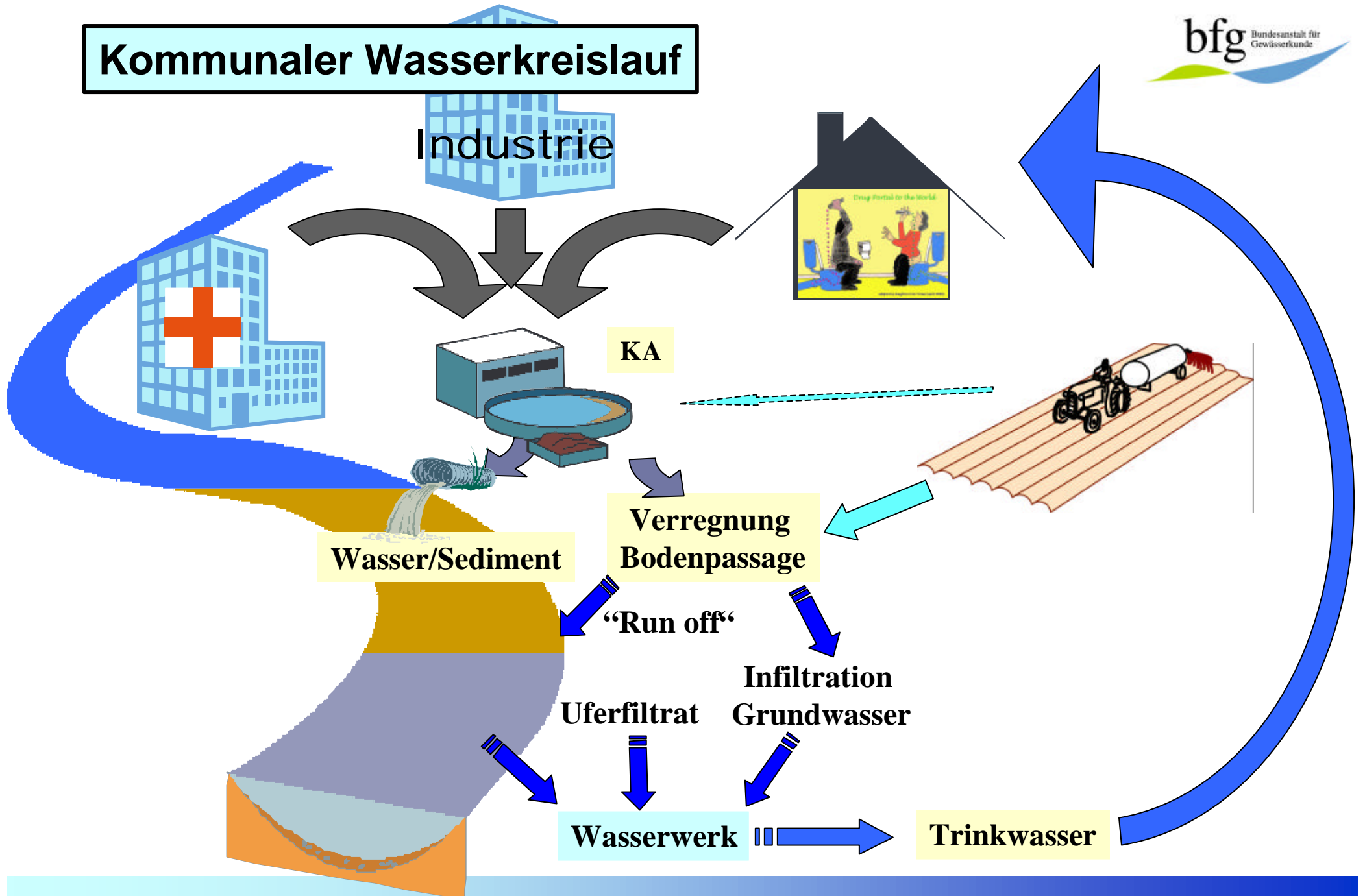


Mögliche Maßnahmen zur Reduktion des Eintrages von Mikroverunreinigungen aus der Siedlungsentwässerung

Thomas Ternes, Adriano Joss, Hansruedi Siegrist

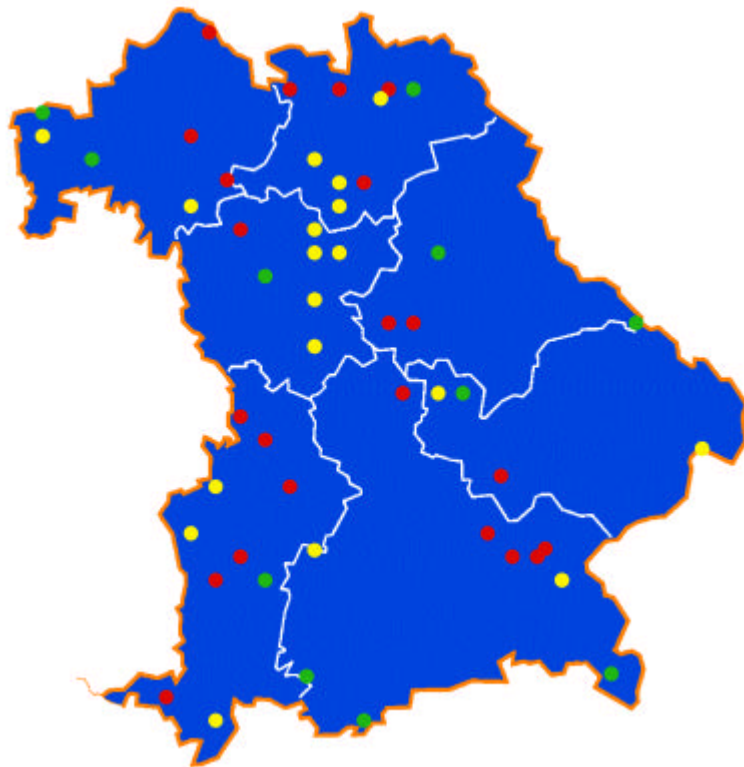
Kommunaler Wasserkreislauf

Industrie



Antibiotika, Carbamazepin und RKM in Trinkwässern 2003/2004

Mückter et al., Environ. Health Persp., in preparation



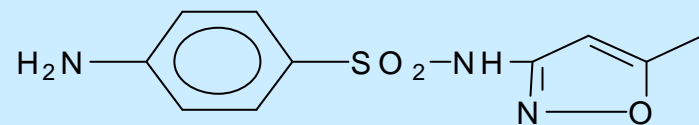
55 Wasserwerke

Kat 1: ●(22)

Kat 2: ●(22)

Kat 3: ●(11)

- **55 Wasserwerke: 3 Kategorien**
Kat 1: kleine WW mit Landwirtschaft
Kat 2: WW mit Uferfiltration
Kat 3: WW ohne erkennbare Pharmakaquelle
In 11 von 55 WW war Sulfamethoxazol nachweisbar (7-66 ng/L): LOQ: 2 ng/L
10 WW von Kat 2, 1 WW von Kat 1



- Iodierte RKM nachgewiesen bis zu 218 ng/L (LOQ: 5 ng/L)
- Carbamazepin detektiert bis zu 150 ng/L

Maßnahmen an der Quelle

Reduzierung des Eintrages in die Kläranlagen

Bei Überschreiten der Umweltqualitätsnorm (UQN)
(vermutlich für Diclofenac, Isoproturon, EE2, Bisphenol A, ...)
müssen weitergehende Maßnahmen ergriffen werden, um den guten
ökologischen/chemischen Zustand bis zum Jahr 2015 zu erreichen.

Verschärfte Regulation: Instrumente zur Steuerung?

Registration

Evaluation and

Authorisation of

Chemicals

Produktionsmenge > 1 t: technical dossier (K_{ow} , Daph. Tox.)

Produktionsmenge > 10 t: chemical safety report, ERA

Produktionsmenge > 100 t: weitergehende Informationen

Gilt für **Neue und Alte Chemikalien**, welche nicht bereits reguliert wurden.

REACH

beinhaltet nicht

Substanzen mit < 1 t ,

Pharmaka,

Biozide,

Pestiziden,

Lebensmitteladditive,

Polymere

Bewertung basiert auf **ökotoxikologischen Endpunkten** und nicht auf einer möglichen **Grundwasser- bzw. Trinkwassergängigkeit**

Verändertes Verbraucher- bzw. Produzentenverhalten

- ↖ **Direkte Öffentlichkeitsarbeit (Verbraucher, Fachleute)**
- ↖ **Umweltzeichen für Produkte (PBT-Konzept, FOA-Konzept)**
- ↖ **Fachgerechte Entsorgung (z.B. Verbrennung, Wiederverwertung)**
- ↖ **Rücknahme unverbrauchter Produkte durch Chem. Industrie**
- ↖ **Selbstverpflichtung der Chem. Industrie: Austausch/Ersatz umwelt- und trinkwasserrelevanter Stoffe**
- ↖ **"Green Chemistry": Forderung nach leicht abbaubaren nicht trinkwassergängigen Stoffen**

Umweltzeichen für Produkte



Beispiel: Diclofenac

PBT (Umweltrelevanz): 8 Punkte

Bewertung
(0, 1, 2, 3)

Persistenz	nicht biologisch abbaubar (>60% in 28d)	3
Bioakkumulierbar	$\log D_{ow} (pH7) = 1,7$	2
ÖkoToxizität	LOEC = 1 µg/L	3

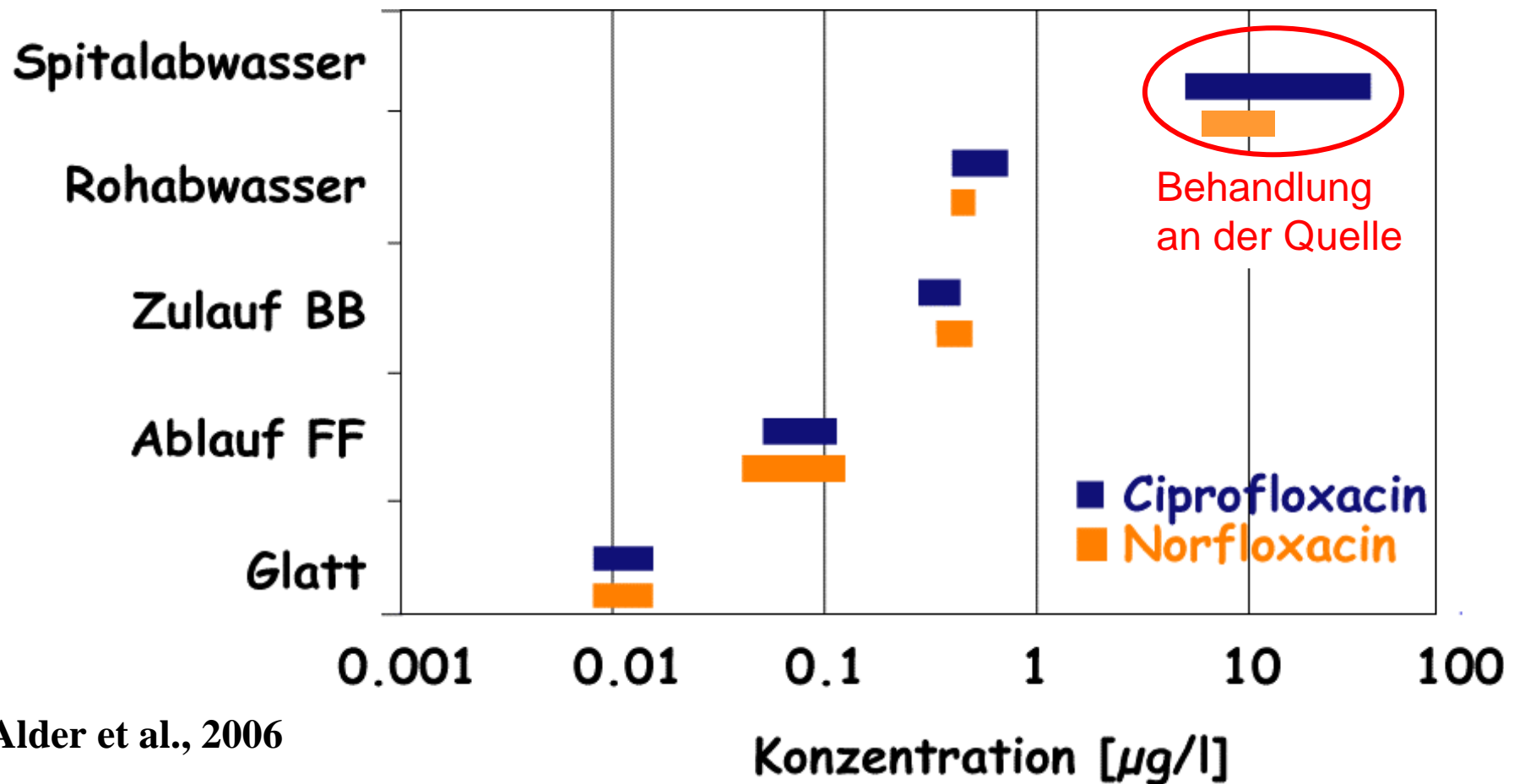
FOA (Entfernbarkeit bei Behandlung): 3 Punkte

Bewertung
(0, 1, 2, 3)

Flockung	Entfernung < 10 %	3
Aktivkohle	Entfernung > 90 %	0
Ozonung	Oxidation > 90%	0

Weitere Maßnahmen an der Quelle

↶ Verstärkte Behandlung von Punktquellen (Krankenhausabwasser, Altenheime, Indirekteinleiter)



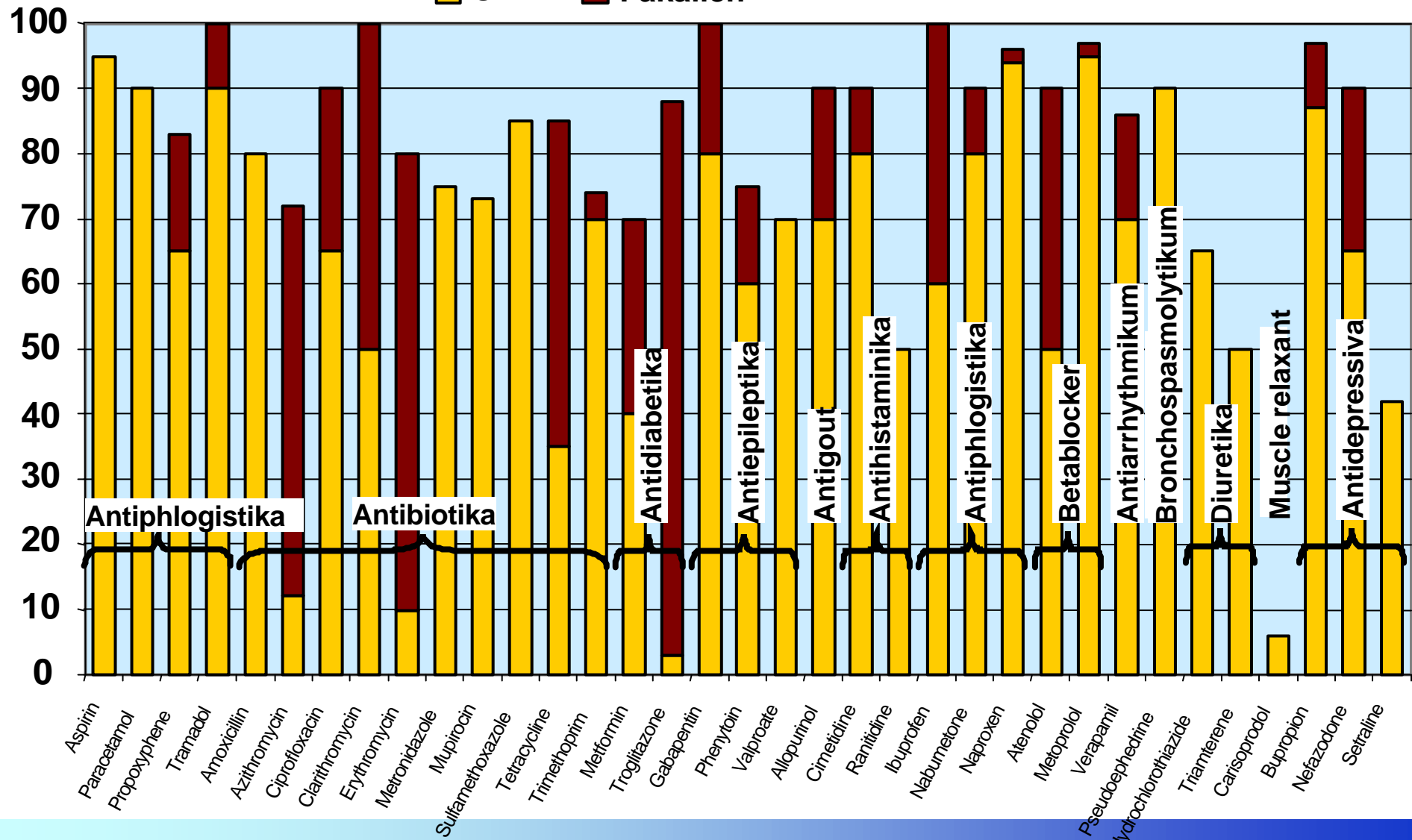
Alder et al., 2006

Ausscheidung der Pharmaka: vor allem über Urin

Ausscheidung in %

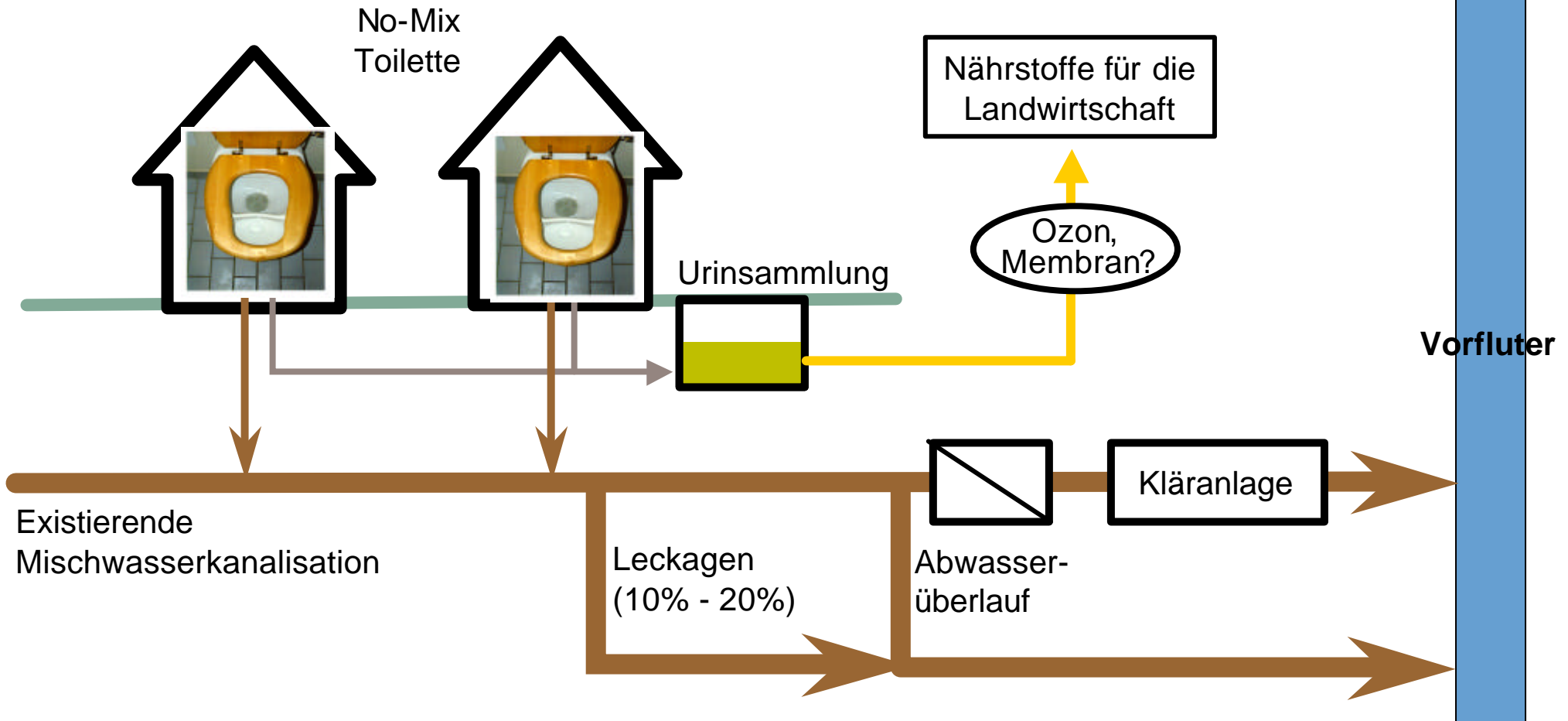
Urin Fäkalien

Ternes und Joss, IWA Publishing, 2006



Weitere Maßnahmen: Abtrennung an der Quelle

↩ Urinseparierung und lokale Urinsammlung



Was leistet die kommunale Kläranlage?

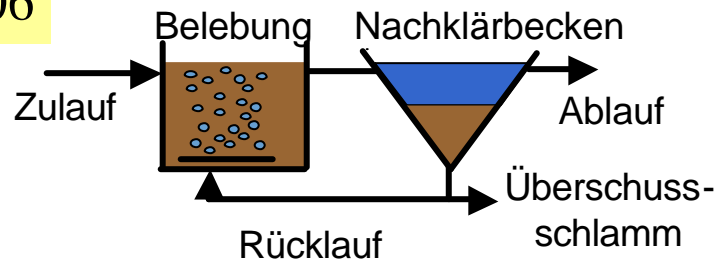
Entwicklung der biologischen KA-Behandlung

Schlamm-
alter
(Tage)

Becken-
volumen
(l EW⁻¹)

Siegrist, 2006

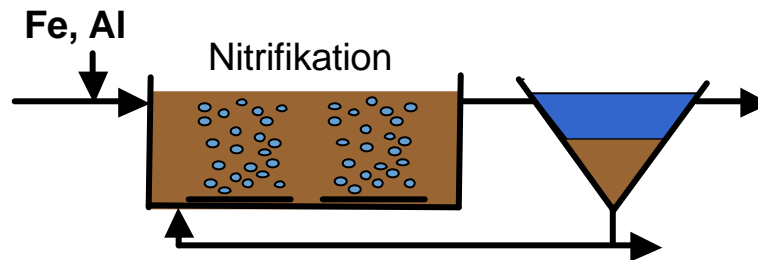
BSB Abbau



2 - 4

20 - 40

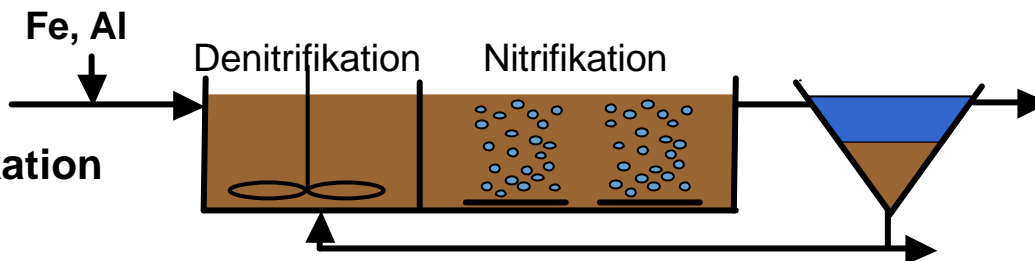
**P-Fällung
Nitrifikation**



8 - 12

80 - 140

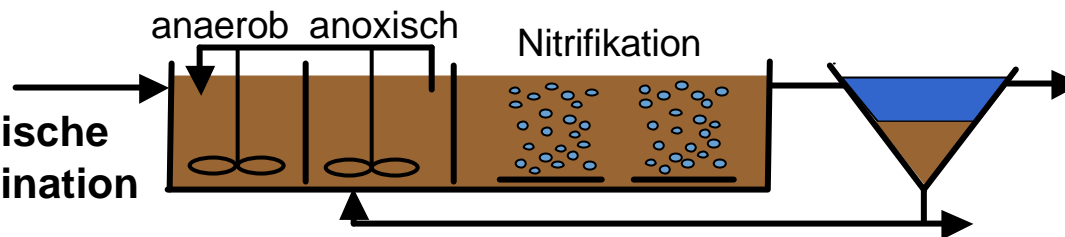
Denitrifikation



10 - 15

100 - 160

**Biologische
P-Elimination**



14 - 20

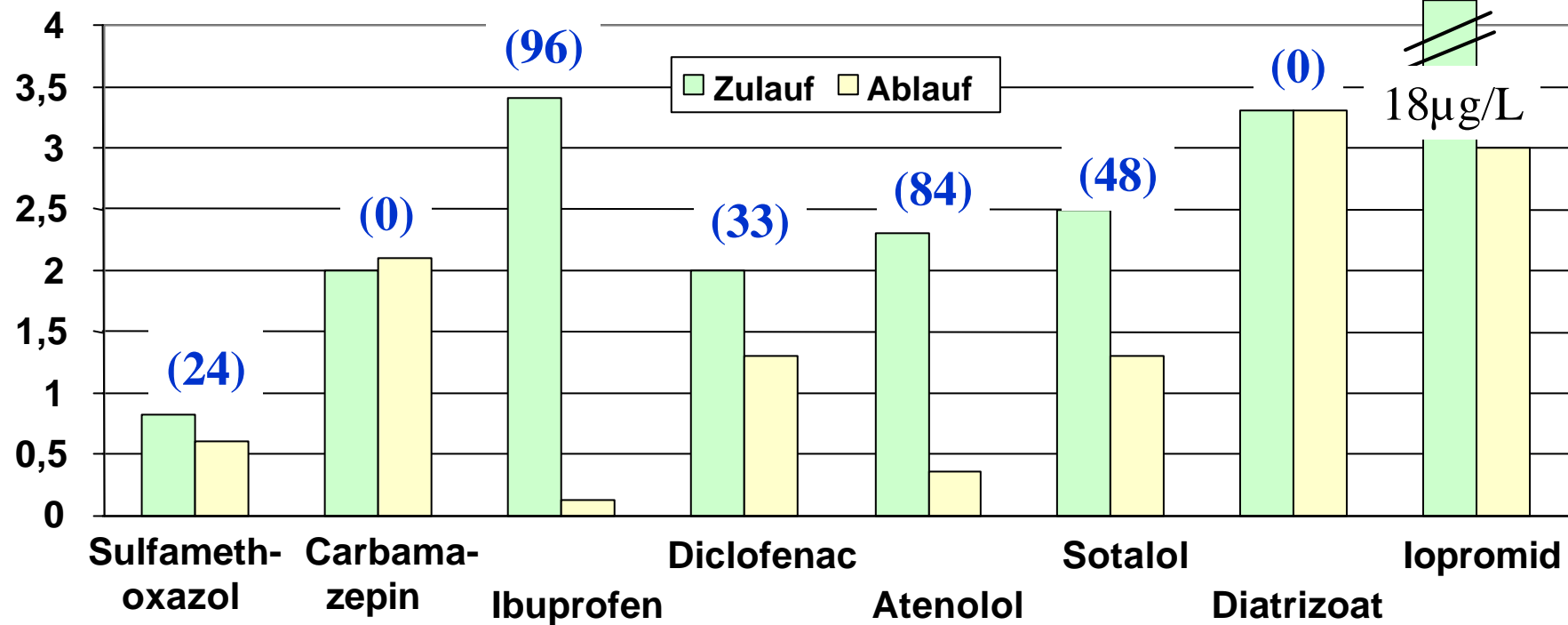
140 - 200

Entfernung in der kommunalen Kläranlage Braunschweig

Konzentration in $\mu\text{g/L}$

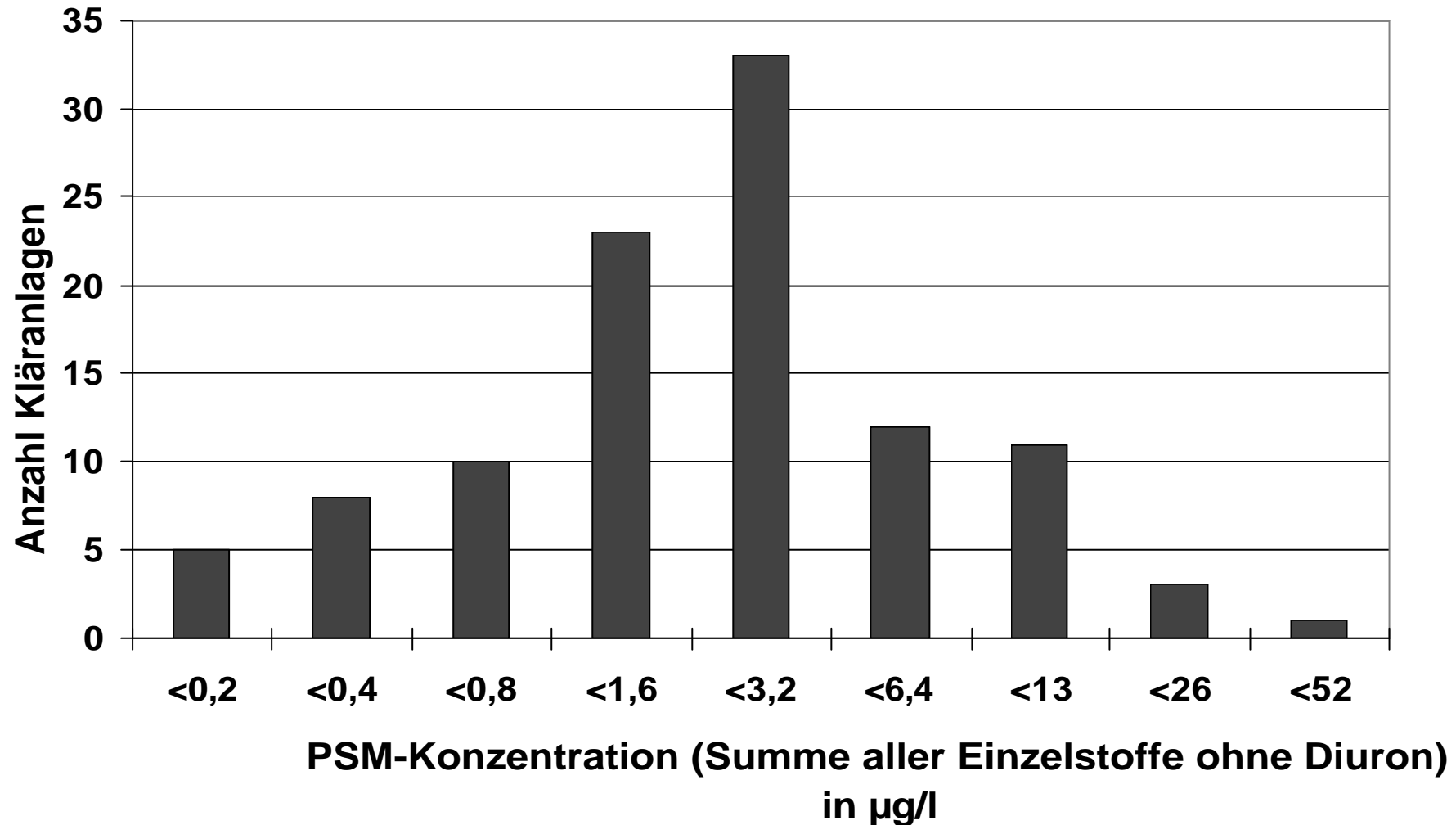
(): Entfernung in %

(83)



Ternes et al., Chemosphere, 2007

Durchschnittliche PSM-Einträge aus 106 hessischen kommunalen Kläranlagen (April/Mai 1999)



Von Peter Seel, HLUG, Wiesbaden

Prozesse, die Spurenstoffe in der Kläranlage eliminieren

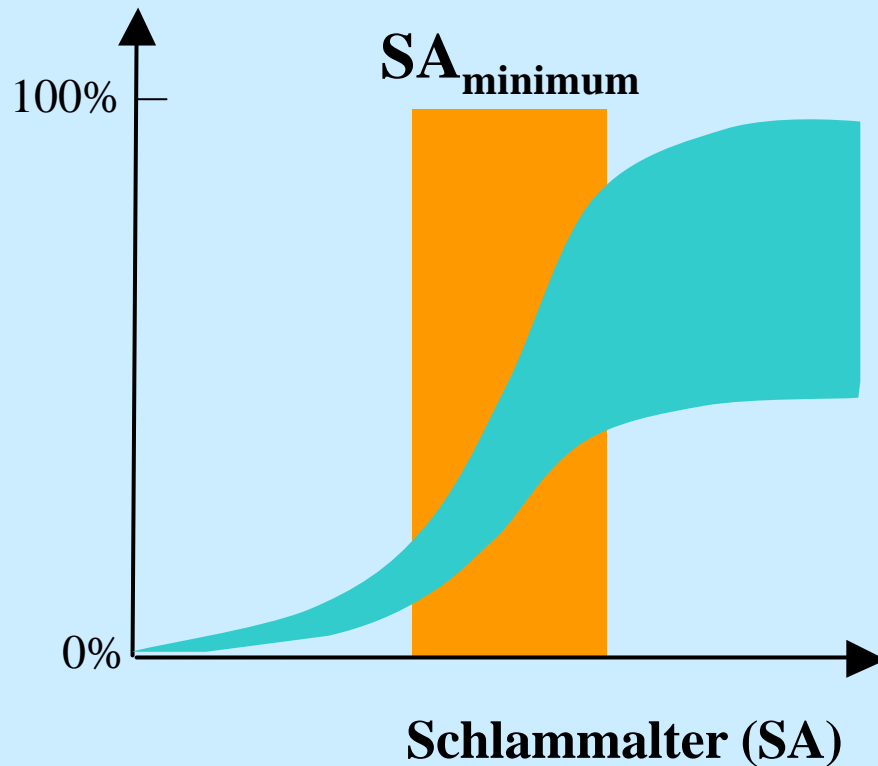
- ↖ Ausstrippen mit der Prozessluft in der Biologie
- ↖ Sorption an partikuläre Stoffe
- ↖ Biologischer Abbau (Mineralisation, Transformation)

Geringere Verdünnung = bessere Elimination

? Verhindern des Oberflächenwassereintrages in die Kanalisation!!!!

Biologischer Abbau in Kläranlagen

Transformation



abbaubar bei 15°C und SA_{min}

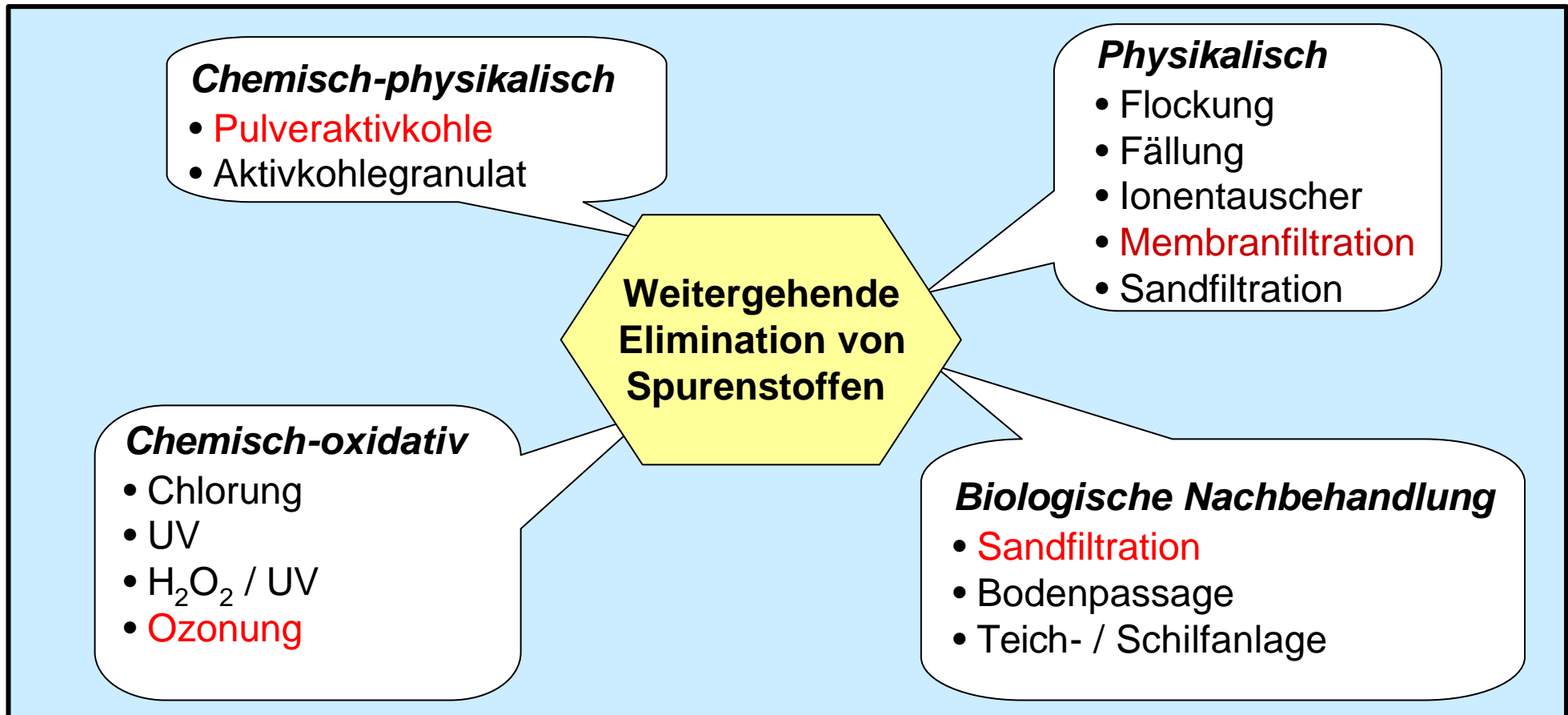
2 - 5 d Bezafibrat
 Ibuprofen

5 - 15 d Ethinylestradiol
 Iopromid
 Roxithromycin

nicht abbaubar bei

$SA < 20d$ Carbamazepin
 Diatrizoat

Weitergehende Maßnahmen in/vor der Kläranlage



Ozonung des KA-Ablaufes



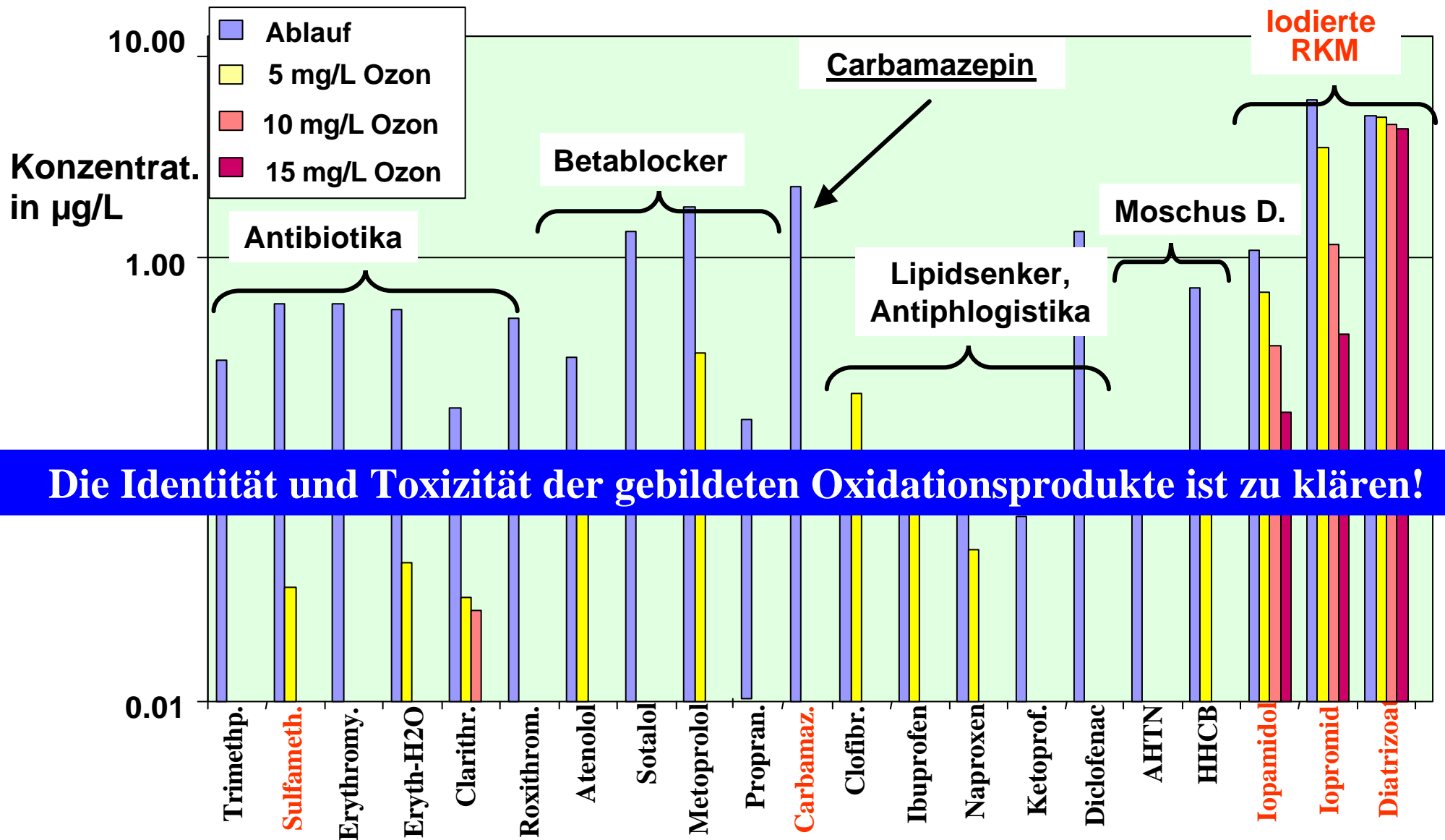
Zugabe von Ozon

**2 m³/h KA-Ablauf
(DOC: 23 mg/L),
Kontaktzeit: 9 min**



WEDECO

Ozonung eines kommunalen Kläranlagenablaufes



Die Identität und Toxizität der gebildeten Oxidationsprodukte ist zu klären!

Anzahl antibiotika-resistenter Enterokokken

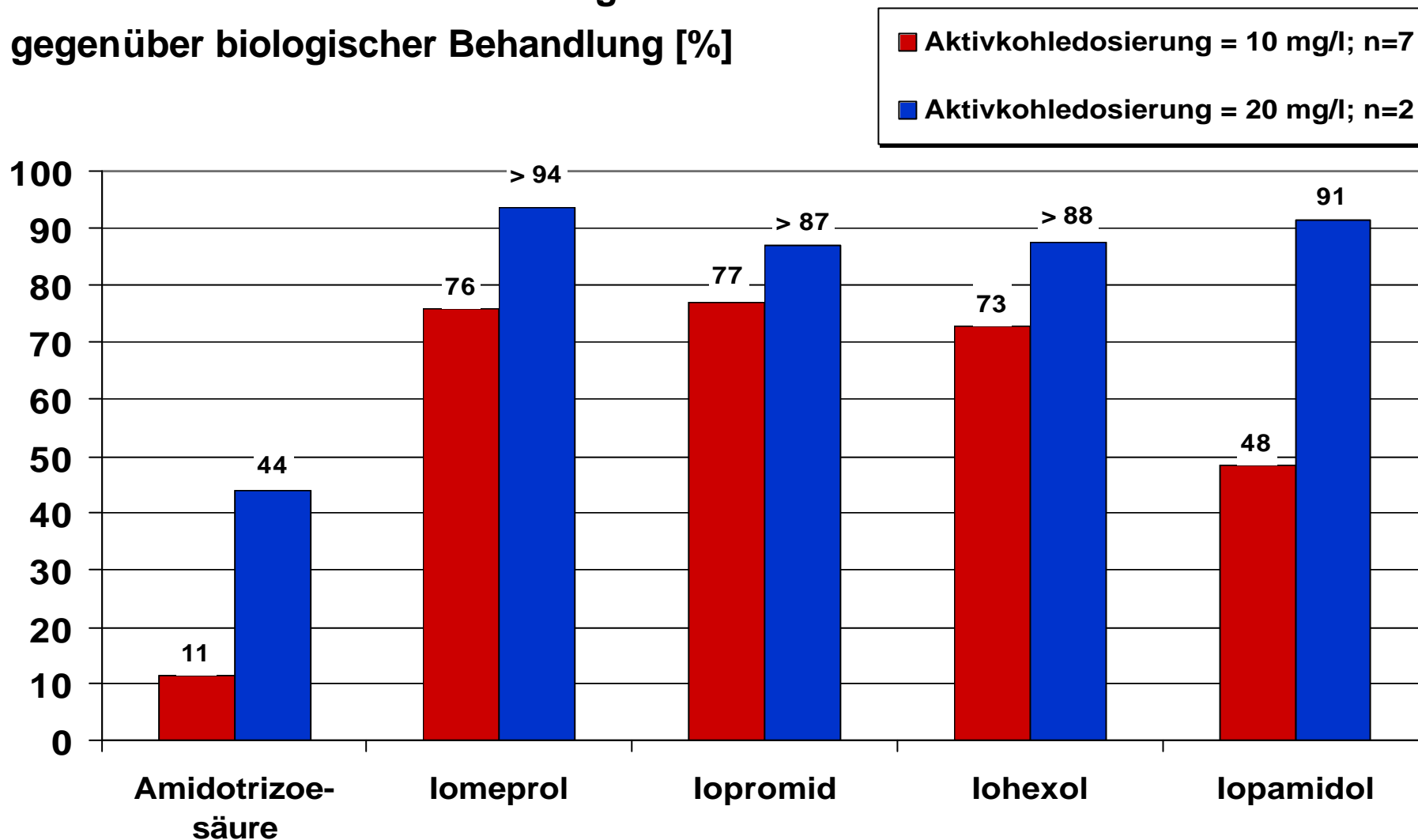
Probenahmestelle	Anzahl Resistenzen pro Kolonie					Br ⁻ µg/L	BrO ₃ ⁻ µg/L
	5	6	7	8	9		
„Urbaner“ Zulauf	+	+	-	-	-		
„Ländlicher“ Zulauf	-	-	+	+	-		
Ablauf KA	+	+	+	-	-	850	< 15
Ozon (8 g/m ³)	-	-	-	-	-	850	< 15
Ozon (15 g/m ³)	-	-	-	-	-	780	25

Resistenzen 7,8: Amoxicillin, Clavulansäure, Ciprofloxacin, Erythromycin, Imipenem, Tertacyclin, Sulfamethoxazole/Trimetoprim, Gentamycin (8)

Keine Resistenzen gefunden: Vancomycin, Linezolide, Synercide

University Mainz,
Kohnen

Prozentuale Entnahme von Röntgenkontrastmitteln gegenüber biologischer Behandlung [%]



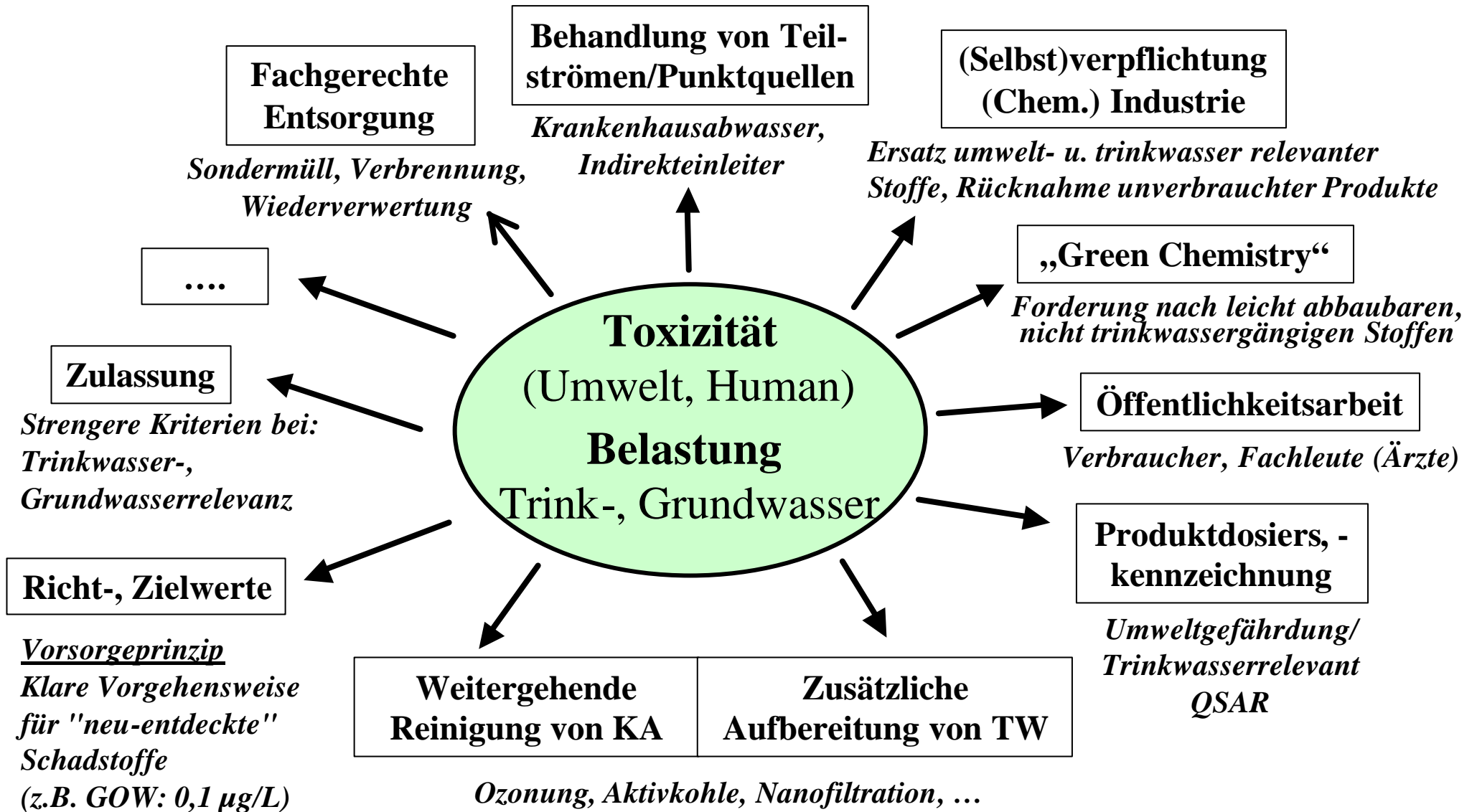
Quelle: Prof. Kapp, Hochschule Biberach • ZV Klärwerk Steinhäule, Ulm


Optionen für die weitergehende Abwasserreinigung

	Energie kWh·m ⁻³	Kosten €m ⁻³	Nebenprodukte
Pilotierung			
Ozonung	0.1 – 0.2	0.03 – 0.10	Toxikologie unbekannt
Literatur oder Laborexper.			
Umkehrosmose 50 bar	2 – 4	0.2 – 0.3	15% - 30% Konzentrat
Nanofiltration 5 – 30 bar	0.5 – 3	0.1 – 0.25	Konzentrat Menge?
Aktivkohle	<< 0.05	0.1 – 0.2	Keine

**Akzeptable Kosten: < 75 €/Person/Jahr
(Abwasseranfall ca. 100 m³/Person/Jahr)**

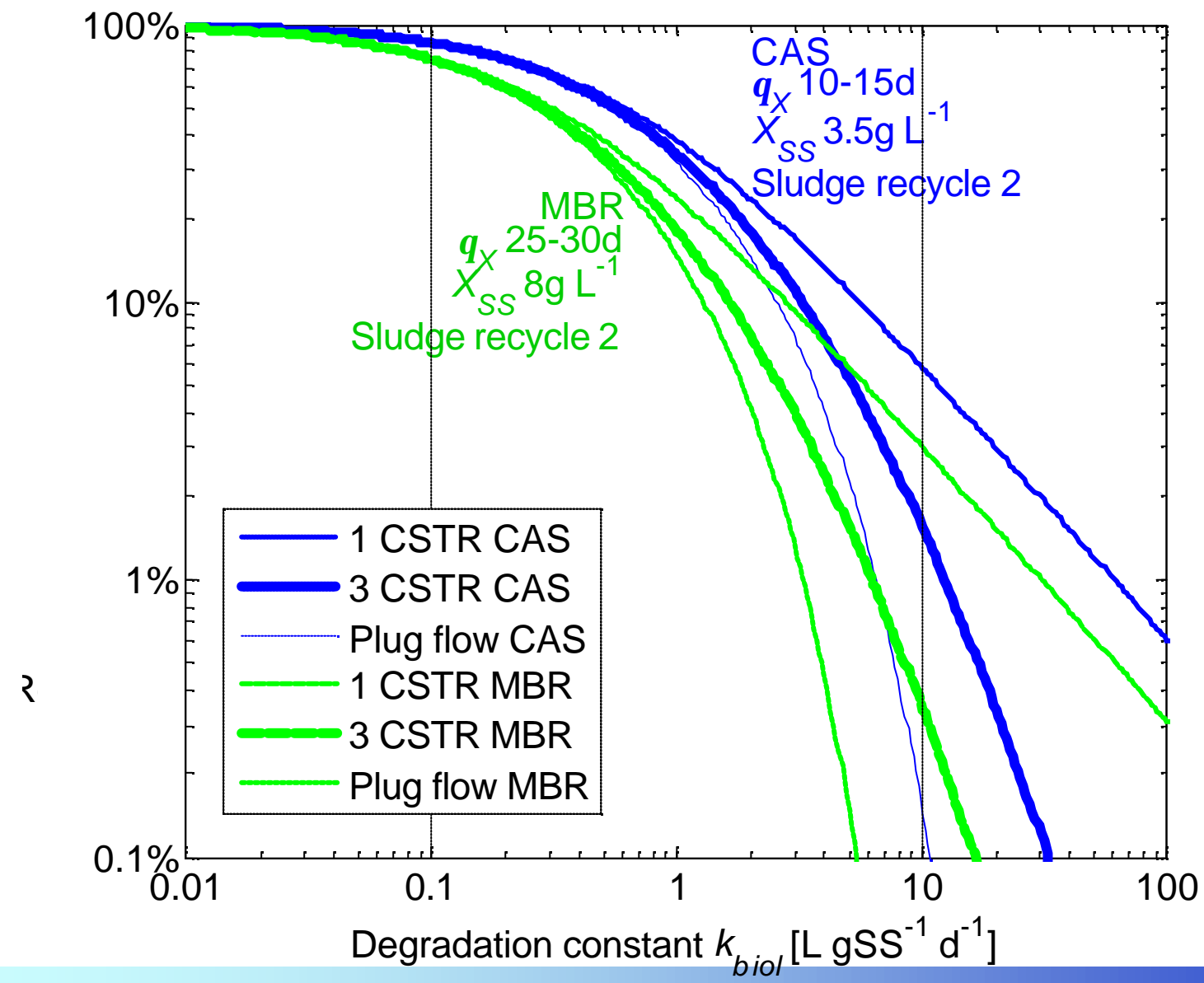
Handlungsoptionen





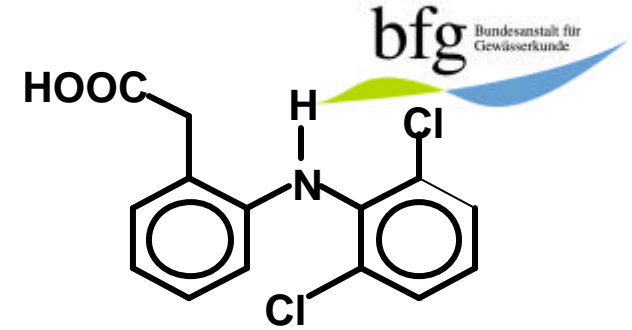
Danke für ihre Aufmerksamkeit
Ihre Meinung ist uns wichtig!

Erwartete Spurenstoffelimination für Nährstoffeliminationsanlagen



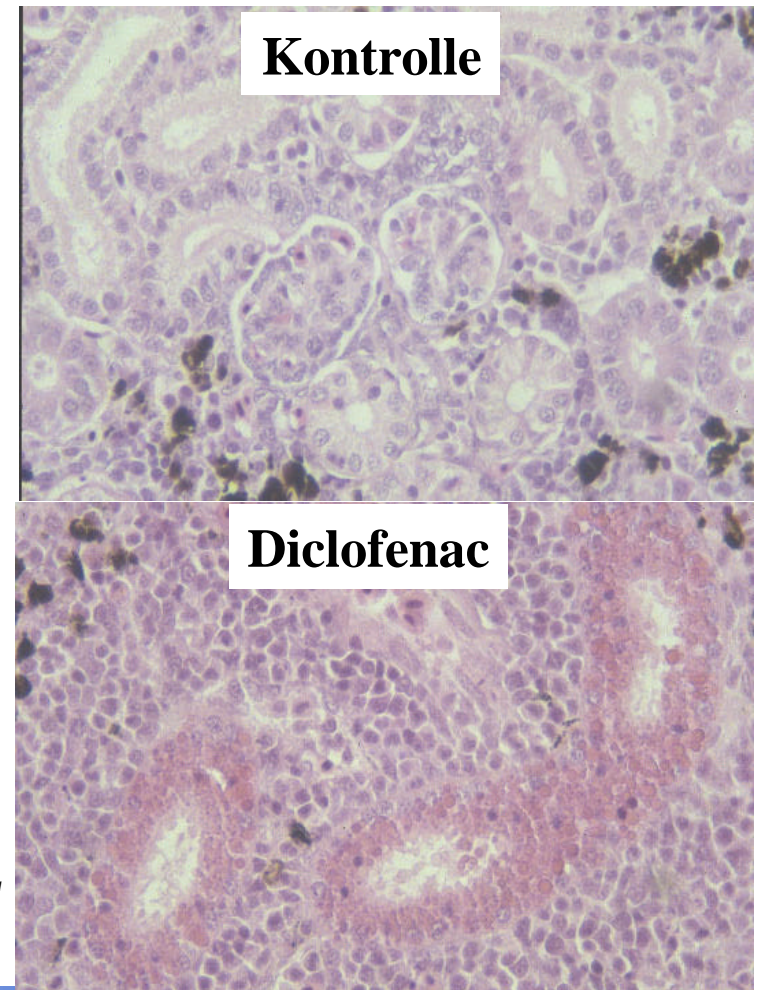
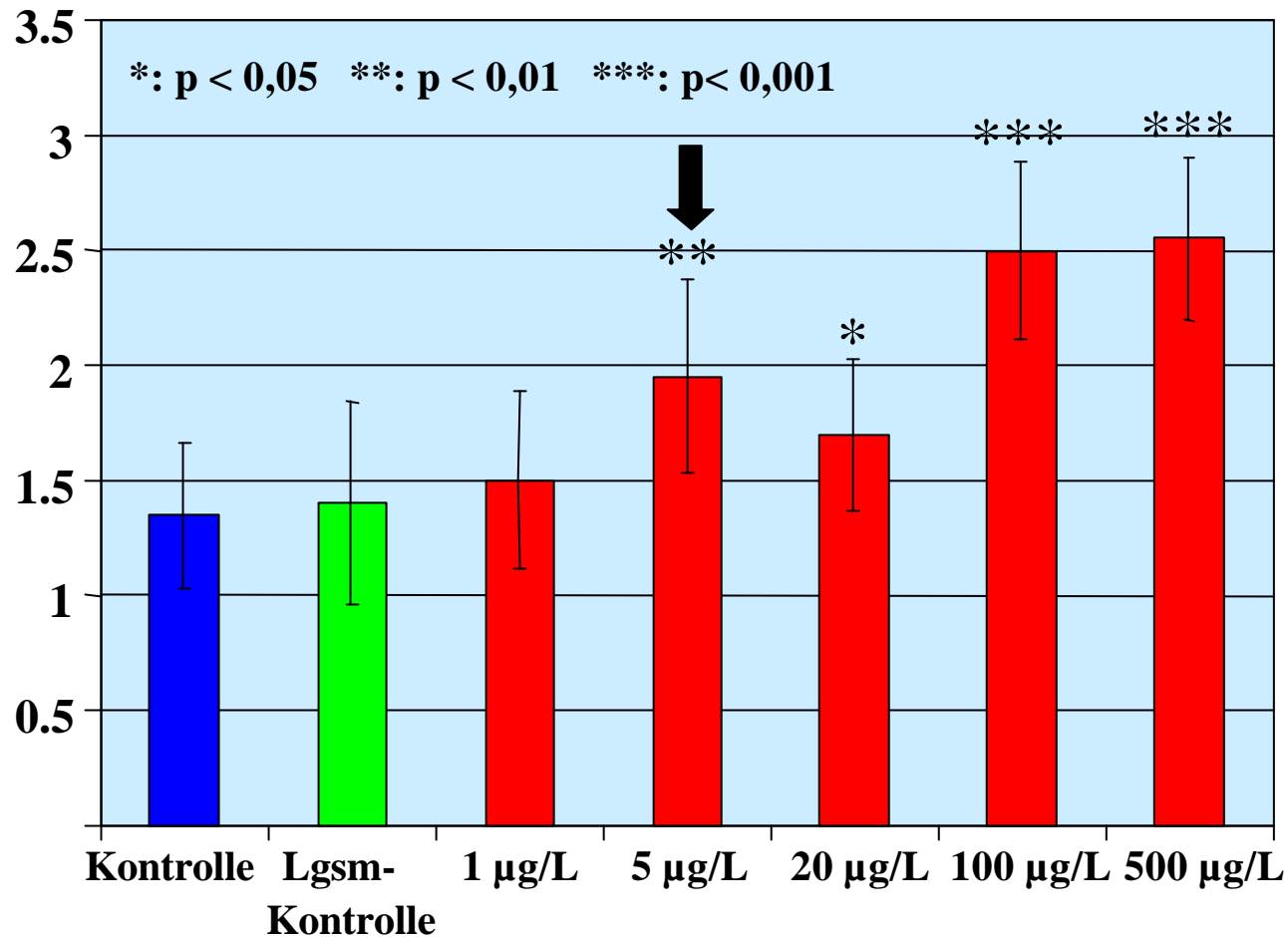
Exposition der Regenbogenforelle mit Diclofenac

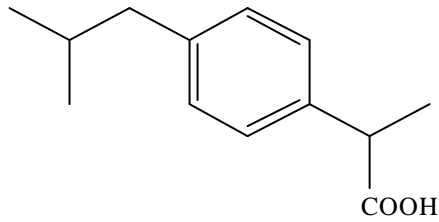
Histopathologische Veränderungen der Niere



(Schwaiger et al., Aquatic Toxicol., 2004)

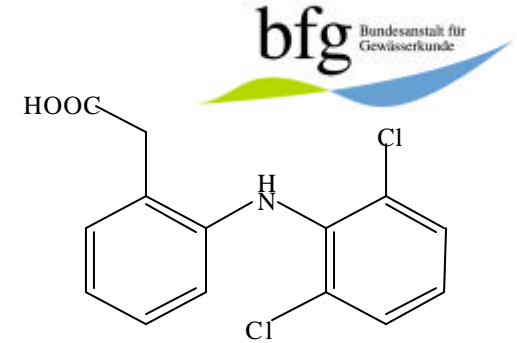
MAV





Verhalten in CAS/MBR/Biof Antiphlogistika

Joss et al., Water Res., 2005

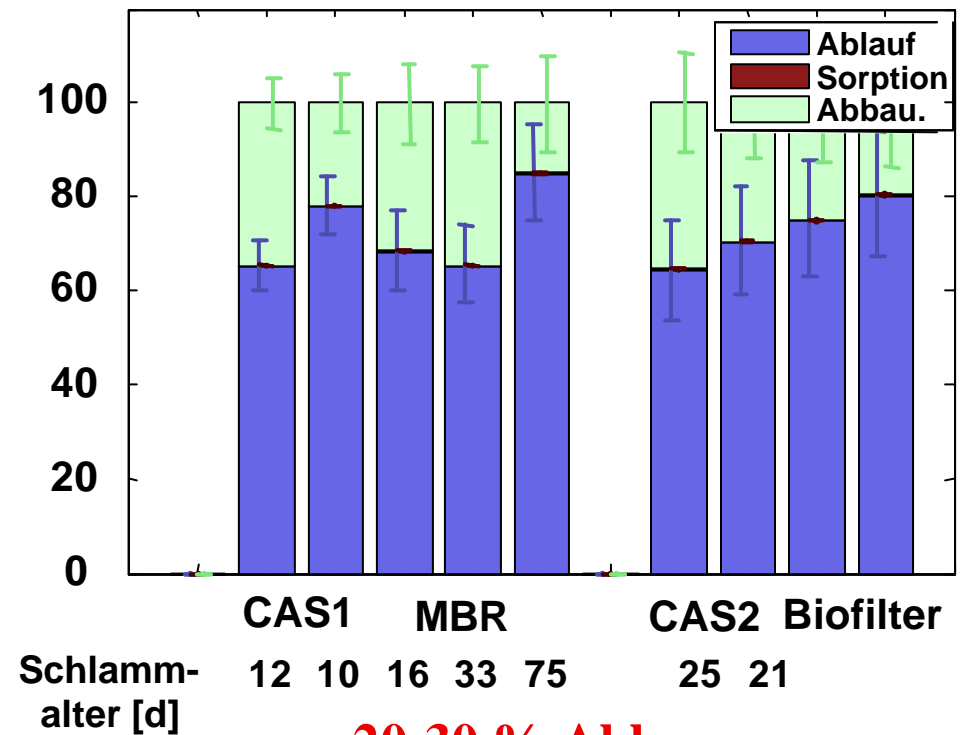
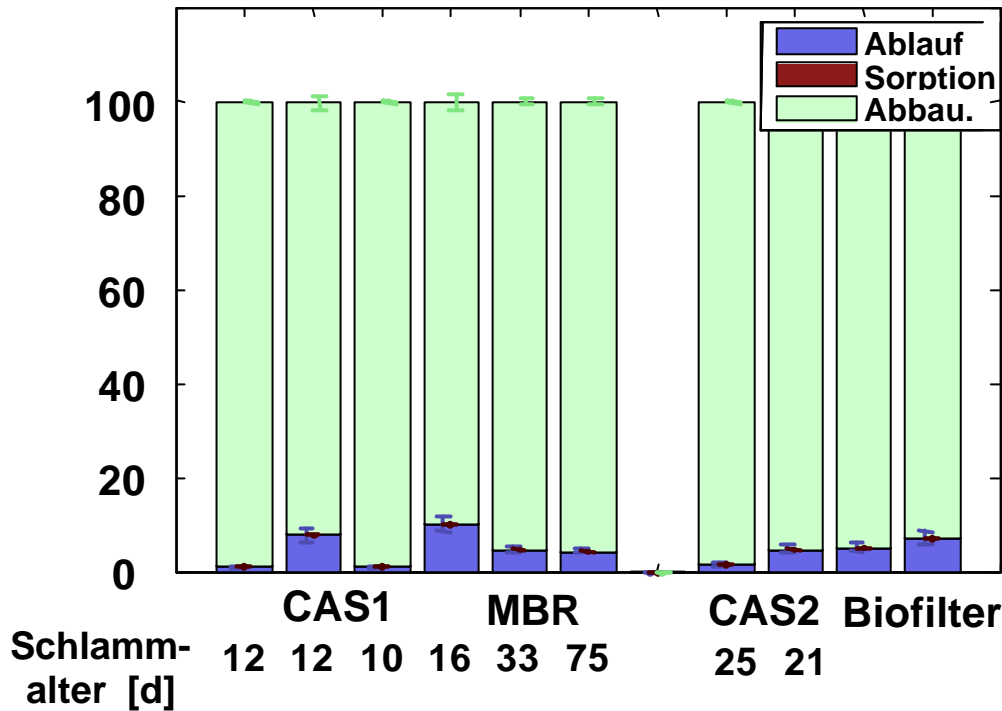


Ibuprofen k_{biol} 15 – 30 L gSS⁻¹ d⁻¹

Diclofenac k_{biol} <0.1 L gSS⁻¹ d⁻¹

Anteil in %

Anteil in %



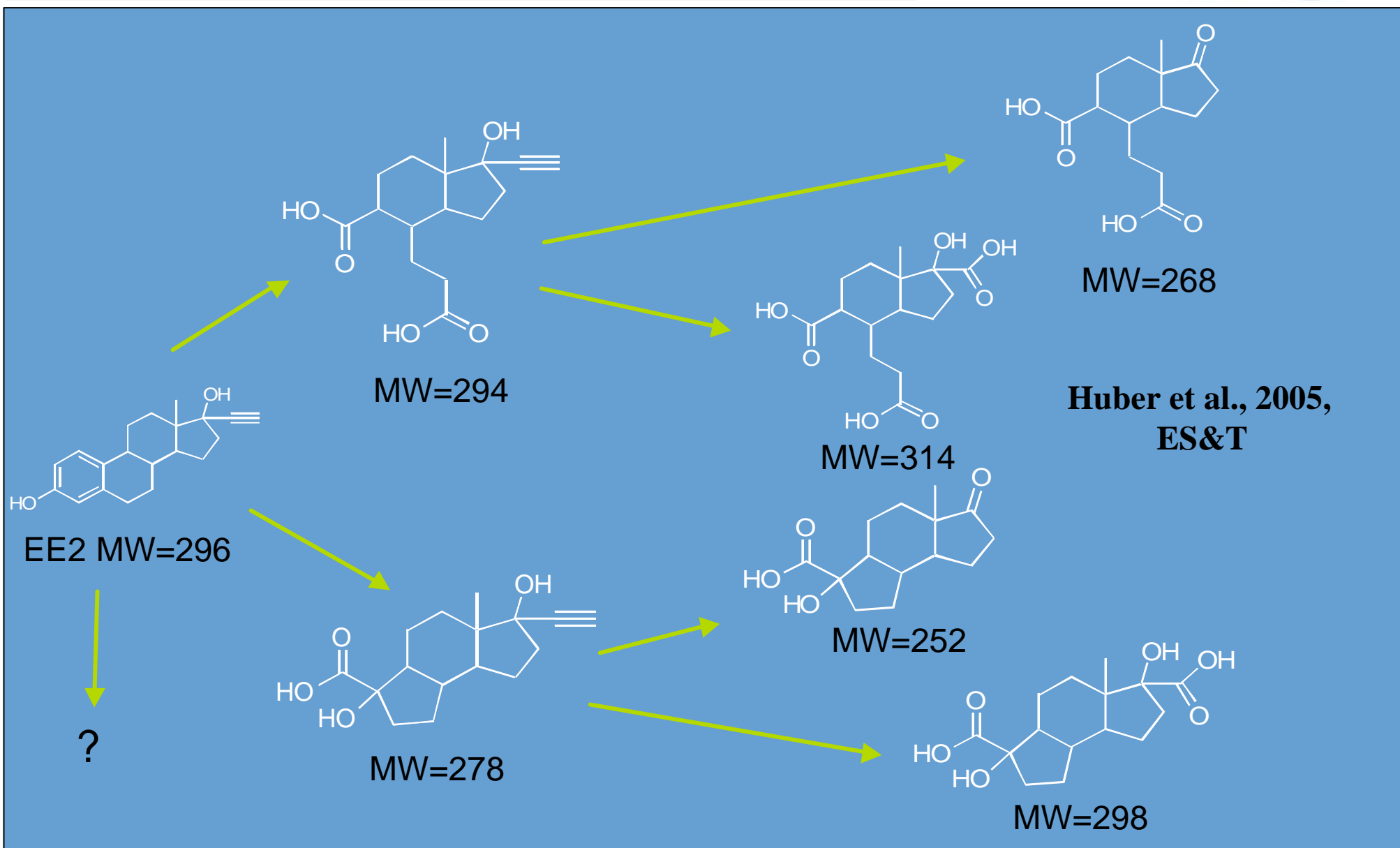
> 90% Abbau

Sorption: vernachlässigbar

20-30 % Abbau

Sorption: vernachlässigbar

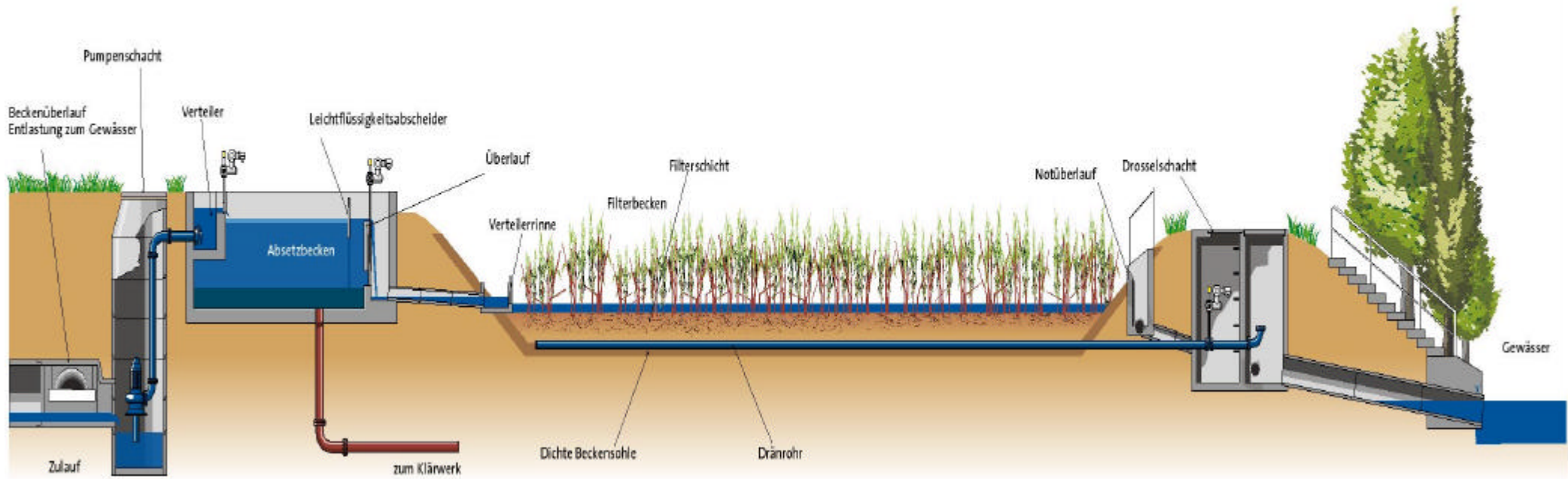
Ozonung: Oxidationsprodukte von EE2



Regenwasserbehandlung mit Retentionsbodenfilter

Geringere Verdünnung des Abwassers mit Regenwasser:

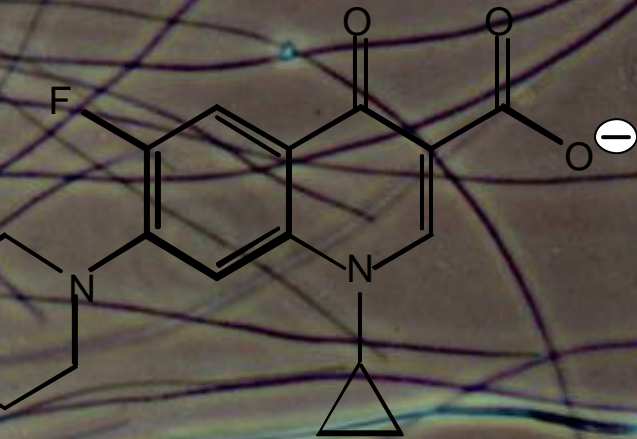
- Weniger Mischwasserüberlauf (unbehandelt)
- Besseren Abbau in der KA (Modellergebnis)



Sorption von Spurenstoffen an den Klärschlamm

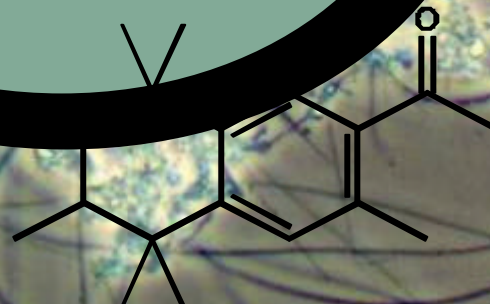
Negativ geladene Oberfläche

Bakterium



Adsorption einer positiv geladenen Verbindung an die Oberfläche (z.B. Ciprofloxacin) oder **Aufnahme in die Zelle**

Absorption einer hydrophoben Verbindung (z.B. Tonalide) in die lipophile Membran



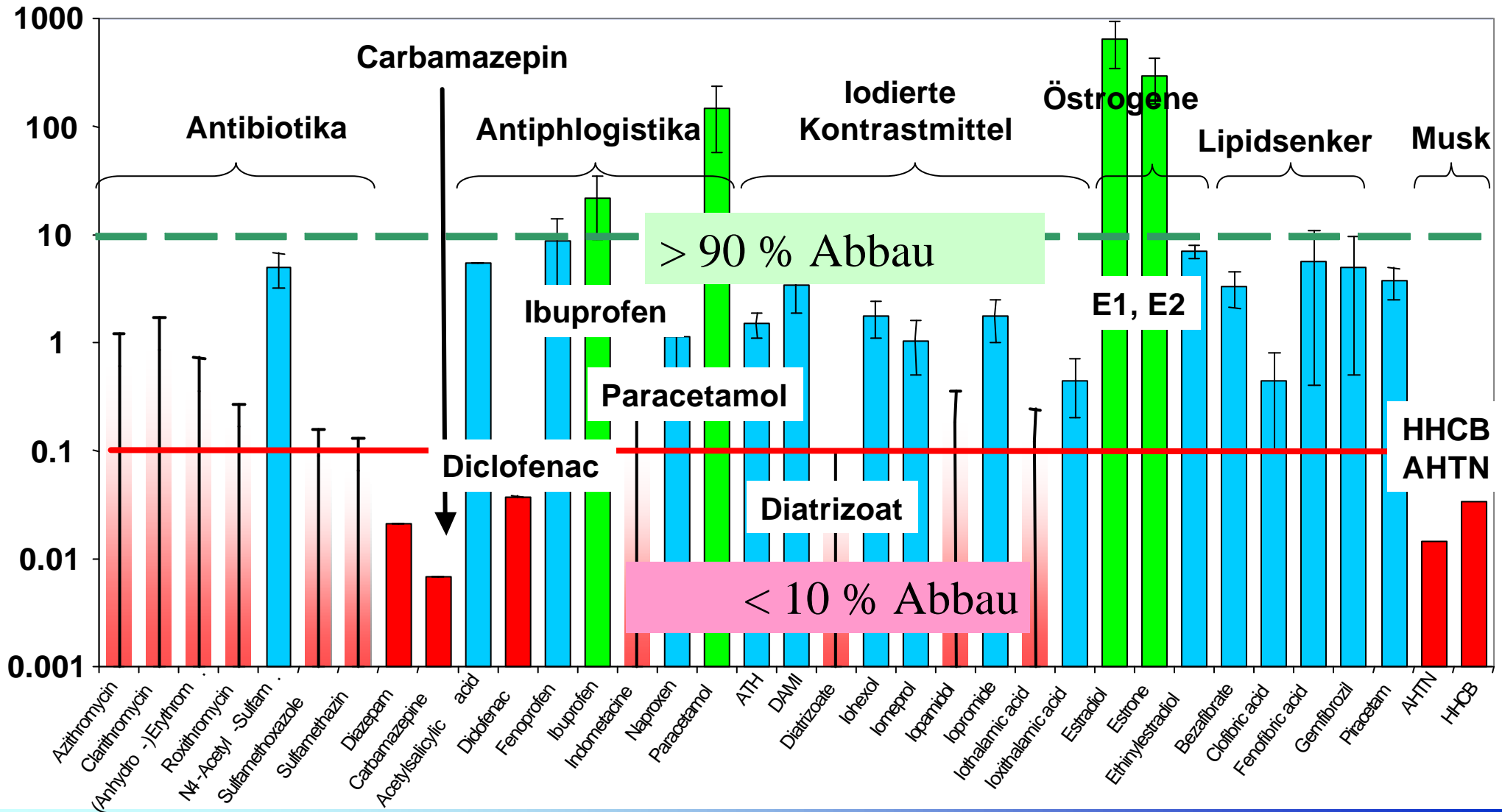
AHTN

Ternes et al., ES&T 15, 393A-399A, 2004.

photo: Jürg Kappeler

Transformationskonstante k_{biol} - aerobe Batchexperimente -

Transformationskonst. k_{biol} [LgSS⁻¹d⁻¹]



**Neuartige Schadstoffe
(„New emerging compounds“)**

HYDROPHIL

POLARITÄT

LIPOPHIL

Tetraalkylammonium-
Verbindungen

Tenside

Iodierte Säuren

Polyfluorierte
Tenside (PFOA)

Arzneistoffe
Betablocker, Antibiotika,
Röntgenkontrastmittel,
Analgetika, Antiepileptika,
Antiparasitika, Barbiturate, Opioide

Antikorrosionsm.
wie Benzotriazole

Phosphorester-
Flammschutzm.

Östrogene

NDMA

MTBE

UV-Filtersubstanzen

Moschusduftstoffe

von Walter Giger

FLÜCHTIGKEIT

LEICHTFLÜCHTIG

SCHWERFLÜCHTIG