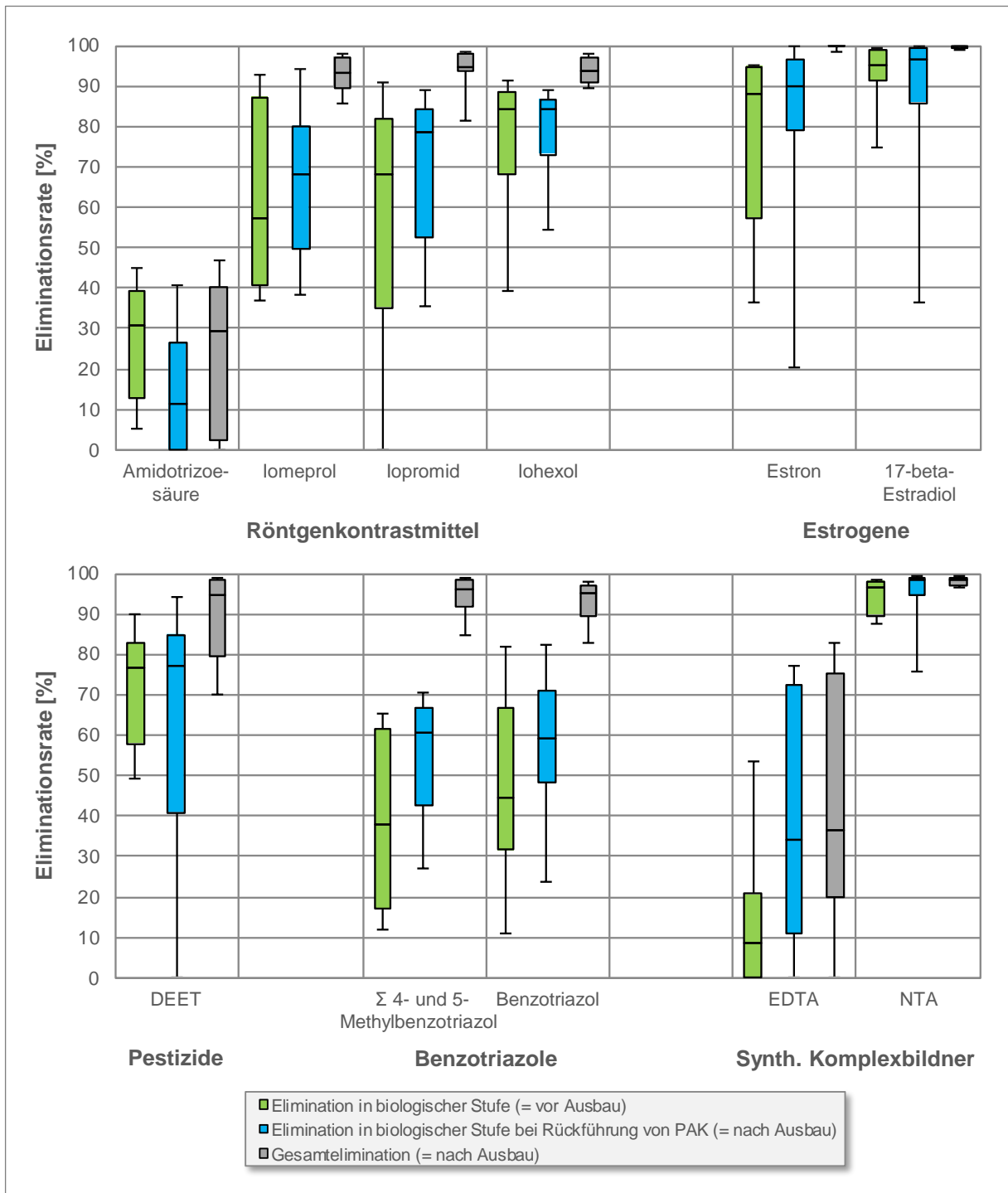


Abbildung 7-2: Elimination einzelner Röntgenkontrastmittel, Estrogene, Pestizide, Benzotriazole und synth. Komplexbildner in den Kläranlagen vor und nach der Erweiterung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

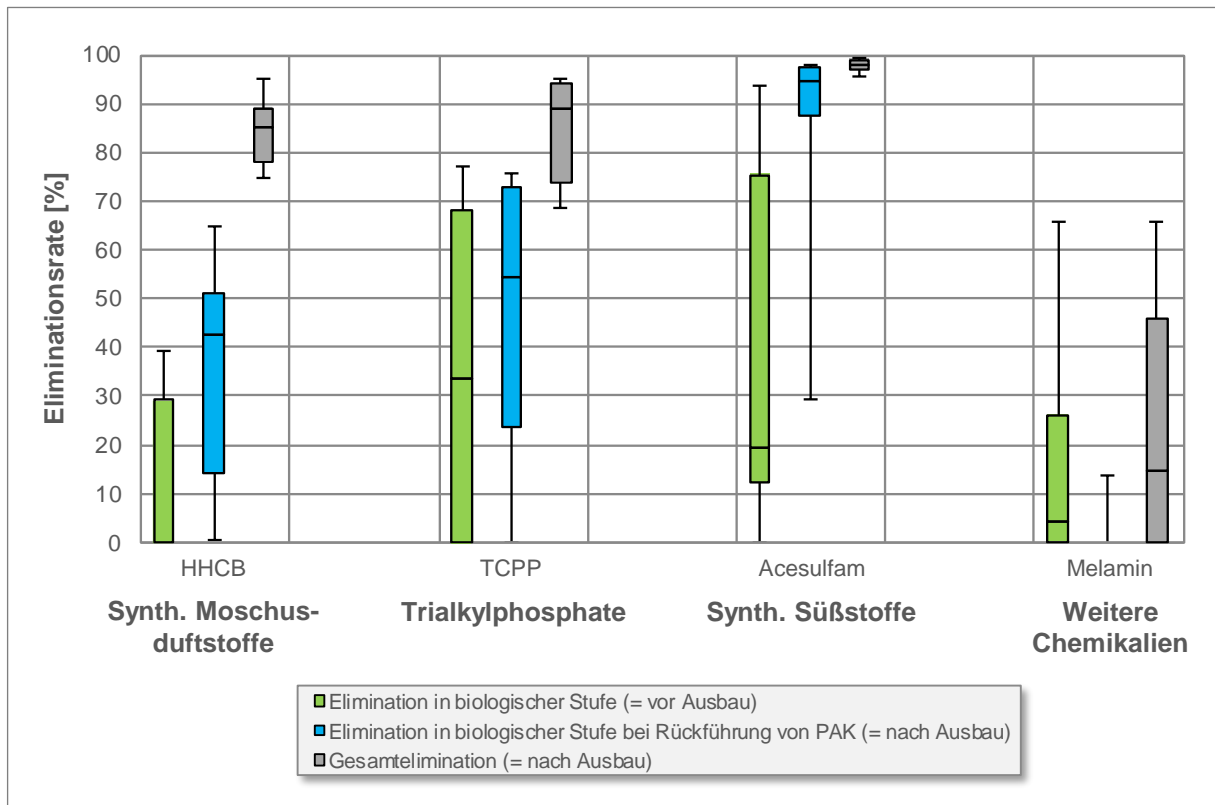


Abbildung 7-3: Elimination einzelner synth. Moschusduftstoffe, Trialkylphosphate und synth. Süßstoffe sowie von Melamin in den Kläranlagen vor und nach der Erweiterung (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

7.2 Emissionsminderung durch den Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“

Während bei den vorangegangenen Auswertungen die Reinigungsleistung innerhalb der Kläranlage bzw. in einzelnen Verfahrensstufen/-einheiten betrachtet wurde, soll an dieser Stelle zusätzlich der Nutzen durch die Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“ in Hinblick auf die in die Gewässer eingeleiteten Emissionen dargestellt werden. Die Abschätzung der in Abbildung 7-4 gezeigten Emissionsminderung wurde auf Basis der in Tabelle 7-1 und 7-2 angegebenen Eliminationsraten „vor“ und „nach Ausbau“ (jeweils Medianwerte) vorgenommen. Dargestellt sind nicht alle analysierten Substanzen, sondern nur diejenigen, die gemäß Tabelle 7-1 und 7-2 allein durch biologische Reinigung zu maximal 95 % eliminiert werden und die in einer Häufigkeit von mehr als 70 % in den Kläranlagenzuläufen nachgewiesen werden konnten (vgl. Tabelle 4-1 und 4-2). Für Hydrochlorothiazid, Candesartan, Irbesartan, Bezafibrat und Sucralose wurden für die Berechnung der Emissionsminderung folgende Eliminationsraten „vor Ausbau“ angenommen: Hydrochlorothiazid 16 % und Sucralose 19 % (ungefähre Abschätzung nach LUBW (2014)), Candesartan 5 % und Irbesartan 12 % (eigene Messungen, vgl. Abbildung 5-1), Bezafibrat 81 % [Götz et al., 2015].

Aus Abbildung 7-4 geht hervor, dass die Emissionen, die über den Ablauf einer konventionellen, mechanisch-biologischen Kläranlage in die Gewässer eingetragen werden, durch den zusätzlichen Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ in Summe deutlich reduziert werden. Für die Hälfte der Substanzen beträgt die Emissionsminderung 80 % oder mehr. Betrachtet

man lediglich die Verbesserung der Reinigungsleistung der Kläranlage, so erscheint der „Zugewinn“, der sich durch den zusätzlichen Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ ergibt, möglicherweise nicht so groß, als wenn man den Blickwinkel auf die Verminderung der Emission richtet. Beispielsweise wird Ciprofloxacin im Median durch eine biologische Abwasserreinigung bereits zu 77 % eliminiert, bei Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ beträgt die Gesamtelimination im Median 97 %, d. h. die Verbesserung beträgt nur 20 %-Punkte. Aus Sicht des Gewässers bedeutet diese Verbesserung aber, dass es nur noch mit etwa 15 % der bisherigen „Fracht“ an Ciprofloxacin beaufschlagt wird. Für einzelne Substanzen, wie zum Beispiel Amidotrizoesäure und Melamin, ergibt sich jedoch keine Emissionsminderung.

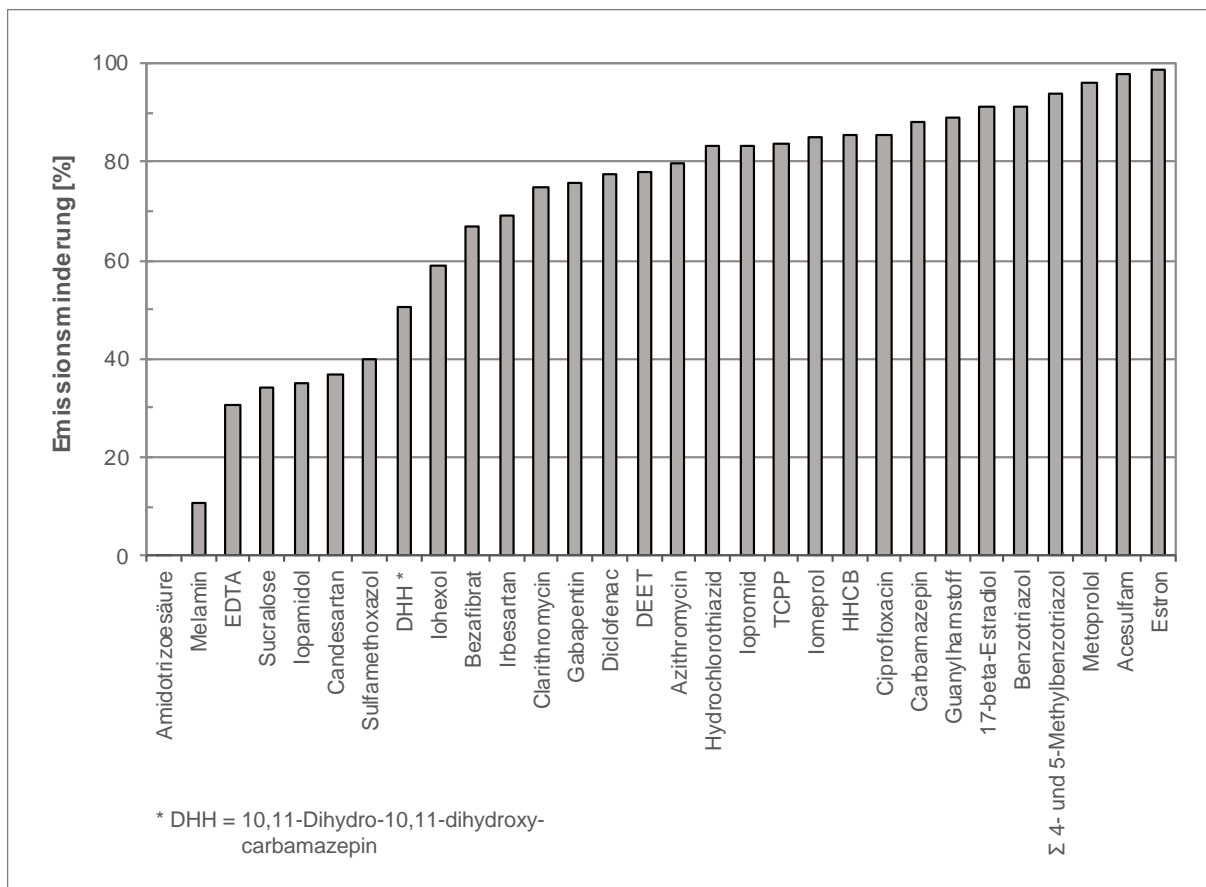


Abbildung 7-4: Emissionsminderung durch den Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ gegenüber einer rein biologischen Reinigung des Abwassers

Da sich die in Abbildung 7-4 gezeigte Bilanzierung auf die Ergebnisse der durchgeführten Vergleichsmessungen bezieht, gilt diese nur für Tage, an denen die gesamte Abwassermenge in der Adsorptionsstufe und anschließend im Filter behandelt wird.

Betrachtet man neben der Emissionsminderung zusätzlich die Konzentrationen der einzelnen Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (siehe Abbildung 7-5), so zeigt sich, dass es keinen Zusammenhang zwischen der Höhe der Emissionsminderung und der erzielten Ablaufkonzentration gibt. Eine hohe Emissionsminderung geht nicht unbedingt auch mit einer geringen Ablaufkonzentration einher. Obwohl sich beispielsweise für Iomeprol und Benzotriazol eine hohe Emissionsminderung von über 80 % ergibt, werden diese Substanzen dennoch etwa im selben Konzentrationsbereich, nämlich zwischen 1 und 10 µg/L,

in den Abläufen von Anlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ nachgewiesen als auch Substanzen, für die sich keine Emissionsminderung ergibt (bspw. Amidotrioesäure oder Melamin). Die höchsten Ablaufkonzentrationen liegen mit Werten zwischen 20 und 100 µg/L für EDTA vor.

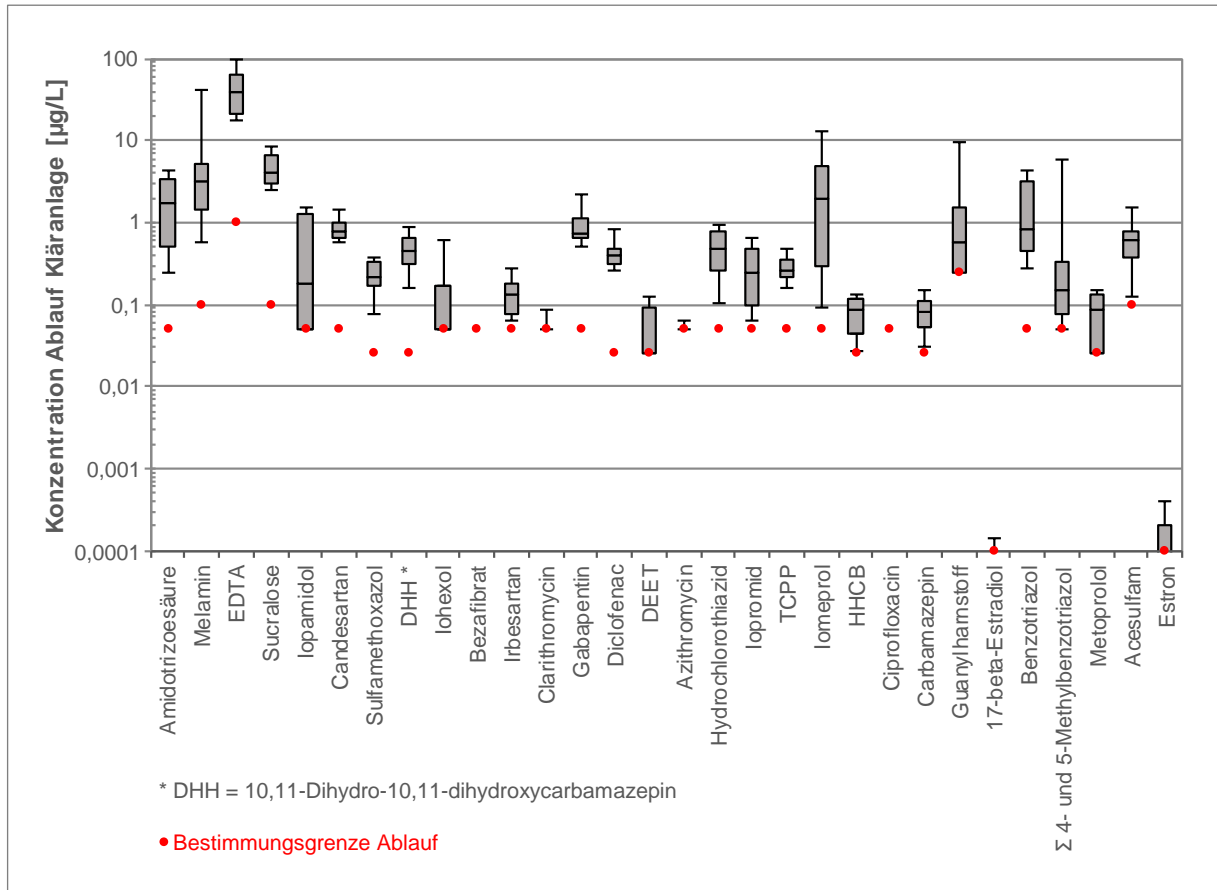


Abbildung 7-5: Konzentrationen einzelner Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (10 %- und 25 %-Quantil, Median, 75 %- und 90 %-Quantil)

7.3 Spurenstoffsituation in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“

Entsprechend Tabelle 4-1 und 4-2 zur Darstellung der Spurenstoffsituation in den Kläranlagenzuläufen geben die Tabellen 7-3 und 7-4 abschließend einen Überblick über die Häufigkeit des Vorkommens der analysierten Substanzen sowie deren Konzentrationen in den Abläufen der neun beprobten Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“.

Es zeigt sich, dass 5 der 47 analysierten Substanzen in keiner der Proben in einer Konzentration oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden konnte. Weitere 17 Substanzen waren lediglich in weniger als der Hälfte aller Proben nachweisbar.

In Hinblick auf eine Einordnung der einzelnen Substanzen in die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche wird auf Abbildung 7-5 verwiesen. Hier sind, mit Ausnahme von Metformin und TCEP, alle Substanzen dargestellt, die gemäß Tabelle 7-3 und 7-4 bei mehr als 50 % der Beprobungen im Ablauf quantitativ nachgewiesen werden konnten. Da für die

Auswertungen in Abbildung 7-5 nur die Messergebnisse der fünf „vor“ und „nach Ausbau“ beprobten Kläranlagen berücksichtigt wurden, stimmen die dargestellten Werte zwar nicht exakt mit den Werten aus Tabelle 7-3 und 7-4 überein, die „Größenordnung“ ist jedoch dieselbe.

7 Nutzen der Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“

Tabelle 7-3: Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (Teil 1)

	BG Ablauf [µg/L]	Anzahl der Bestim- mungen [-]	Häufigkeit				Konzentration		
			> BG _{Ablauf}				[µg/L]		
			[%]				min	Median	max
			< 25	25-75	> 75-90	> 90			
Arzneimittelrückstände									
Ibuprofen	0,025	19	0						
Metoprolol	0,025	19		63			< BG	0,040	0,18
Carbamazepin	0,025	19			79		< BG	0,070	0,27
Diclofenac	0,025	19				100	0,12	0,34	1,5
10,11-Dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepin	0,025	19				100	0,14	0,37	1,0
Gabapentin	0,050	19				100	0,38	0,79	5,7
Metformin	0,050	19				100	0,33	0,68	2,0
Guanylharnstoff	0,25	19		74			< BG	0,58	59
Hydrochlorothiazid	0,050	19				100	0,060	0,40	2,3
Candesartan	0,050	19				100	0,53	0,78	2,0
Irbesartan	0,050	19				100	0,059	0,13	0,37
Bezafibrat	0,050	19	5				< BG	< BG	0,070
Ciprofloxacin	0,050	19	0						
Sulfamethoxazol	0,025	19				100	0,040	0,21	0,38
Clarithromycin	0,050	19	21				< BG	< BG	0,11
Azithromycin	0,050	19	11				< BG	< BG	0,11
Erythromycin A	0,050	19	11				< BG	< BG	0,12
Dehydrato-Erythromycin A	0,050	19	0						
Röntgenkontrastmittel									
Iomeprol	0,050	19				100	0,078	1,2	21
Amidotrizoesäure	0,050	19				100	0,10	1,7	8,5
Iopromid	0,050	19			84		< BG	0,16	2,9
Iohexol	0,050	19		53			< BG	0,050	1,3
Iopamidol	0,050	19		63			< BG	0,12	20
Estrogene									
Estron	0,0001	19		32			< BG	< BG	0,0010
17-beta-Estradiol	0,0001	19	11				< BG	< BG	0,0002
17-alpha-Ethinylestradiol	0,0001	19	0						
Pestizide									
DEET	0,025	19		47			< BG	< BG	0,49
Terbutryn	0,025	19	16				< BG	< BG	0,062
Mecoprop	0,025	19		32			< BG	< BG	0,28
Carbendazim	0,025	19	0						
Benzotriazole									
Benzotriazol	0,050	19				100	0,22	0,84	6,9
Σ 4- und 5-Methylbenzotriazol	0,050	19			84		< BG	0,15	8,9

7 Nutzen der Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“

Tabelle 7-4: Häufigkeit des Vorkommens sowie Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Abläufen von Kläranlagen mit einem „Ulmer Verfahren“ (Teil 2)

	BG Ablauf [µg/L]	Anzahl der Bestim- mungen [-]	Häufigkeit				Konzentration		
			> BG _{Ablauf}				[µg/L]		
			[%]				min	Median	max
			< 25	25-75	> 75-90	> 90			
Synthetische Komplexbildner									
EDTA	1,0	19				100	4,4	38	320
NTA	1,0	19		37			< BG	< BG	2,9
DTPA	3,0	19	5				< BG	< BG	4,0
Perfluorierte Verbindungen									
PFOS	0,005	19		42			< BG	< BG	0,16
PFOA	0,005	19		32			< BG	< BG	0,014
PFBA	0,005	19		32			< BG	< BG	0,27
PFBS	0,005	19	21				< BG	< BG	0,048
Synthetische Moschusduftstoffe									
HHCB	0,025	19			89		< BG	0,089	0,17
AHTN	0,025	19	5				< BG	< BG	0,050
Trialkylphosphate									
TCP	0,050	19				95	< BG	0,26	0,62
TCEP	0,050	19		53			< BG	0,060	0,93
Synthetische Süßstoffe									
Acesulfam	0,10	19				100	0,094	0,50	3,1
Sucralose	0,10	19				100	2,2	3,7	9,3
Cyclamat	0,10	19	16				< BG	< BG	0,59
Weitere Chemikalien									
Melamin	0,10	19				100	0,54	3,4	58

8 Zusammenfassung

Für die „Vergleichsmessungen zur Spurenstoffelimination beim Ausbau von Kläranlagen um eine 4. Reinigungsstufe“ wurden zwischen 2014 und 2018 insgesamt 15 Kläranlagen in Baden-Württemberg beprobt. Auf neun dieser 15 Kläranlagen wurde ein „Ulmer Verfahren“ umgesetzt, wobei für fünf Anlagen sowohl die Situation „vor Ausbau“ als auch diejenige „nach Ausbau“ dokumentiert werden konnte. Auf den übrigen vier Kläranlagen wurde das „Ulmer Verfahren“ bereits vor 2014 in Betrieb genommen, d. h. diese Anlagen wurden nur „nach Ausbau“ beprobt. Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte gemäß den Vorgaben der zum jeweiligen Zeitpunkt gültigen KomS-Handlungsempfehlungen. Die Auswertungen im vorliegenden Abschlussbericht beziehen sich auf die 47 Substanzen der Spurenstoffliste A-2017. Diese Liste berücksichtigt Einzelsubstanzen unterschiedlicher Substanzgruppen wie beispielsweise Arzneimittelrückstände, Röntgenkontrastmittel, Pestizide oder Industriechemikalien aus verschiedenen Anwendungsbereichen. Mit den Antibiotika Erythromycin, Clarithromycin, Azithromycin und Ciprofloxacin sowie den Estrogenen 17-alpha-Ethinylestradiol, 17-beta-Estradiol und Estron wurden auch sieben Substanzen der „EU-Watchlist“ (Stand 2018) analysiert.

Die Ergebnisse des Untersuchungsvorhabens zeigen, dass die Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“ in Summe zu einer signifikanten Verbesserung der Spurenstoffelimination in Kläranlagen führt: Wie Abbildung 8-1 zeigt, wurden „vor Ausbau“, d. h. durch eine biologische Reinigung des Abwassers, 40 % der untersuchten Substanzen zu weniger als 30 % und lediglich etwa 25 % der Substanzen zu über 80 % eliminiert. Im Gegensatz dazu wurden „nach Ausbau“ für 60 % aller Substanzen Eliminationsraten von über 80 % erzielt. Weitere knapp 25 % der Substanzen wurden zu mehr als 60 %, aber maximal 80 % und nur noch 15 % der Substanzen zu maximal 60 % eliminiert. Zu maximal 30 % wurde „nach Ausbau“ nur noch eine einzige Substanz, nämlich Melamin, eliminiert.

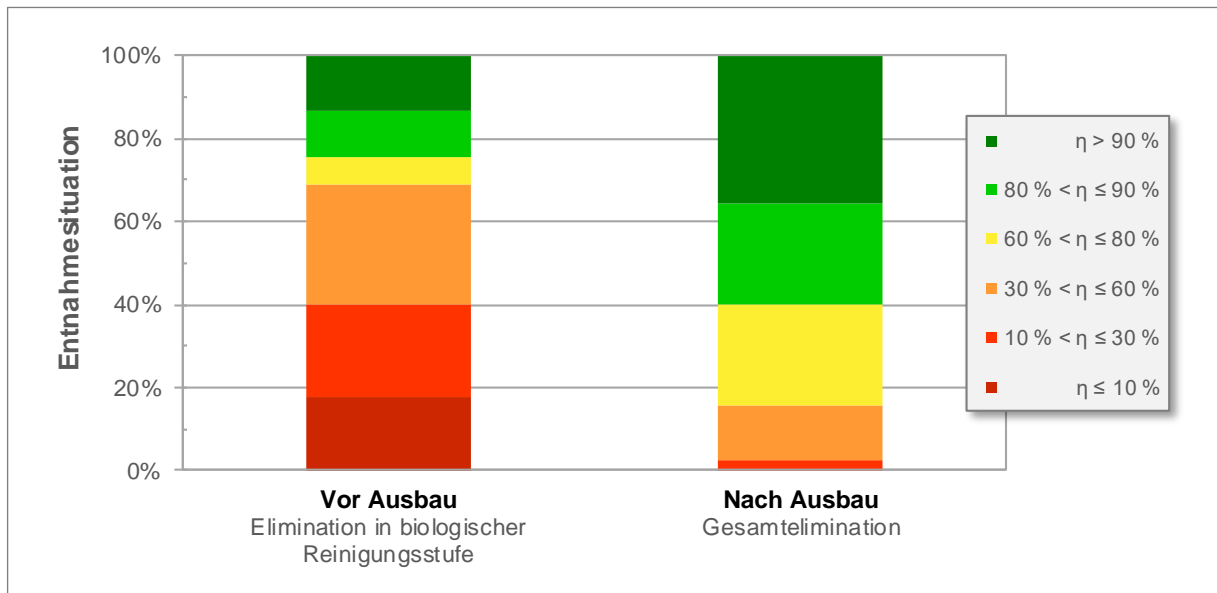


Abbildung 8-1: Entnahmesituation vor und nach Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“

Bezogen auf die unterschiedlichen Stoffgruppen wird, wie aus Abbildung 8-2 hervorgeht, für die Benzotriazole die höchste Emissionsminderung und damit auch die größte Verbesserung in der Reinigungsleistung durch die Erweiterung von Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“ erzielt. Die Emissionsminderung beträgt für beide Vertreter dieser Gruppe 90 % oder mehr. Für die perfluorierten Verbindungen liegt die Emissionsminderung in einem Bereich zwischen 50 und 65 %, für Melamin als Vertreter der Gruppe von weiteren Chemikalien bei unter 20 %. Für die übrigen Stoffgruppen erscheint eine pauschale Aussage zur Verbesserung der Reinigungsleistung nicht sinnvoll, da die Höhe der Emissionsminderung stark abhängig ist von der jeweiligen Einzelsubstanz. Auffallend ist jedoch, dass es je Gruppe sehr häufig eine Substanz gibt, die gegenüber den anderen Vertretern eine deutlich geringere Verbesserung in der Reinigungsleistung durch den Betrieb des „Ulmer Verfahrens“ erfährt.

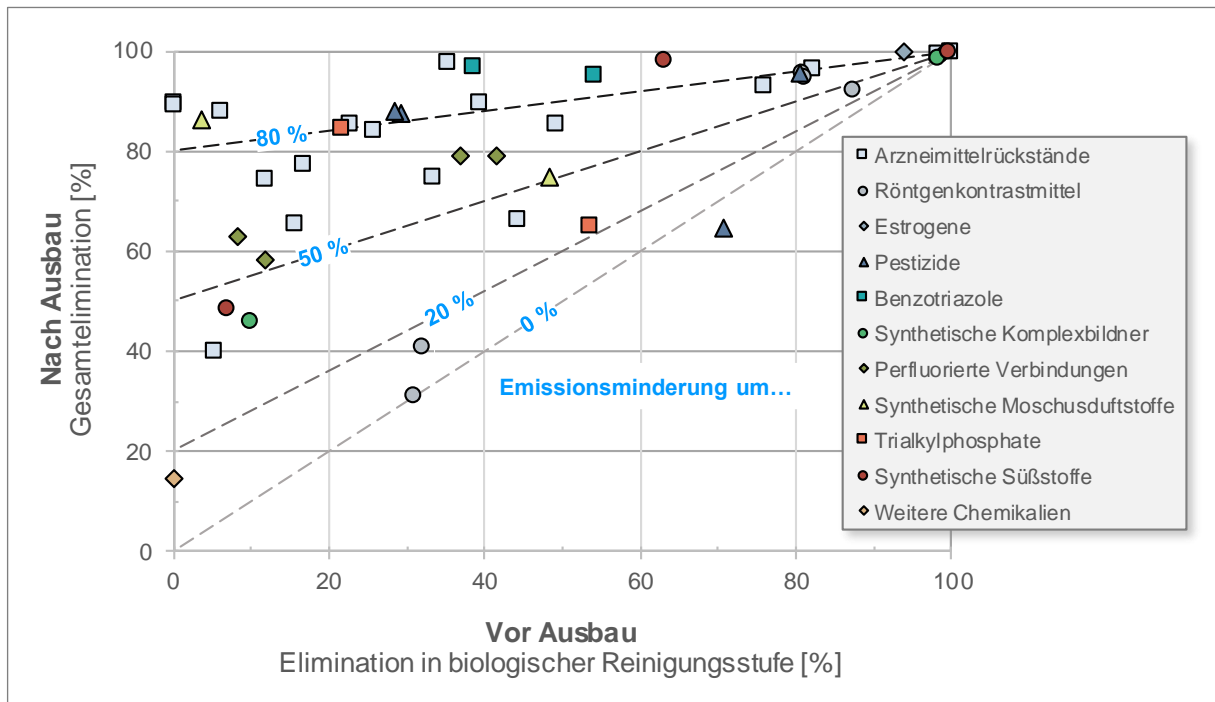


Abbildung 8-2: Verbesserung der Eliminationsleistung durch die Erweiterung der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“ im Hinblick auf die unterschiedlichen Stoffgruppen

Weitere wichtige Erkenntnisse des Untersuchungsvorhabens sind nachfolgend aufgeführt:

Spurenstoffsituation im Kläranlagenzulauf

- Die Ergebnisse zur Beschreibung der Spurenstoffsituation in den Kläranlagenzulaufen stimmen im Wesentlichen mit den bislang vorliegenden Erkenntnissen aus der „Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg“ und dem „Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg“ überein.
- Die Arzneimittelwirkstoffe Candesartan und Irbesartan wurden im Rahmen der beiden oben genannten Vorhaben nicht analysiert. Für diese beiden Substanzen ist im vorliegenden Projekt festzustellen, dass sie in den Zulaufen aller Kläranlagen nachgewiesen werden können.

Spurenstoffelimination vor Erweiterung der Kläranlagen

- Durch eine biologische Reinigung des Abwassers werden Spurenstoffe, je nach Substanz, unterschiedlich gut eliminiert. Einzelne Substanzen werden in einem hohen Maße bzw. fast vollständig eliminiert, andere jedoch nicht oder nur kaum. Etwa 40 % der 47 untersuchten Substanzen wurden, bezogen auf den Medianwert, zu weniger als 30 % und damit nicht oder nur kaum eliminiert. Lediglich für ein Viertel der Substanzen wurden Eliminationsraten von über 80 % ermittelt.
- Durch den Betrieb eines Sandfilters im Anschluss an die biologische Reinigung werden die Konzentrationen einzelner Substanzen weiter verringert. Für sieben Substanzen wurden, bezogen auf den Ablauf der Nachklärung, Eliminationsraten

von im Median über 30 % ermittelt. Für die übrigen Substanzen lässt sich aufgrund einer geringen Anzahl an Daten keine gesicherte Aussage zu deren zusätzlicher Elimination im Sandfilter treffen oder es wurde keine bzw. nur eine geringe Elimination von weniger als 30 % nachgewiesen.

Die Ergebnisse zur Elimination durch biologische Reinigung sowie diejenigen zur Elimination im Sandfilter haben gezeigt, dass sich in Bezug auf die Eliminationsraten einer Substanz in vielen Fällen eine hohe Variabilität feststellen lässt. Allein für die Spannweite zwischen dem 25 %- und dem 75 %-Quantil ergaben sich zum Teil Werte von über 60 %-Punkte. Erklären lässt sich die hohe Variabilität durch Veränderungen bzw. generelle Unterschiede der äußeren Randbedingungen, welche die biologischen Vorgänge in der biologischen Stufe und im Sandfilter und damit letztlich den Eliminationsumfang beeinflussen. Auch wenn sich die untersuchten Spurenstoffe hinsichtlich ihrer biologischen Eliminierbarkeit prinzipiell in unterschiedliche Klassen (gering, mittel und gut eliminierbar) einteilen lassen, so ist dennoch zu berücksichtigen, dass in konkreten Einzelfällen eine deutlich geringere oder aber eine höhere Elimination im Vergleich zur entsprechenden „Klasse“ gegeben sein kann.

Spurenstoffelimination beim Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“

- Wird beim Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ zunächst nur die Elimination in der nachgeschalteten adsorptiven Verfahrenseinheit, bestehend aus Adsorptionsstufe und Filter, betrachtet, so kann davon ausgegangen werden, dass der überwiegende Anteil an der gesamten Elimination einer Wirkung in der Adsorptionsstufe zuzuschreiben ist.
- Neben der adsorptiven Wirkung der Pulveraktivkohle müssen in der Adsorptionsstufe weitere Eliminationsvorgänge gegeben sein, da Substanzen, die aus Rührversuchen als adsorptiv nicht entfernbar bekannt sind, in einem zum Teil nicht unerheblichen Umfang eliminiert wurden. Die teils hohe Variabilität in den Eliminationsraten der einzelnen Substanzen sowie der kontinuierliche Eintrag von Biomasse in Form abfiltrierbarer Stoffe aus der Nachklärung deuten darauf hin, dass es sich hierbei um biologische Vorgänge handelt.
- Bezogen auf die Medianwerte wurden bei Dosierung von im Mittel 9 mg/L Pulveraktivkohle im System „Adsorptionsstufe + Filter“ lediglich rund 13 % der Substanzen zu weniger als 30 % eliminiert. Für knapp 30 % der Spurenstoffe wurden hingegen Eliminationsraten von über 80 % erzielt.
- Die während der Messkampagnen „nach Ausbau“ dosierten Mengen an Pulveraktivkohle variierten zwischen 4 und 12 mg/L. Ein allgemeingültiger, d. h. kläranlagenunabhängiger Zusammenhang zwischen der Dosiermenge und dem Eliminationsumfang lässt sich, selbst für biologisch nicht eliminierbare Substanzen, nicht feststellen. Selbst auf eine einzelne Kläranlage bezogen, ist ein solcher Zusammenhang nur vereinzelt und in der Tendenz auszumachen.

Nutzen der Implementierung eines „Ulmer Verfahrens“

- Für die meisten der untersuchten Substanzen wurden „nach Ausbau“ der Kläranlagen um ein „Ulmer Verfahren“, gegenüber dem Zustand „vor Ausbau“, höhere Gesamteliminationsraten erzielt. Die Verbesserung der Eliminationsleistung ist jedoch substanzspezifisch unterschiedlich stark ausgeprägt. Lediglich für Amidotrizoesäure konnte keine Verbesserung der Reinigungsleistung festgestellt werden.
- Bezogen auf die Elimination in der biologischen Stufe wurde für einige Substanzen „nach Ausbau“, d. h. bei Rückführung von teilbeladener Pulveraktivkohle aus der Adsorptionsstufe in die biologische Stufe, eine Verbesserung in der Reinigungsleistung gegenüber dem Zustand „vor Ausbau“ festgestellt. Anhand der vorliegenden Daten lässt sich jedoch nicht belegen, dass diese Verbesserung durch die zusätzliche adsorptive Wirkung der rückgeführten Pulveraktivkohle bedingt ist.
- Der Betrieb eines „Ulmer Verfahrens“ führt in Summe zu einer deutlichen Emissionsminderung gegenüber einer rein biologischen Reinigung des Abwassers. An Tagen, an denen die gesamte Abwassermenge in der Adsorptionsstufe und anschließend im Filter behandelt wird, ergibt sich für etwa die Hälfte der Substanzen eine Minderung der Emissionen um über 80 %. Eine Aussage für Tage mit Bypassführung erlauben die Daten des vorliegenden Projekts nicht.

Im Rahmen des Projekts wurde für neun Kläranlagen mit einem großtechnischen „Ulmer Verfahren“ der Spurenstoffeliminationsumfang für insgesamt 47 Einzelsubstanzen ermittelt. Die untersuchten Kläranlagen unterscheiden sich hinsichtlich des biologischen Reinigungsverfahrens, aber auch hinsichtlich der Betriebsweise der Adsorptionsstufe und des Filters. Die nunmehr vorliegenden Ergebnisse stellen somit erstmals in einem größeren Umfang dar, welche grundsätzliche „Leistung“ hinsichtlich der Spurenstoffelimination von einem „Ulmer Verfahren“ in der Praxis erwartet werden kann und wo die „Grenzen“ des Verfahrens liegen. Hieraus ergibt sich möglicherweise für einzelne Substanzen weiterer Handlungsbedarf, sofern die in den Kläranlagenabläufen erzielten Konzentrationen als zu hoch erachtet werden.

In Hinblick auf die unterschiedlichen Verfahren zur Spurenstoffelimination stellen die vorliegenden Ergebnisse einen ersten „Benchmark“ für das „Ulmer Verfahren“ dar.

Stuttgart, 29.07.2019

Dipl.-Ing. (FH) A. Rößler

- Sachbearbeiterin -

Dr.-Ing. M. Launay

- Leiterin KomS BW -

Literaturverzeichnis

Altmann, J.; Zietzschmann, F.; Geiling, E.-L.; Ruhl, A. S.; Sperlich, A.; Jekel, M. (2015): Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere* 125, S. 198-204.

Bundesamt für Umwelt (Hrsg.) (2012):

Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser – Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. www.bafu.admin.ch/uw-1214-d, abgerufen am 21.02.2019

EU (2015):

Durchführungsbeschluss (EU) 2015/495 der Kommission vom 20. März 2015. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015D0495&from=DE>, abgerufen am 19.02.2019

Götz, C.; Otto, J.; Singer, H. (2015):

Überprüfung des Reinigungseffekts – Auswahl geeigneter organischer Spurenstoffe. *Aqua & Gas*, Nr. 2/2015, S. 34-40

KomS BW (2017):

Bestandsaufnahme der Spurenstoffsituation von Kläranlagen in Baden-Württemberg. Untersuchungsbericht zum UM-Vorhaben Nr. 367/2014. https://koms-bw.de/cms/content/media/BAn_Bericht-Teil1_veroeffentl_final.pdf, abgerufen am 20.02.2019

KomS BW (2018):

Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination. https://koms-bw.de/cms/content/media/KomS_Handlungsempfehlung_Stand_07.2018_korrigiert.pdf, abgerufen am 19.02.2019

LUBW (2014):

Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg. www4.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/243039/, abgerufen am 20.02.2019

Metzger, S.; Rößler, A.; Kapp, H. (2012):

Spurenstoffbericht. Abschlussbericht zu dem im Auftrag des Regierungspräsidiums Karlsruhe durchgeführten Forschungsvorhaben zu Untersuchungen der Elimination von Spurenschadstoffen in der PAC-Anlage der Kläranlage Mannheim. https://koms-bw.de/cms/content/media/Adsorptionsstufe_Spurenstoffbericht.pdf, abgerufen am 22.02.2019

Rößler, A.; Rau, W.; Metzger, S. (2018):

Vorkommen von Spurenstoffen in Kläranlagenzuläufen in Baden-Württemberg. *Wasser und Abfall*, 06/2018, S. 40-49

Der Anhang ist in dieser Version
des Berichts nicht enthalten.